

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

Melle : Bouakkaz Fatima Zohra

25 Juillet 2019

Thème

**Elaboration et caractérisation d'un biomatériau à base de
(Chitosane/Hydroxyapatite)**

SOUAG Rafika	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Présidente
SEDDIKI Nesrinne	Maitre de conférences A	FS-UMBB	Promotrice
BOUDISSA Nassima	Maitre Assistants A	FS-UMBB	Examinatrice
GUEMMOUR Hind	Maitre de conférences B	FS-UMBB	Examinatrice

Remerciement

Nous remercions Allah le Tout Puissant de nous avoir donné la force, la patience et la volonté pour effectuer ce travail.

Les travaux qui ont fait l'objet de cette étude ont été effectués au Laboratoire de chimie à la faculté des sciences, Université M`hamed Bouguera.

*Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde et sincère gratitude à Mme **N. SEDDIKI** pour m'avoir encadré et pour toutes les Connaissances scientifiques et les conseils qu'elle m'a apportés. Qu'il trouve ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour l'aide permanente qu'elle m'a apportée.*

*Je remercie vivement Mr **D. ALLIOUCHE** et Mr. **M. TRARI** pour m'avoir permis d'effectuer certaines analyses au sien de son laboratoire et pour ses précieux conseils.*

*Mes vifs remerciements à Mme **R. SOUAGUE** pour avoir accepté de présider le jury, ainsi que Mme **H. GUEMMEUR** et Mme **N. BOUDISSA** pour avoir accepté d'examiner et de juger ce travail.*

Sans oublier, tous les membres du Laboratoire de la faculté des sciences (étudiants, enseignants, chercheurs), qui n'ont pas hésité à me prêter main. Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans l'aide de nombreuses personnes ingénieurs et techniciens du laboratoire.

LISTE DES ABREVIATIONS

Dans ce manuscrit nous avons utilisé les abréviations suivantes:

ASTM	American Society for Testing Materials
ATR	Réflectance totale atténuée
CH	Chitine
CS	Chitosane
DRX	Diffracton des rayons X
HAP	Hydroxyapatite
FTIR	Fourier Transform InfraRed / infrarouge à transformée de Fourier IRTF

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 Aperçu historique d'apparition des biomatériaux	4
Figure I-2 Différentes étapes d'élaboration des céramiques	7
Figure I-3 structure de chitine chitosane et cellulose.....	8
Figure II-1 Sources de chitine dans la nature.	9
Figure II-2 Structure chimique de la chitine	10
Figure II-3 le procédés de fabrication de chitine.....	11
Figure II-4 Schéma simplifié des trois formes cristallines de la chitine.....	12
Figure II-5 Structure du Chitosane.....	13
Figure II-6 la maille élémentaire d'hydroxyapatite.....	16
Figure III-1 Image de l'appareil ATR.....	22
Figure III-2 Image d'un diffractomètre (DRX) Bruker D8 Advance.....	23
Figure III-3 <i>photo des crevettes utilisées</i>	24
Figure III-4 photo de procédé de déminéralisation.....	24
Figure III-5 : photo de la poudre de chitine.....	25
Figure III-6 Os bovins (a), (b) après calcination et (c) poudre d'Hydroxyapatite.....	28
Figure III-7 préparation des composites	29
Figure IV-1 spectre de la chitine	30
Figure IV-2 spectre hydroxyapatite calcine à des différentes températures	32
Figure IV-3 spectre de composite.....	34
Figure IV-4 spectre ATR de composite HAP/CS.....	34
Figure IV-5 diffractogramm DRX hydroxyapatite	35
Figure IV-6 diffractogramme DRX composite.....	36

LISTE DE TABLEAUX

Tableau II-1	Pourcentage de chitine dans les êtres vivants marins.....	10
Tableau II-2	Différentes applications chitosane	14
Tableau II-3	la famille du phosphate de calcium.....	15
Tableau I-4	Applications d'Hydroxyapatite	18
Tableau III-1	Différents types d'HAP à différentes températures de calcination.....	27
Tableau IV-1	Les bande caractéristique de HAP.....	33

Table des Matières

Introduction générale	1
-----------------------------	---

CHAPITRE I: LES BIOMATERIAUX

I- les Biomatériaux.....	3
I.1. Biocompatibilité	4
I.2. Bioactivité.....	4
II. CLASSIFICATION DES BIOMATERIAUX.....	4
II.1 Les métaux et les alliages.....	4
II.2 Les polymères.....	5
II.3 Les céramiques.....	5
II.4 Matériaux d'origine naturelle.....	7
II.4.1 les biopolymères.....	7

CHAPITRE 2: LES COMPOSITES

I- introduction.....	9
II- la chitine.....	9
II.1 Préparation de chitine.....	10
II.1.1 Déminéralisation.....	11
II.1.2 Déprotéinisation.....	11
II.1.3 Blanchiment.....	11
II.2 Propriétés physico-chimique de la chitine	12
II.2.1.La masse moléculaire.....	12
II.2.2.Degré d'acétylation.....	12
II.2.3. La cristallinité.....	12
III. LE CHITOSANE.....	13
III.1 Préparation et caractérisation de chitosane.....	13

III.2 Les applications de chitosane.....	14
IV. LES PHOSPHATES DE CALICIUM.....	15
IV. Hydroxyapatite.....	15
IV.2. Les propriétés d'Hydroxyapatite.....	16
IV.3 Caractérisation du phosphate de calcium.....	16
IV.4 Méthode d'élaboration.....	17
IV.4.1. Par voie naturelle.....	18
IV.4.2. Par voie synthétique.....	17
IV.5. Applications de l'Hydroxyapatite.....	18
v. composite hydroxyapatite-chitosane.....	18
VI. 1 Préparation de composite Hydroxyapatite-Chitosane.....	19
VI.2. Etude des interactions organique/inorganique.....	19
VI.3. Application.....	19
VI.3.1. Application Biomédicale.....	19
VI.3.2 Application environnementale.....	20

CHAPITRE 3 : MATERIELS ET METHODES

I- introduction.....	21
II-méthode de caractérisation.....	21
II.1. Spectroscopie infrarouge.....	21
II.2. Diffraction des rayons X.....	22
III. METHODES EXPERIMENTALES.....	23
III.1. Extraction et désacétylation de la chitine.....	23
III.1.1. Extraction de la chitine.....	23
III.1.2. De la chitine au chitosane.....	25
III.2. Extraction d'Hydroxyapatite naturelle.....	26

II.2.1. Préparation des os.....	26
III.2.2.Extraction d'Hydroxyapatite.....	27
III.3. Préparation des composites (chitosane/ Hydroxyapatite).....	28

CHAPITRE 2 RESULTATS ET DISCUSSION

I. Spectroscopie infra rouge en mode ATR.....	30
I.1.Analyse de la chitine et du chitosane.....	30
I.2Caractérisation des composites (Chitosane/Hydroxyapatite).....	33
I.2.Caractérisation d'Hydroxyapatite	35
II. diffraction des rayons x.....	35
II.1. Caractérisation d'Hydroxyapatite.....	35
II.2 Caractérisation des composite.....	36
Conclusion générale	38
Référence.....	40

Introduction Générale

Introduction générale

Depuis une centaine d'année, de nombreuses études ont été réalisées sur les biomatériaux et de nombreux brevets ont été déposés vu les propriétés importantes de ces derniers et surtout la biocompatibilité, la biodégradabilité et la bio résorbable, ces propriétés rends ces matériaux utilisable dans plusieurs champs d'applications industrielles : médicale, biomédicale, pharmacie, agroalimentaire, en passant par l'environnement, l'agriculture, le textile, la papeterie et les cosmétiques.

Actuellement la science cherche à développer des matériaux de bonne propriétés mécanique et d'une grande stabilité thermique à partir des ressources naturelles renouvelables et sa grâce à leur disponibilité et biocompatibilité. La cellulose et la chitine sont les polymères naturels les plus abondants sur la terre d'où la notion des biomatériaux.

La chitine est un polymères naturels se trouve dans les carapaces des crustacés, la découverte de la chitine et de son dérivé désacétylé le chitosane, date du 18ème siècle, mais ce n'est que dans les années 1970 que ces polymères ont suscité un réel intérêt étant donné ses diverses propriétés et applications, de nombreuses études sont consacrés pour le chitosane.

Les os aussi c'est une matière première très abondante dans la nature qui est constituée principalement de 70% de la phase minérale qui l' Hydroxyapatite et 30 % de l'eau est matière organique la collagène. Grâce aux fonctions réactives du chitosane et de l'Hydroxyapatite plusieurs travaux ont été proposés pour l'élaboration des composites (chitosane/Hydroxyapatite).

Dans ce présent travail, nous nous sommes intéressées à l'élaboration des composites (chitosane/Hydroxyapatite) à différents concentrations, en passant d'abord par l'extraction d'Hydroxyapatite des os bovins et la chitine des carapaces des crevettes.

La première partie sera consacré à une étude bibliographique permettant de mieux appréhender, de façon générale les concepts théoriques de ce travail. La deuxième partie comporte la partie expérimentale, notre démarche a été effectuée comme suit :

- Le premier chapitre rassemble les données essentielles sur les biomatériaux et leur classification.

INTRODUCTION GENERALE

- Le deuxième chapitre est consacré au rappel détaillé sur la structure d'Hydroxyapatite, la chitine et le chitosane, les différentes méthodes de synthèse des composites ainsi leur applications.
- Le chapitre III : présente les différentes méthodes d'extractions d'Hydroxyapatite et du chitosane, la synthèse des composites et les méthodes de caractérisations.
- Le chapitre IV nous exposons les résultats expérimentaux et les discussions sur ces résultats

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et les perspectives.

Chapitre I

Les Biomateriaux

I-LES BIOMATERIAUX

De façon générale, les biomatériaux ne se définissent pas par leur nature mais par l'usage auquel on les destine. Il est difficile de leur donner une définition totalement satisfaisante de par leur grande variété d'application. Néanmoins, la Conférence du Consensus, réunie à Chester à l'initiative de la Société Européenne des Biomateriaux en mars 1986, a proposé de définir un biomatériau comme « un matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques » [1], la biocompatibilité, la bioactivité et la biorésorbable c'est les propriétés recherchées dans un biomatériau.

Historiquement les premiers biomatériaux sont apparus au XVIème siècle. Il s'agissait de cuir bouilli, de bois, de métaux ou encore d'or ou de platine. Ensuite, au cours du XIXème siècle, les premières greffes naturelles sont tentées afin d'éviter une éventuelle amputation des membres. L'arrivée du pétrole permet le développement des polymères au début du XXème siècle. Puis avec le développement des techniques d'élaboration de matériaux, les alliages et les céramiques entre autre apparaissent ces dernières années. La figure I-1 ci-dessous montre l'apparition de quelques biomatériaux au cours du temps.

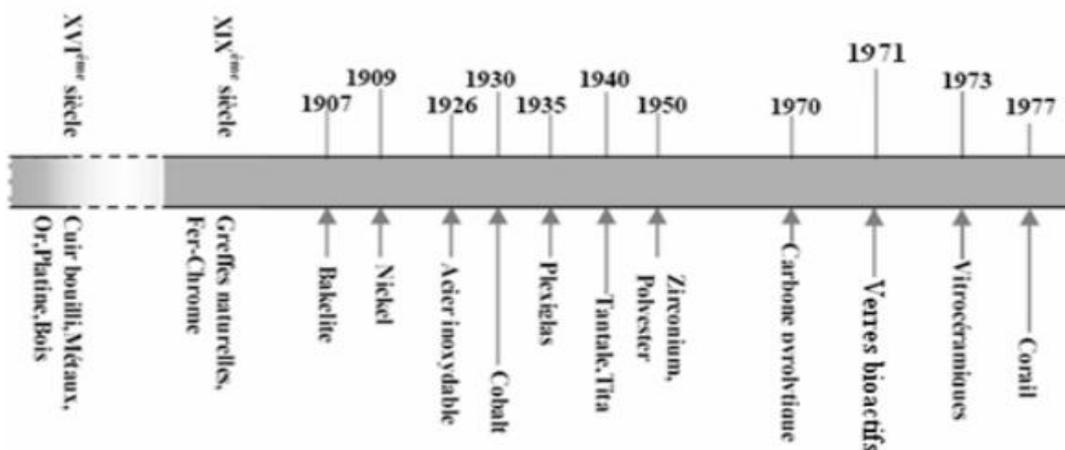


Figure I.1: Aperçu historique d'apparition des biomatériaux

I.1. Biocompatibilité

La notion de biocompatibilité est importante dans un biomatériau. C'est une propriété permet aux matériaux d'intégrer dans le corps humain sans réaction secondaire, réaction inflammatoire, ou toxique. [1-2].

I.2. Bioactivité

Représente l'établissement de liaisons chimiques entre l'interface et l'environnement. [1-2]

II-CLASSIFICATION DES BIOMATERIAUX

On trouve différents types des biomatériaux dans la nature (métaux, greffes d'origine biologique, céramique,...), leurs applications biomédicales (prothèses, revêtements prothétiques, comblement de défauts osseux,...).

Les propriétés des biomatériaux sont très diverse (stabilité à long terme de l'implant, dégradation contrôlée,...) [3]. Il existe donc une grande diversité de biomatériaux que l'on peut classer en quatre grandes catégories suivant leur nature [4], biomatériaux métalliques (alliages métalliques, métaux purs; les biomatériaux polymères ; biomatériaux céramiques (Céramiques bioinertes (oxydes, carbures, carbone,...), céramiques bioactives (hydroxyapatite, verres bioactifs, sels de calcium, vitrocéramiques...) ; biomatériaux naturels (d'origine animale (chitine, chitosane, la laine,...),d'origine végétale (cellulose,...)).

II.1 Les métaux et les alliages

Un métal est un matériau extrait d'un minerai. C'est une substance généralement brillante, qui conduit bien l'électricité et la chaleur, On les extrait dans les mines, à partir de minerais retrouvés dans la croûte terrestre [4].exemple le fer, cuivre et aluminium titane.

Un alliage est un mélange homogène de deux ou plusieurs métaux dans le but d'obtenir des propriétés mécaniques précises. Les métaux sont rarement utilisés à l'état pur. Il permet de combiner les propriétés des différents métaux qui sont mélangés. On peut donc créer des matériaux qui possèdent exactement les propriétés adaptées à des besoins très précis. On peut, par exemple, augmenter la dureté d'un métal et ainsi accroître sa résistance à l'usure tout en conservant une bonne malléabilité. Par exemple les aciers non oxydables les alliages de titane ... [4,5].

II.2 Les polymères

Les polymères sont des matériaux organiques constitués de la répétition de monomères, La polymérisation s'effectue suivant deux procédés principaux, addition ou condensation, à la base de la structure tridimensionnelle de la macromolécule, ses propriétés physicochimiques et mécaniques. Le poids moléculaire et le degré de ramification de la molécule régissent la mobilité et l'arrangement spatial des chaînes entre elles [6]. Voici quelque exemple des polymères biocompatible [7].

- les acides polyglycoliques (PGA)
- les acides polylactiques (PLA)
- les polycaprolactones (PCL)
- les polypropylènes fumarate (PPF)
- les polyhydroxyalkanoates (PHA)
- les polyorthoesters (POE)

II.3 Les céramiques

Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins

On distingue les céramiques bio-inertes et les céramiques bioactives.

II.3.1 les céramiques bio-inertes : qui ne développent pas de lien avec l'environnement, ils sont utilisées comme matériau de frottement comme l'alumine le zircon [8,9].

II.3.2 Les céramiques bioactives : Les céramiques bioactives comme matériau de comblement ou d'accrochage en recouvrement de surface comme les phosphates de calcium et les bioverres [8,10].

II.3.3 Procèdes de fabrication des céramiques : Le terme céramique ne recouvre pas un type de composition chimique, mais un matériau généralement polycristallin et très bien densifié obtenu suivant un mode de mise en œuvre particulier, il est souvent synonyme dans le public d'objets usuels : carrelages, sanitaires, vaisselle... Dans le cas des céramiques techniques

notamment pour l'électronique, biomédicale... la maîtrise de l'élaboration permet d'obtenir des propriétés performantes et utiles pour des applications très diverses [10].

Les différentes étapes d'élaborations des céramiques sont résumées dans l'organigramme suivant :

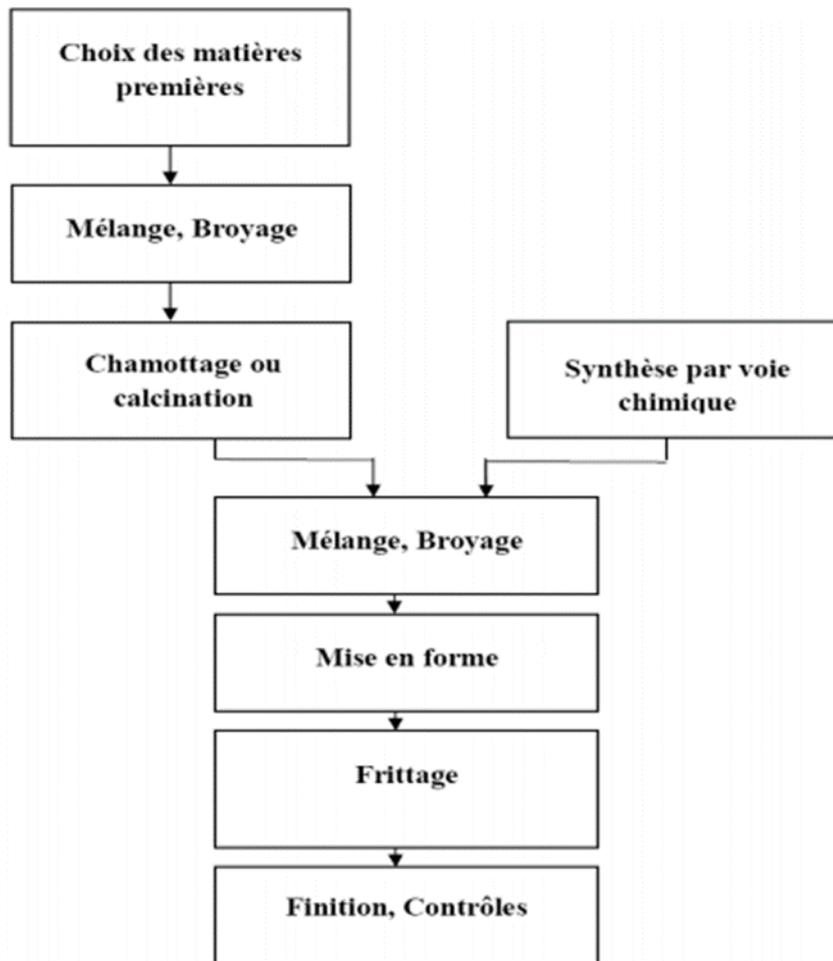


Figure I.2 : Différentes étapes d'élaboration des céramiques [10]

II.4 Matériaux d'origine naturelle

Les chercheurs développent également des biomatériaux à partir de matériaux d'origine naturelle : du corail ou d'autres constituants extraits d'organismes végétaux ou animaux comme la chitine, l'alginate, l'héparine, la cellulose, le collagène ou la fibrine[11], ce sont des biopolymères.

II.4.1. Les biopolymères : Les biopolymères sont des polymères biocompatible et biodégradable issus exclusivement d'organismes vivants animal ou végétal ou de polymères

synthétisés à partir de ressources renouvelables. Parmi les biopolymères les plus importants on cite la cellulose et la chitine [11,12].

- **La cellulose et la chitine :**

Ce sont de polysaccharides les plus abondants sur Terre produits à raison de 1011 tonnes/an. Ces biopolymères ont une structure similaire avec un groupement acétamide à la place du groupement hydroxyle en position C2 sur le cycle glucosidique voir la figure [I-3]. La présence des groupements acétamide lui confère des fonctions biologiques telles que la biodégradabilité et la biocompatibilité, ce qui fait de la chitine un matériau fonctionnel de grande importance [11,12].

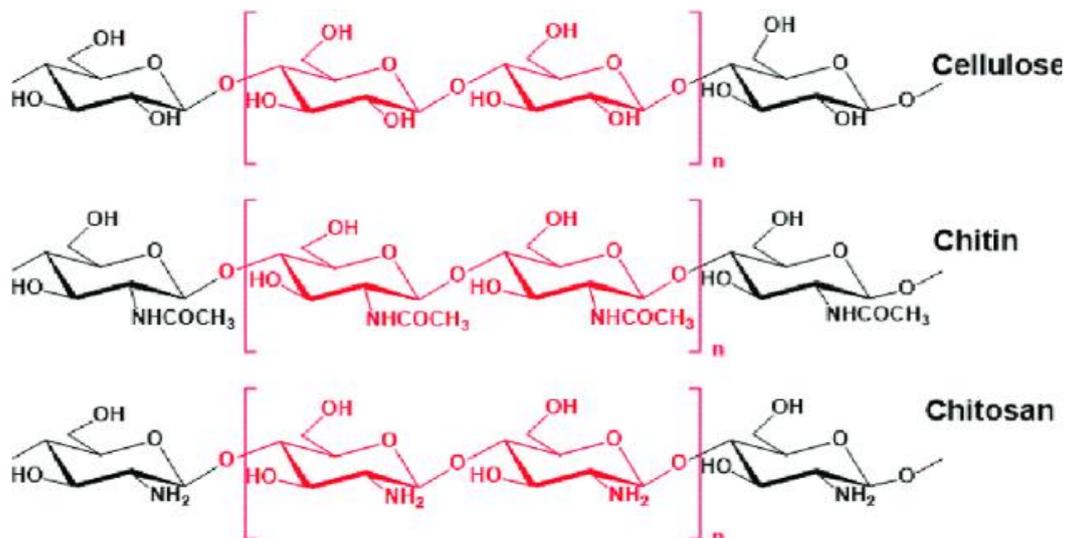


Figure I.3 structure de chitine chitosane et cellulose.

Chapitre II

Les Composites

I- INTRODUCTION

La chitine est un polymère naturellement synthétisé qui constitue le constituant principal structural de l'exosquelette des arthropodes comme les crustacés et les insectes [13]. Ce biopolymère a été découvert en 1811 par le chimiste français Braconnot qui l'a isolé à partir d'un champignon. Il appela cette substance « fungina ». En 1823, en étudiant la cuticule de coléoptères, Odier isolait ce même polymère et le nomma « chitine. Le chitosane a été découvert en 1859 par Rouget, qui, en traitant la chitine avec de la potasse concentrée à température élevée, observa un produit soluble dans une solution aqueuse acide. La production de la chitine a débuté en 1920, mais la structure des biopolymères (chitine et chitosane) n'a été identifiée que 50 ans plus tard à travers la cristallographie et la spectroscopie infrarouge [14]. Les phosphate de calcium sont des céramiques bioactive de formule chimique variable hydrates, hydroxydes ou anhydres ils sont très importants en biologie et en chimie [15].

Pendant ces dernières années les chercheurs ont développés des composites dits biomatériaux hybride ``organique-inorganique``.

II- LA CHITINE

La chitine est le polysaccharide naturel largement répandu dans la nature. Dans le règne animal est présente principalement dans les coquilles de mollusques, dans les cuticules des insectes et dans la carapace des crustacés. Dans le règne végétal, la chitine se trouve dans la paroi de la plupart des champignons et de certaines algues chlorophycées. En plus de son rôle dans le maintien de la rigidité de la cellule, [16,17] Voir la figure II-1, Coquillages des mollusques, exosquelettes d'arthropodes, parois cellulaires des champignons.



Figure II-1 : Sources de chitine dans la nature.

Le tableau suivant représente le pourcentage de chitine dans les êtres vivants marins

Tableau II.1. Pourcentage de chitine dans les êtres vivants marins. [18]

Sources de chitine	Pourcentage de chitine (%)
anatifé (<i>Lepasanatifera</i>)	7
crabe marbré (<i>Grapsusmarmoratus</i>)	10
crabe rouge (<i>Portunuspuber</i>)	10
araignée de mer (<i>Maia squinado</i>)	16
homard (<i>Homarusvulgaris</i>)	17
petite cigale de mer (<i>Scyllarusarctus</i>)	25
langouste (<i>Palinurusvulgaris</i>)	32
écrevisse (<i>Astacusfluviatilis</i>)	36
crevette (<i>Palaemonfabricius</i>)	22
mante de mer (<i>Squillamantis</i>)	24
seiche (<i>Sepiaofficinalis</i>)	20
calamar (<i>Loligovulgaris</i>)	40

II.1 Préparation de chitine

La chitine est poly (1→4)-2-acétamido-2-désoxyβ-D-glucopyranose elle possède une structure cristallin. Sa structure représente dans la figure ci-dessous.

Chez les crustacés, la chitine est présente sous forme de muco-polysaccharides intimement associés au calcaire de la coquille, et liés par des liaisons covalentes aux protéines, aux caroténoïdes, aux lipides et aux pigments [19].

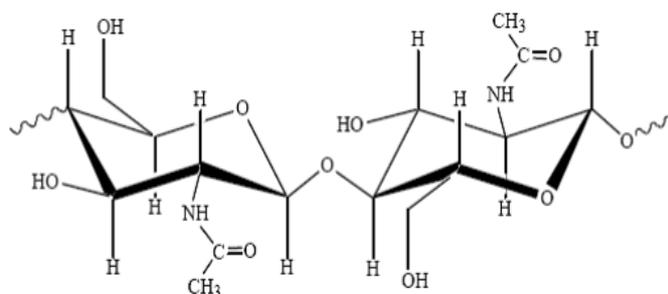


Figure II.2 : Structure chimique de la chitine

De nombreuses méthodes ont été développées afin de préparer la chitine de manière générale. Elles consistent à éliminer les éléments minéraux et les protéines et ou la couleur.

II.1.1 Déminéralisation

Les carapaces de crustacés soumis à un traitement acide pour éliminer les carbonate de calcium les acide le plus utilise sont acide chlorhydrique acide formique de concentration de 1 à 10 mol/l. la durée de traitement est de l'ordre 1 jusqu'à 48 h [19].

II. 1.2 Déprotéinisation

Les protéines sont éliminés par un traitement basique en utilisant en générale des solutions à base de NaOH, KOH de concentration de 0,50 à5 mol/l, la durée de traitement basique est de l'ordre 0,50 jusqu'à 72 h [20].

II.1.3 Blanchiment

Pour éliminer les couleurs qui sont dues aux traces de pigments β -carotène, une réaction d'oxydation est effectuée en présence d'un mélange H_2O_2 /HCl ou par éthanol/acétone [16,21], la figure suivante schématise le procédés de fabrication de chitine.

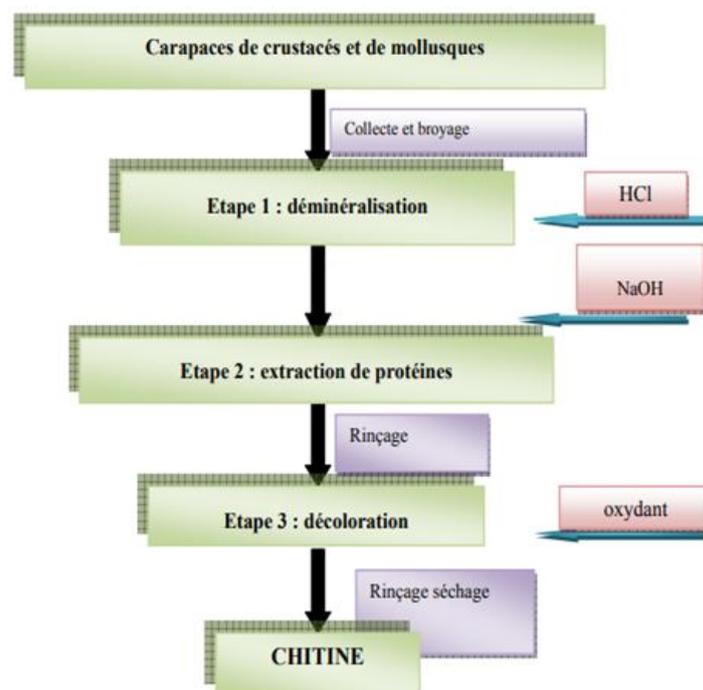


Figure II.3 le procédés de fabrication de chitine [22]

II.2 Propriétés physico-chimique de la chitine

Les trois principales caractéristiques de chitine sont sa masse moléculaire, son degré d'acétylation et sa cristallinité.

II.2.1. La masse moléculaire : La chitine est dans très peu de solvants sa masse moléculaire initiale est de l'ordre 800 000 jusqu'à 10^6 [23].

II.2.2. Degré d'acétylation : Correspond au rapport de motifs N acétyle-glucosamine sur la somme des motifs N-acétyle-glucosamine et glucosamine, qui rend compte de leur degré de solubilité [14]. La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir l'empreinte spectrale vibrationnelle de groupement caractéristique de molécule [24].

II.2.3. La cristallinité : La chitine présente trois formes cristallines, α -, β - et γ -chitine (Figure II.4), qui diffèrent par l'arrangement de la chaîne polysaccharidique et par la disposition des liaisons hydrogène (25,26). Toutefois, l' α -chitine est la forme la plus stable et la plus abondante (système orthorhombique), présente chez les crustacés et les champignons avec des macromolécules alignées antiparallèles constituant une structure cristalline régulière.

Concernant la β -chitine chez les calamars et sépia, les macromolécules sont organisées sous un arrangement parallèle conduisant à des liaisons intermoléculaires de faible énergie (système monoclinique) [27].

La γ chitine a été identifiée dans les cocons des insectes comme un mélange des deux formes [17], précédentes (α et β) avec un arrangement parallèle et antiparallèle conférant des caractéristiques intermédiaires [28,29].

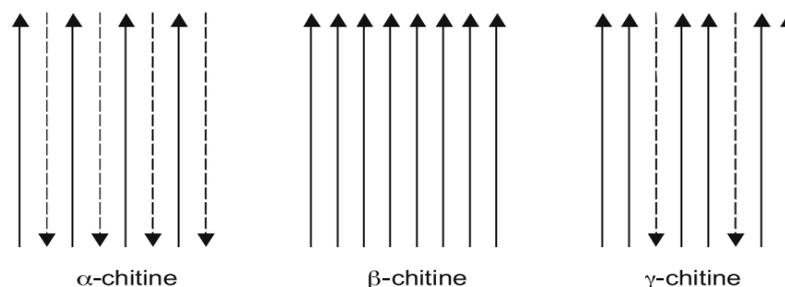


Figure II.4 : Schéma simplifié des trois formes cristallines de la chitine

La chitine n'est pas soluble que dans les solvants peu commun, ce qui limite son utilisation et sa valorisation en effet elle n'est soluble que dans le 2- hexafluoropropanol et dans le

mélange diméthyleacétamide /chlorure de méthyle de nombreux dérivés de chitine ont été préparés dans le but d'améliorer la solubilité, le plus simple étant le chitosane,

III. LE CHITOSANE

Le chitosane est un biopolymère linéaire et hydrophile obtenu industriellement par la désacétylation partielle de la chitine dans un milieu alcalin. Il est formé d'une distribution statistique de deux unités (1→4)-2-amino-2-désoxy-β-D-glucopyranose et (1→4)-2-acétamido-2-désoxy-β-D-glucopyranose le long de la chaîne macromoléculaire. Il est également présent naturellement dans la membrane cellulaire de certains champignons [16,17]. La chitine et le chitosane se distinguent par le degré d'acétylation (DA), on parle généralement de chitosane lorsque plus de 50 des fonctions glucosamines sont désacétylées.

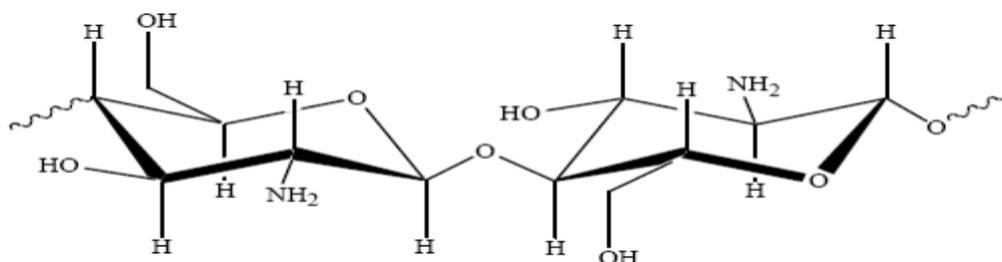


Figure II.5: Structure du Chitosane

Le chitosane possédant une charge électrique positive due à un doublet d'électrons libres sur l'atome d'azote du groupement $-NH_2$, cette propriété exceptionnelle dans le milieu biologique permet au chitosane de réagir avec tous les composés biologiques chargés négativement et de les fixer solidement par liaison ionique [30].

III.1 Préparation et caractérisation de chitosane

La désacétylation de la chitine est très délicate, met en œuvre la substitution d'un nombre maximal et suffisant de groupements acétyles, pour aboutir au chitosane. La désacétylation est généralement effectuée par le traitement avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou potassium (KOH) concentré (40- 50 %) à une température ≥ 100 °C, soumis à un flux d'azote et une agitation pendant au moins 30 minutes [31].

La principale différence entre la chitine et le chitosane est le degré d'acétylation (DA) ou le degré de désacétylation (DD), selon les cas et les auteurs. La chitine présente un DA

supérieur à 80 %, alors qu'il ne dépasse pas 30 % pour le chitosane. Diverses méthodes ont été proposées pour déterminer le DA [14], en général une seule méthode analytique ou spectroscopique est suffisante pour caractériser la chitine et le chitosane. Dans le cas de la chitine, en raison de son caractère insoluble. La spectroscopie IRTF sur des échantillons en poudre ou en couche mince ont donné de bons résultats [31-33], aussi diffraction des rayons X (DRX) et la résonance magnétique nucléaire (RMN).

III.2 Les applications de chitosane

Ces propriétés variées ont permis de recenser en 2000, plus d'une centaine d'applications du chitosan. Les différentes applications du chitosane sont essentiellement en fonction du degré de pureté du composé.

Tableau II.2 : Différentes applications du chitosan [35-48].

Technique	Pur	Ultra-pur
Traitement d'eau	Nutraceutique Agent de conservation Stabilisant Additif	Biotechnologies Immobilisation d'enzymes Séparation de protéines Immobilisation de cellules Chromatographie
<i>Pâtes et papier</i>	Cosmétique	Biomédical
Traitement de surface	Soin des cheveux	libération contrôlée
Traitement de masse	Crème peau, main, visage	Traitement des plaies
Papier carbone	Dentifrice anti-bactérien	Réduction du cholestérol Peau artificielle Lentilles cornéennes
<i>Agriculture</i>	Anti-odeur	Pansements
Enrobage graine	Humidifiant	Traitement des os et cartilage
Relargage Fertilisant		
Bio-fongicide		

IV. LES PHOSPHATES DE CALICIUM

Des études menées sur les apatites ont porté leur plus grand intérêt au phosphate de calcium, en raison notamment de leur biocompatibilité, leur structure cristalline et sa cristallographique, leurs caractéristiques physicochimiques et en particulier le rapport molaire (calcium/phosphate) (Ca/p). Le tableau suivant présente plusieurs familles de phosphates de calcium [20,37].

Tableau II.3 : la famille du phosphate de calcium.

Phosphates de calcium	Formule chimique	Abréviation	Ca/P
Phosphate monocalcique	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	0.50
Anhydre Monohydrate	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$	MPCM	
Phosphate dicalcique	$\text{CaHPO}_4\text{CaHPO}_4$	DCPA	1.00
Anhydre Dihydraté	$2\text{H}_2\text{O Ca}_2\text{P}_5\text{O}_7$	DCPD PPC	
Pyrophosphate de calcium			
Phosphate octocalcique	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2$	OCPa	1.33
Apatitique	$5(\text{PO}_4)_3,5(\text{OH})_05$	OCPam	
Amorphe	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2n\text{H}_2\text{O}$		
Phosphate tricalcique α ou β	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	TCP(α,β)	1.50
Apatitique Amorphe	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	TCPa ACP	
	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6n\text{H}_2\text{O}$		
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAP	1.67
stoechiométrique Non-	$\text{Ca}_{10-x}\text{x}(\text{PO}_4)_6$	PCA	
stoechiométrique	$x(\text{HPO}_4)x(\text{OH})_{2-x}$		
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	TTCP	2.00

IV.1 Hydroxyapatite

Les hydroxyapatites (HAp) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie [3]. Les HAp biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents dans le système hexagonal. C'est le premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en termes de composition et morphologie [36]. La figure (II-6) représente la maille élémentaire d'hydroxyapatite

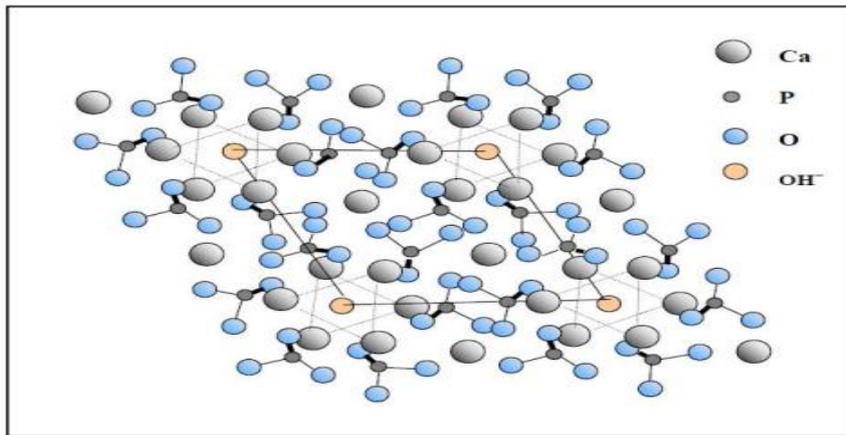


Figure II.6 : la maille élémentaire d'hydroxyapatite

IV.2. Les propriétés d'Hydroxyapatite

IV.2. 1.Stabilité chimique : L'Hydroxyapatite possède une stabilité chimique très importante, en milieux de pH neutres et basiques, qui est liée à sa faible solubilité rétrograde (elle diminue quand la température augmente) [36] et aux groupes fonctionnels de sa surface.

IV.2. 2.Stabilité thermique : La stabilité thermique des apatites dépend fortement de leur composition, de l'environnement et de la température de frittage [33,49]. Elles sont thermodynamiquement très stables, en raison de sa structure stable, l'HAP ne se décompose en absence de l'eau.

IV.3 Caractérisation du phosphate de calcium

Les deux principales méthodes courantes sont : La spectroscopie infrarouge par transformée de fourrier (IRTF) et la diffraction des rayons X (DRX) sont principalement utilisés afin de valider la présence de l'Hydroxyapatite, il y a aussi une analyse supplémentaire afin de détecter le rapport molaire c'est la fluorescence X (FX). [37]

IV.4 Méthode d'élaboration

L'Hydroxyapatite peut être d'origine naturelle ou synthétique, plusieurs méthodes de préparation ont été proposées [50-56].

IV.4.1. Par voie naturelle : Il existe deux types de source d'apatites : une biologique comme l'os, les dents, les coquilles d'œufs, les coquillages et la deuxième à partir des dépôts minéraux comme les roches de phosphate.

IV.4.2. Par voie synthétique : Plusieurs méthodes ont été mises en œuvre, nous pouvons citer :

- **Méthode sol-gel :**

Le procédé sol-gel est une technique appropriée pour synthétiser des poudres de grande pureté grâce au contrôle précis des paramètres des procédés. Les particules primaires ainsi obtenues sont caractérisées par des nano-dimensions, de plus la forte réactivité de la poudre sol-gel autorise une réduction de la température du procédé et empêche les phénomènes de dégradation lors du frittage. Les inconvénients de ce procédé résident dans la possibilité d'hydrolyse des phosphates et le coût élevé des réactifs (alkoxyde). [53]

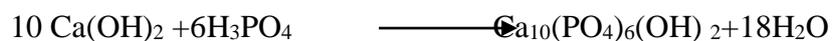
- **Méthode de précipitation**

La précipitation est la technique de synthèse de l'HAP la plus utilisée à cause de faibles coûts engendrés. Il existe deux approches de synthèse : la précipitation par double décomposition et par neutralisation de l'acide ortho-phosphorique.

- **par double décomposition** : La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution d'un sel cationique des ions Ca^{2+} dans une solution des ions PO_4^{-3} à une température de 80°C , le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents). [37-51]

- **par neutralisation** : Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique, cette réaction permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'Hydroxyapatite phosphocalcique. [50-52]

La réaction mise en jeu est la suivante :



IV.5. Applications de l'Hydroxyapatite

L' Hydroxyapatite fait l'objet de nombreuses études, en raison de ses propriétés physico - chimiques qui lui confèrent une large gamme d'application dans différents domaines. [36]

Le tableau suivant résume les applications d'Hydroxyapatite : [54-57]

TableauII.4 : Applications d'Hydroxyapatite

Domaines	Applications
Biomédicale	-Recouvrement des parties métalliques des prothèses des hanches ou de genoux, - Substituts osseux, système de libération de principes actifs, céramiques et ciments.
Industriels	-Catalyseur dans l'industrie des polymères pour la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires -utilisée couramment comme phase stationnaire, dans les colonnes chromatographiques pour la séparation de diverses molécules
Environnemental	-Utilisées comme additifs pour le traitement des sols pollués. -Matériaux de confinement des déchets radioactifs.

V. COMPOSITE HYDROXYAPATITE-CHITOSANE

Les matériaux hybrides ``organique-inorganique`` représente actuellement un gros potentiel de travaux, ils ont fait l'objet d'un intérêt immense des travaux actuels, en permettant d'avoir à la fois des matériaux avec des propriétés inorganique et des propriétés des polymères. Cette symbiose entre deux mondes de la chimie amenée à des propriétés nouvelles.

Récemment, de nombreuse essaie ont été effectuée concernant la préparation de nouveau matériaux à base de chitosane et des matériaux céramiques cristallins tel que Hydroxyapatite. [46]

VI. 1 Préparation de composite Hydroxyapatite-Chitosane

Le Principe de fabrication `sol-gel` consiste à la solubilisation d'Hydroxyapatite avec le chitosane dans une solution d'acide acétique, l'agitation est maintenue pendant 24h à température ambiante, la solution obtenu est rince, On récupère un matériau sous forme gel on les sécher à l'air libre par la suite, puis broyer pour obtenir une poudre. [40]

VI.2. Etude des interactions organique/inorganique

Les fonctions réactives du chitosane sont les groupements alcool, amide et amine formant des liaisons hydrogène, covalentes ou ioniques, sur cette base, Xianmiao et al [38] proposent une possible interaction entre l'amine du glucosamine du chitosane et les groupements hydroxyles de l'Hydroxyapatite. Ils constatent en effet un déplacement des bandes des groupements polaires du chitosane et une disparition de la bande des OH de l'apatite. A ces arguments vient s'ajouter une diminution de la cristallinité du chitosane en présence des nano particules d'apatite ce qui permet aux auteurs de supposer une interaction de type liaison hydrogène entre les deux phases. Fang et al [41] proposent, quant à eux, une possible liaison de coordination entre le calcium et la fonction amide du chitosane en se basant sur un décalage observé sur le spectre infrarouge de la bande des amides II (C-N),selon eux, l'amide formerait un complexe avec le calcium grâce à une stabilisation par des liaisons hydrogène avec des molécules d'eau environnantes [39].

VI.3. Application

Le composite Hydroxyapatite/Chitosane est un biopolymère unique qui a été exploré récemment dans diverses applications biomédicales, environnementale. [42].

VI.3.1. Application biomédicale

Des travaux antérieurs ont démontré que les composites de HAP/chitosane ont une grande résistance mécanique, dans des conditions de traitement optimisées [42], ainsi l'incorporation de HAP dans le chitosane a été réalisée pour améliorer sa résistance mécanique et augmenter l'ostéoconductivité (régénération de l'os) [44]. Récemment, le composite (HAP /chitosane) a attiré une attention considérable en tant que substitut osseux dans les tissus. Une autre étude de l'adsorption des protéines sur le composite (HAP /chitosane) sera cruciale pour éclairer le mécanisme y compris la biocompatibilité (HAP /chitosane) et la croissance osseuse chez le corps humain [45]. Il a été aussi prouvé que les composites (HAP/Chitosane) peuvent améliorer l'efficacité régénératrice des tissus. [46]

VI.3.2 Application environnementale

L'adsorption de métaux lourds en solution par les composite chitosane a été massivement étudiée fait le recensement de plusieurs travaux qui ont été effectuées sur le cadmium, le mercure, le plomb, le chrome, le cuivre, le nickel et le zinc, aussi ils ont utilisées pour adsorber des éléments ioniques en solution, dont les colorants anioniques. [49]

Chapitre III

Matériels et Méthode

I- INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous présentons, les différentes techniques de caractérisations et les méthodes de synthèses

Ce travail a pour but d'élaborer un biomatériau composite (chitosane/Hydroxyapatite) (CS/HAP)

Tout d'abord nous avons procédé à l'extraction de la chitine à partir des carapaces des crevettes en éliminant les protéines et les sels minéraux, après nous sommes passé à la désacétylation de la chitine par un traitement alcalin pour avoir le chitosane.

Dans la deuxième étape nous avons procédé à l'extraction d'Hydroxyapatite à partir des os des bovins par calcination à différentes température, la poudre ainsi obtenue est caractérisé par spectroscopie infra rouge en mode ATR et par diffraction des rayons X (DRX).

La troisième étape consiste à l'élaboration des membranes (chitosane/Hydroxyapatite) par polymérisation en solution à différents pourcentages en poids (25%, 50% et 75%).

Nos produits ont été caractérisé par les différentes méthodes de caractérisation par analyse structural (spectroscopie Infra rouge a transformée de fourier (FTIR) en mode ATR et la diffraction des rayons X aux grands angles(DRX),

II-METHODE DE CARACTERISATION

II.1. Spectroscopie infra rouge

FTIR, l'une des méthodes d'analyse les plus utilisées pour caractériser un échantillon, elle permet d'identifier les fonctions superficielles du matériau et de connaître les différents groupements fonctionnels présents dans une molécule. Cette technique d'analyse est basée sur l'étude de l'absorption des radiations électromagnétiques par l'échantillon. [57]

La spectroscopie infra rouge en mode ATR consiste à mettre en contact un cristal (ZnSe ou diamant) avec l'échantillon à analyser. Le faisceau IR se propage dans le cristal. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal à l'exception d'une onde, dite onde évanescente qui émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon, c'est cette onde évanescente qui est responsable du spectre IR observé. La profondeur de pénétration est de l'ordre de 1 à 2 micromètres ce qui fournit donc une information de surface, ceci est particulièrement intéressant pour l'analyse des échantillons

purs (sans dilution dans une matrice KBr) puisque le risque de voir les pics saturer est très faible. De plus, aux basses énergies, la résolution est en général meilleure que pour un spectre "classique" en transmission [58].

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à réflexion totale atténuée NICOLET is10-thermoscientific au niveau du laboratoire de traitement et mise en forme des polymères de l'université de Boumerdès. Les spectres des échantillons ont été enregistrés à température ambiante, dans l'intervalle de longueur d'onde de 4000 à 600 cm^{-1} .



Figure III.1 : Image de l'appareil ATR

II.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases cristallines, elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et la valeur des paramètres cristallographiques. Elle permet aussi d'expliquer la complexité des solides, en approfondissant la notion du corps solide par l'analyse de ses détails, et d'exploiter les défauts de réseaux [59]. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau de rayons X de longueur d'onde λ donnée et les atomes ou le groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace du réseau cristallin observé. Les rayons X de longueur d'onde λ peuvent se réfléchir sur les plans réticulaires déterminés par la loi de Bragg suivant un angle θ [60] :

$$n\lambda = 2 d \sin (\theta).$$

Avec : n : nombre entier positif qui désigne l'ordre de l'intensité maximale diffractée

λ : longueur d'onde du rayon X

d : distance entre plans réticulaires

θ : angle entre le rayon X et le plan réflecteur.

L'appareil de diffraction utilisé est un D8 ADVANCE fourni par BRUKER fonctionne à une tension de 40KV et une intensité de 40mA, l'anticathode de cuivre produit un rayonnement $K\alpha$ de longueur d'onde $\lambda = 1.54$. Les spectres sont en général enregistrés pour des angles 2θ de 2 à 40°.



Figure II.2 : Image d'un diffractomètre (DRX) Bruker D8 Advance.

III. METHODES EXPERIMENTALES

III.1.Extraction et désacétylation de la chitine (préparation de chitosane)

III.1.1. Extraction de la chitine

Les carapaces sont prélevées à partir des crevettes rouges, qui se trouvent principalement au niveau de la zone côtière de Boumerdès. 1 Kg des crevettes rouges ont été soigneusement décortiquées, puis lavées plusieurs fois avec de l'eau du robinet, et aspergées avec de l'acétone pour activer le processus de séchage, par la suite on les mettre dans l'étuve à 50°C pendant 24h.

Afin d'extraire la chitine, une masse d'exosquelettes des crevettes a été pris, puis broyés. Le traitement repose sur trois étapes essentielles:



Figure III.3 : photo des crevettes utilisées

➤ Déminéralisation

Tout d'abord on met une quantité d'exosquelette broyée dans un erlenmeyer qui contient une solution d'acide chlorhydrique HCl à 1M, le rapport masse / volume du liquide est de 1 :15 (w/v). La solution est maintenue sous agitation pendant 24h à température ambiante, afin de solubiliser le carbonate de calcium et le chlorure de calcium selon la réaction ci-dessous :



Par la suite on a procédé à la filtration sous vide, puis on lave le filtrat avec de l'eau distillé pour éliminer l'excès des réactifs. Après la poudre obtenue est séchée dans l'étuve à 50°C pendant 24h. [19]



Figure III.4 : photo de procédé de déminéralisation

➤ **Déprotéinisation**

On introduit la poudre séchée dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH à 10% en poids (1 :20 (w/v)), Le mélange est porté à l'ébullition dans un système à reflux pendant 6h. Le produit obtenu est filtré puis lavé avec l'eau distillée et l'acétone, afin d'éliminer toutes les protéines, ensuite séché dans l'étuve à 50°C pendant 24h. [20]

➤ **Blanchiment**

Cette étape consiste à éliminer les pigments dans les carapaces de crustacées qui forment des complexes avec la chitine, telle que les dérivés de β -carotène. Afin d'obtenir une chitine quasiment blanche. D'abord on met la poudre obtenue dans un mélange de solvant (éthanol/acétone) sous agitation pendant 6h, après on fait une filtration suivi d'un lavage avec l'eau distillée puis séchage à 50°C pendant 24h. Par la suite la poudre séchée est traitée une autre fois par un agent oxydant c'est le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à 0.31%, le système est maintenu sous agitation pendant 30mn. On récupère le filtrat puis on lave avec l'eau distillée et sèche à nouveau. On a obtenu de la chitine. [21]



Figure III.5 : photo de la poudre de chitine

III.1.2. De la chitine au chitosane (la désacétylation)

La chitine obtenue est désacétylée dans une solution de NaOH 40% à température de 100°C pendant 3h, après filtration, la poudre obtenue est lavée avec l'eau distillée en plusieurs reprises puis séchée à 50°C pendant 24h c'est le chitosane désacétylé.

➤ Détermination du degré d'acétylation(DA)

De nombreuses techniques ont été mises au point pour mesurer le DA du chitosane (spectroscopie infra rouge, dosage conductimétrie, titrage potentiométrique, spectroscopie UV...etc.). Nous nous intéresserons ici seulement à la technique la plus utilisée c'est la spectroscopie infra-rouge (IR).

La spectrométrie IR est la technique la plus répandue pour la détermination du DD. Cette analyse permet d'obtenir les empreintes spectrales vibrationnelles des groupements constituant une molécule. Il est possible par cette méthode de déterminer le degré de désacétylation par plusieurs formules suivantes:[61 -65]

$$DD \% = 87,8 - [3 \cdot (A_{1655} / A_{3450})] \quad (1)$$

$$DA \% = (A_{1655} / A_{2870}) \cdot 100 / 1,33 \quad (2)$$

$$DA \% = (A_{1655} / A_{3450}) \cdot 100 / 1,33 \quad (3)$$

$$DA \% = (A_{1320} / A_{1420} - 0,03822) / 0,03133 \quad (4)$$

Où :

A_{1655} = absorbance de la bande amide I

A_{3450} = absorbance de l'hydroxyle du groupement CH_2OH .

A_{1320} = absorbance de la bande 'amide III'.

A_{1420} = absorbance du groupement CH_2 .

A_{2870} = absorbance du groupement CH.

III.2. Extraction d'Hydroxyapatite naturelle

II.2.1. Préparation des os

La poudre d'HAP d'origine biologique [36] utilisée dans le présent travail a été extraite à partir des os de bovins. Les os ont été nettoyés des impuretés adhérentes et macroscopiques et des substances comprenant les ligaments et les tissus collés sur les os, ils ont été dégraissés et nettoyés à ébullition suivie d'un séchage à l'ambient, Les os sont ensuite réduits en poudre à l'aide d'un broyeur.

III.2.2.Extraction d'Hydroxyapatite

Les os ont été calcinés à différentes températures 500,700 ,800 et 900 C°, dans un four Nabertherm avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min, la température est maintenue pendant 3 h pour éliminer la phase organique. La poudre ainsi obtenue est l'Hydroxyapatite naturelle.

L'optimisation des paramètres de température, de l'état de la matière et de temps pendant la calcination est très importante, Ces paramètres influents considérablement sur la qualité de la matière première ainsi les caractéristiques intrinsèque du produit final.

Le tableau suivant nous renseigne sur la durée de calcination et l'influence de la température de calcination, sur la masse et la couleur de nos échantillons.

Tableau III.1 : Différents types d'HAP à différentes températures de calcination

HAP	Température (°C)	Temps (h)	Couleur	Pert de masse
HAP₅₀₀	500	3h	Gris sombre	17
HAP₇₀₀	700	3h	Gris	30,56
HAP₈₀₀	800	3h	Blanche	55
HAP₉₀₀	900	3h	Blanche	66

La perte de masse a été calculée par la formule suivante :

$$pertedemasse(\%) = \frac{\text{Masse avant calcination} - \text{masse après calcination}}{\text{Masse avant calcination}} \cdot 100 \quad (5)$$

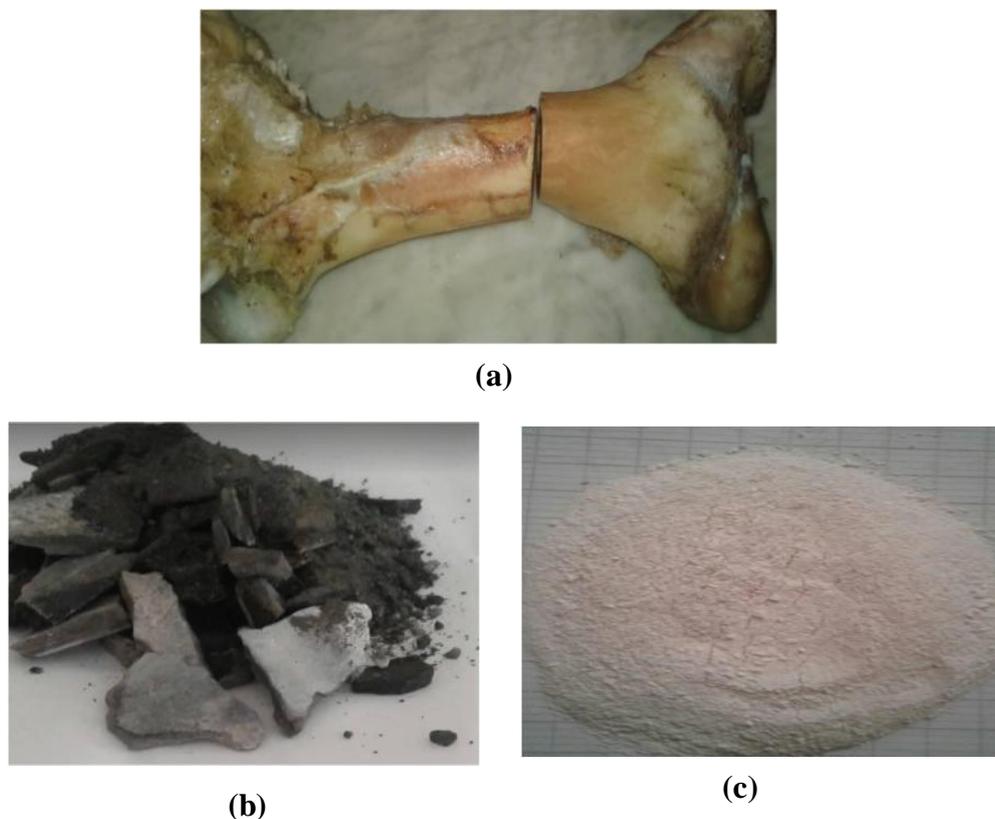


Figure III.6 : Os bovins (a), (b) après calcination et (c) poudre d'Hydroxyapatite

III.3. Préparation des composites (chitosane/ Hydroxyapatite)

Pour préparer les membranes (Chitosane/Hydroxyapatite), nous avons utilisé la voie en solution.

-D'abord on prépare une solution de chitosane de 25%, en dissolvant 0,25g de chitosane dans l'acide acétique 2% [40]. La dissolution est assurée par une agitation magnétique pendant 24h.

-Ensuite on prépare une deuxième solution d'Hydroxyapatite où on dissout 0,75g d'Hydroxyapatite dans une solution eau/éthanol, l'agitation est maintenue pendant 5h.

-On mélange les deux solutions préparées en agitant pendant 24h à température ambiante, par la suite on verse les composites dans des boites de pétrerie puis séché à 30°C. [66]

Dans l'élaboration des composites (Chitosane/Hydroxyapatite) nous avons fait varier le pourcentage en raison de (25%,50% et 75%) en masse.

Le protocole opératoire est résumé selon le schéma ci-dessous

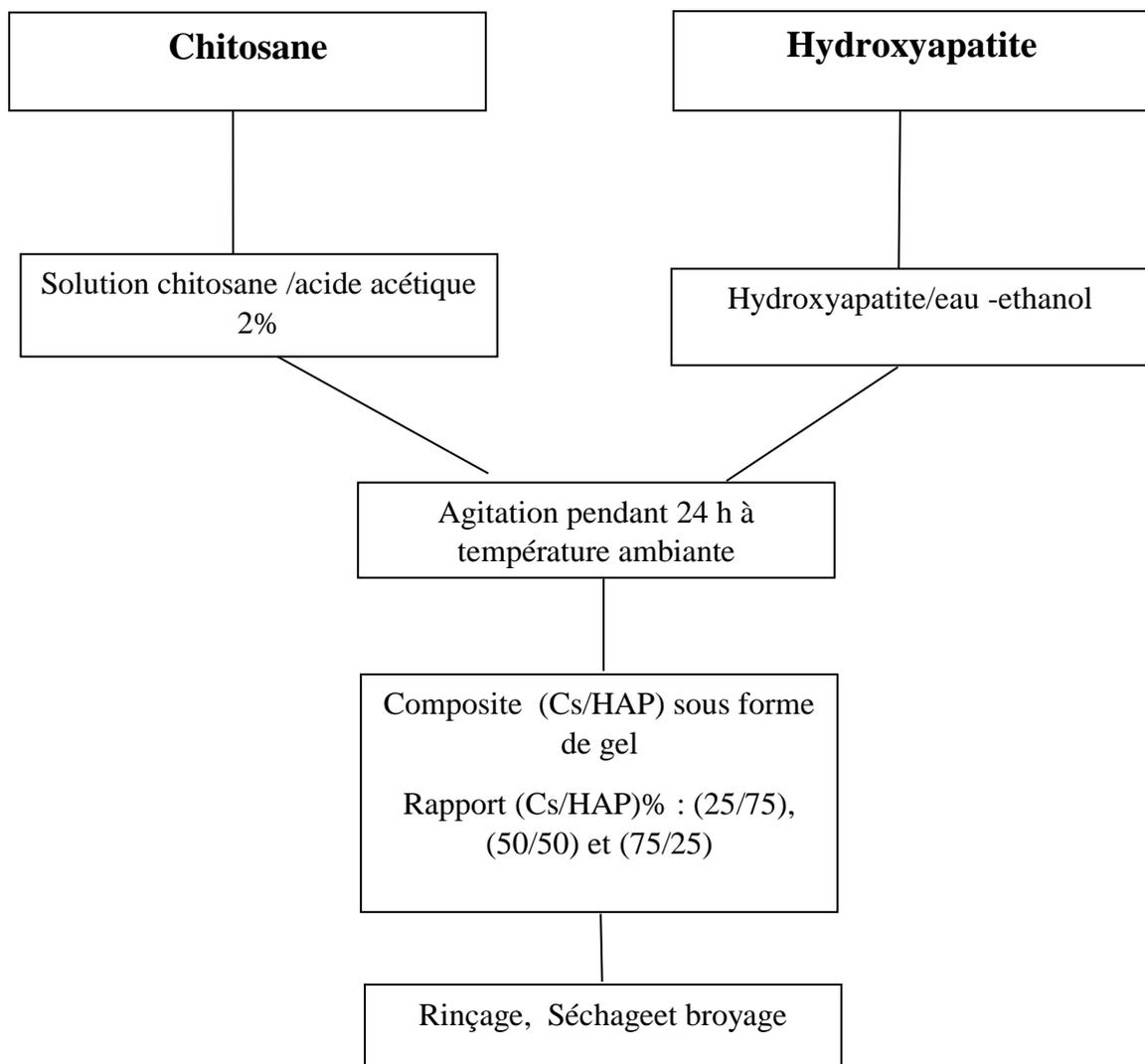


Figure III.7 : préparation des composites (Chitosane/Hydroxyapatite) (Cs/HAP)

Chapitre IV

Résultats et Discussion

I. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE EN MODE ATR

I.1. Analyse de la chitine et du chitosane

La Figure IV.1 montre les spectres FTIR de la chitine et du chitosane (chitine désacétylé)

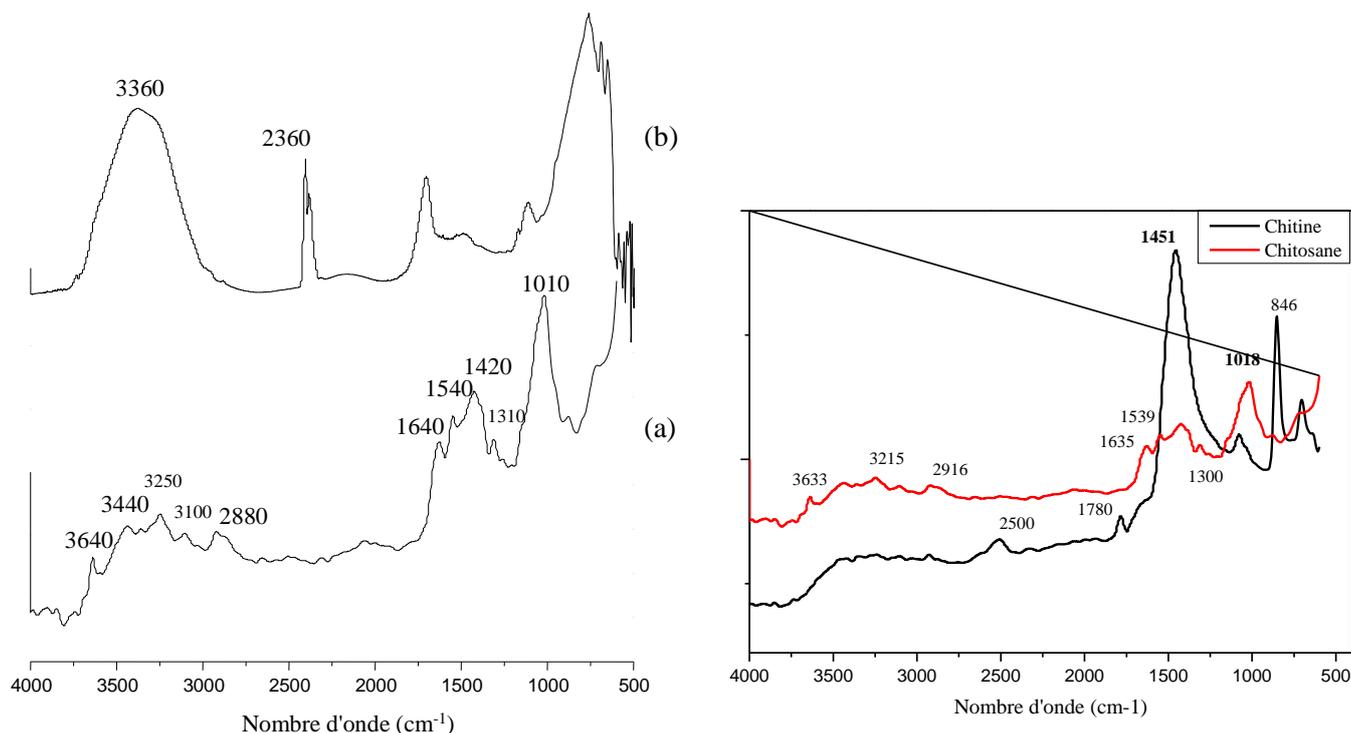


Figure VI.1 : Spectre ATR de la chitine (a) et du chitosane (b)

Le passage de la chitine au chitosane est confirmé par l'affaiblissement de la bande d'amide I qui apparaît généralement à 1655cm^{-1} [1]

Dans la Figure VI.1 le passage de la chitine au chitosane est associé à une atténuation progressive de la bande amide I qui apparaît à 1635cm^{-1} et à 1640cm^{-1} pour la chitine et le chitosane respectivement.

Les bandes entre 3630cm^{-1} à 3100cm^{-1} dans les deux spectres peuvent être attribuées à la liaison -OH et la liaison N-H d'amine. Les bandes à 1020cm^{-1} et 1010cm^{-1} pour la chitine et le chitosane respectivement, correspondent aux vibrations d'étirement des groupes -C-O , ce déplacement c'est une indication de la désacétylation de la chitine.

Les bandes entre 1018cm^{-1} 1008cm^{-1} , 680cm^{-1} et 620cm^{-1} indiquent la présence d'une structure d'un polysaccharidique (C-O-C), qui confirme les structures étudiées.

➤ Détermination du degré d'acétylation

La spectrométrie IR est la technique la plus répandue pour la détermination du degré de désacétylation [2-6], ce dernier est calculé par plusieurs formules déjà citée dans le chapitre III.

$$DD \% = 87,8 - [3 \cdot (A_{1655} / A_{3450})] \quad (1)$$

$$DA \% = (A_{1655} / A_{3450}) \cdot 100 / 1,33 \quad (2)$$

$$DA \% = (A_{1320} / A_{1420} - 0,03822) / 0,03133 \quad (3)$$

Pour déterminer le degré de désacétylation DD ou DA d'après la loi de Fernandez [3], on se base sur l'absorbance des bandes les plus répandues, c'est la bande de la fonction amide par rapport à celle de la fonction alcool. La détermination du DD ou DA ($DD = 1 - DA$) a été décrite par plusieurs auteurs, c'est la teneur du polysaccharide en groupements amine réactifs. Elle est fondée sur la comparaison entre l'absorbance d'une bande qui est proportionnelle à la désacétylation et à l'absorbance de la seconde bande qui est indépendante de la désacétylation et qui reste constante, du fait que ce groupement fonctionnel, ne subit pas de modification chimique lors de la formation du chitosane. Dans notre cas, les bandes en question et caractéristiques des deux fonctions de chaque formule, sont légèrement décalées de quelques centimètres. Ces écarts négligeables sont dus aux conditions expérimentales.

Le tableau suivant regroupe les résultats des degrés de désacétylation du chitosane.

Tableau IV : les degrés de désacétylation selon les équations (1,2 et 3)

Equations	DDA
1	86,11
2	65,26
3	75,8

I.2.Caractérisation d'Hydroxyapatite

La figure IV.2 illustre les spectres ATR d'Hydroxyapatite à différentes température de calcination ou on observe :

- Les bandes à 1042 cm^{-1} et 1092 cm^{-1} correspondant au mode vibrationnel des ions PO_4^{3-} tétrahydriques.
- Les bandes à 565 cm^{-1} et 600 cm^{-1} sont assignées à la vibration d'allongement symétrique des ions PO_4^{3-} .
- Les bandes situées à 3568 cm^{-1} et 631 cm^{-1} sont dues à la vibration d'élongation des groupements hydroxyles, qui confirme la formation d'Hydroxyapatite

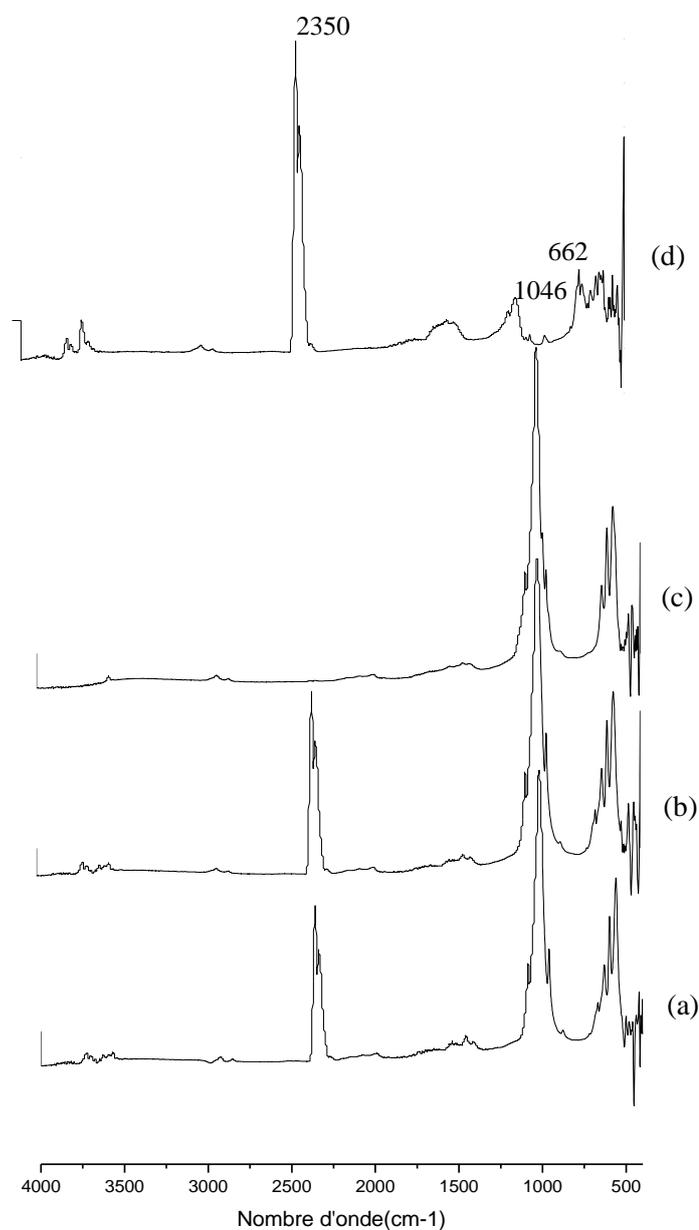


Figure IV.2 : spectre ATR d'Hydroxyapatite calciné à différentes températures, (d) : à

500°C, (c) : à 900°C, (b) : à 700°C et (a) : à 800°C

Cependant, les spectres ATR de l'HAP calciné :

- à 500 °C et 700 °C : une bande intense de 2330 cm⁻¹ correspondant à la présence de carbonate, ce qui veut dire que la matière organique n'a pas été éliminé.
- à 800 °C : la bande à 1380 cm⁻¹ caractéristique des fréquences de vibration des ions carbonate CO₃²⁻.
- Les bandes situées entre 3570 cm⁻¹ et 660 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations des ions OH du l'apatite [7].
- à 900°C : l'absence des ions carbonate montre une bonne calcination d'Hydroxyapatite qui est confirmé par la littérature [8].

Le tableau IV.2 présente les principales bandes d'absorption d'HAP

Position des bandes	Attribution
474	PO ₄ ³⁻ (déformation symétrique)
530	HPO ₄ ²⁻ (déformation HO-PO3)
571 – 601	PO ₄ ³⁻ (déformation antisymétrique)
630	OH ⁻ (bande de libration)
875	HPO ₄ ²⁻ (élongation P-OH)
962	PO ₄ ³⁻ (élongation symétrique)
1046-1087	PO ₄ ³⁻ (élongation antisymétrique)
1180-1200	HPO ₄ ²⁻ (déformation dans le plan des groupements OH-)
1630	H2O (déformation des molécules d'eau liées par des ponts H)
3560	OH-(élongation symétrique)

I.3.Caractérisation des composites (Chitosane/Hydroxyapatite) (CS/HAP)

Le spectre ATR des composites (CS/HAP) à différents pourcentage sont illustrés dans la Figure IV.3

Dans cette figure on observe :

- Les mêmes spectres pour les trois composites, la différence est observée dans l'intensité des bandes qui est due à la différence de la concentration.
- La bande à 1025cm⁻¹ est attribuée à la vibration du groupement C-O-C qui ce confonde aussi avec la vibration de la bande PO₄³⁻ de HAP.

- La bande à 3650 cm^{-1} est associée au groupement NH_2 , qui coïncide avec la bande des groupements O-H d'Hydroxyapatite.

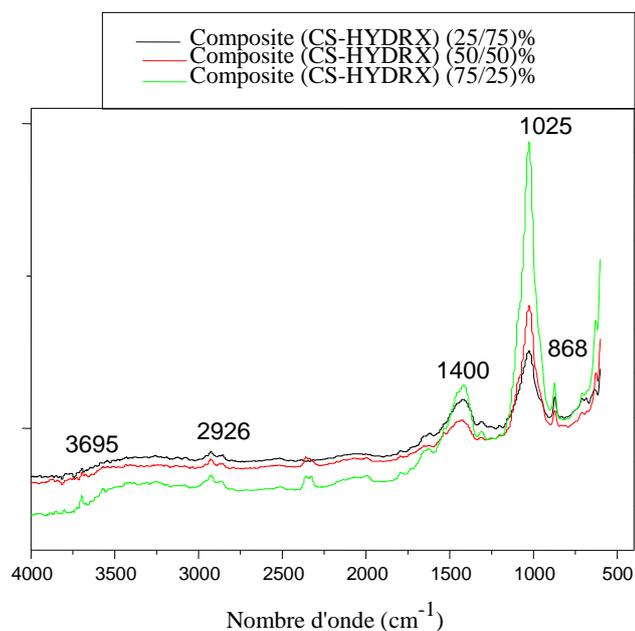


Figure. IV.3 : Spectre ATR des composites (chitosane/Hydroxyapatite) à différentes concentrations

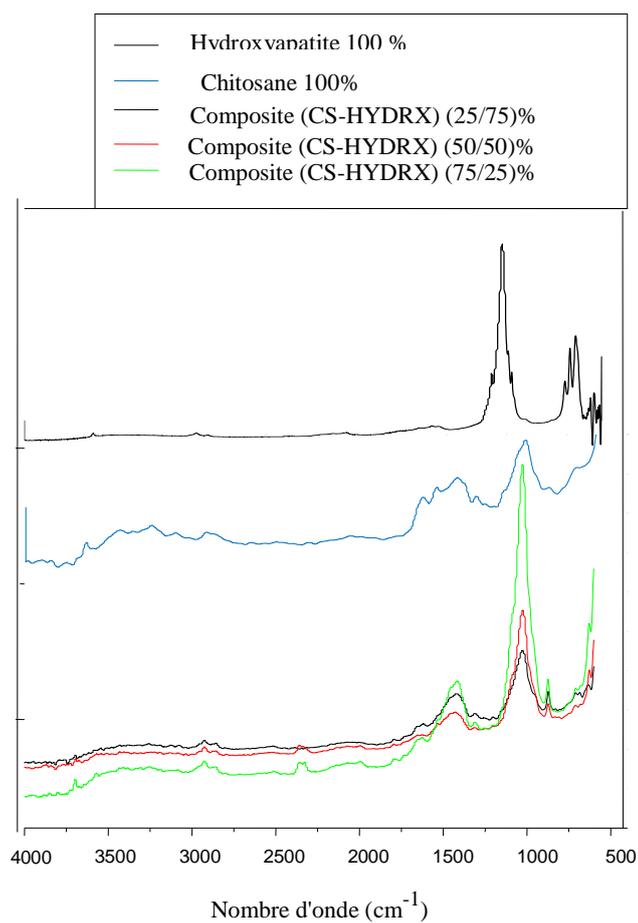


Figure.IV.4 : Spectres ATR : du chitosane (100%), Hydroxyapatite (100%) et des composites (chitosane/Hydroxyapatite) à différents concentrations.

La Figure IV.4 présente les spectres des composites et des produits de départ chitosane et l'Hydroxyapatite.

En comparant les spectres des composites avec le chitosane et l'Hydroxyapatite on observe :

- Apparition de la bande de 1400cm^{-1} et 870 cm^{-1} qui peut être attribuée aux interactions de coordinations entre la phase organique et la phase minérale
- Diminution de la bande 1600cm^{-1} d'HAP ce qui permet de dire que le composite il est semi-cristallin (perte de cristallinité)
- Apparition de nouvelle bande à 2000 cm^{-1} due à l'interaction entre le polymère et ions d'HAP
- L'augmentation de l'intensité de la bande 1020 cm^{-1} et 860cm^{-1} peuvent assignées à la formation des liaisons entre l'amine de chitosane et les groupements phosphate d'HAP.
- Les bandes à 1500 cm^{-1} et 1700cm^{-1} sont attribuées à la superposition des groupements OH de l'HAP et les groupes amide I et amide II du chitosane.

Ce qui confirme la formation des composites (Chitosane/Hydroxyapatite).

II. DIFFRACTION DES RAYONS X

II.1. Caractérisation d'Hydroxyapatite

Les diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur les poudres d'hydroxyapatite naturelle et synthétique sont représentés dans la Figure IV.5.

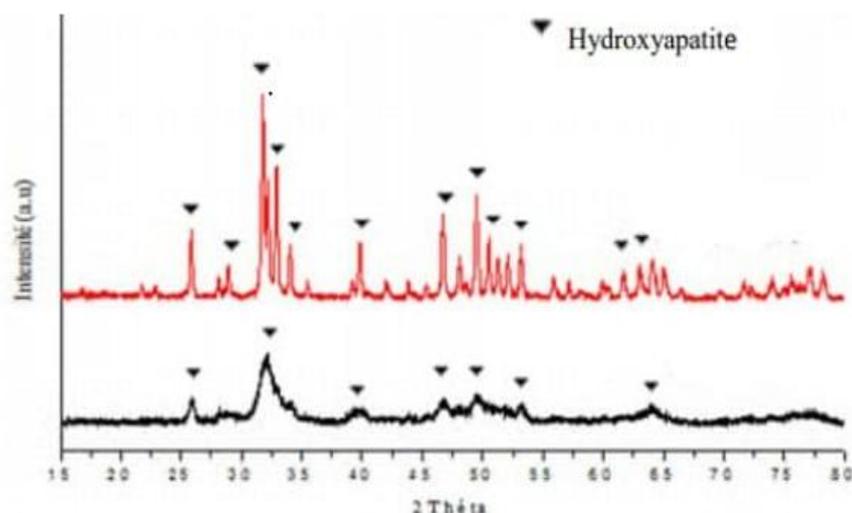


Figure. IV.5 : Diffractogramme DRX d'Hydroxyapatite calciné 800°C à et à 900°C

L'analyse par diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence la présence d'une structure apatitique. On comparant entre la calcination à 800°C et 900 °C on trouve :

- Les deux diagrammes de diffraction sont similaires. En se référant aux fiches ASTM (American Society for Testing Materials) correspondant à l'Hydroxyapatite (fiche ASTM N° 01-074-0565), nous remarquons que tous les pics inscrits dans ces fiches sont présents. Il s'agit donc bien d'hydroxyapatite cristallisée.
- Nous observons dans les spectres de DRX de l'HAP calciné à 800°C et 900°C que les intensités des pics principaux de ces poudres ($30^\circ < 2\theta < 35^\circ$) ne sont pas identiques, ceci permet de dire que l'un est plus cristallin que l'autre.

Donc d'après ces résultats nous pouvons dire que l'HAP le plus cristallin c'est celui qui a subi une calcination à 900°C de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$

Nous pouvons tirer aussi des spectres FTIR que l'HAP calciné à 800°C contient des traces de carbonates alors que celle de 900°C est pure. Donc dans notre travail nous avons choisi l'HAP calciné à 900°C pour l'élaboration des composites.

II.2 Caractérisation des composite

La figure IV.6 illustre les diffractogramme des composites (chitosane/Hydroxyapatite)

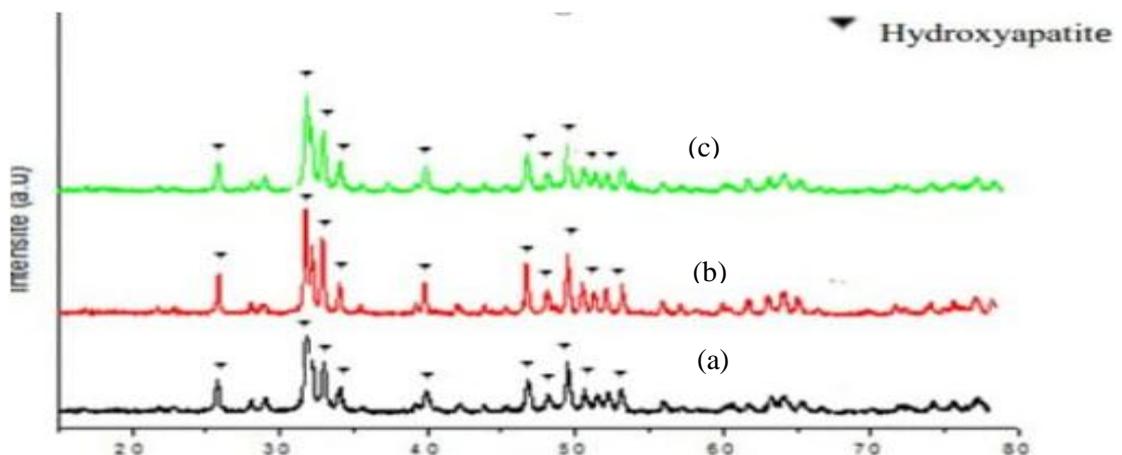


Figure IV.6 : Diagramme DRX des composites (chitosane/ Hydroxyapatite) ; (a) (CS/HAP) (25/75)% ;(b): (CS/HAP) (50/50)% ; (c) (CS/HAP) (75/25)%

L'analyse cristallographique des composites permet de confirmer :

- La présence des phases cristallines due à l'HAP, tandis que la présence du polymère est observée sous forme d'un halo s'étendant entre 20 et 30 °.
- La cristallinité diminue légèrement avec l'accroissement de taux du chitosane.
- Donc le polysaccharide a créé un désordre structural dans la phase minérale et inhibe la cristallisation de l'apatite. Cette inhibition est due à la complexation des ions Ca^{2+} par les fonctions amines du chitosane.

Conclusion Générale

CONCLUSION

L'objectif de notre étude est l'élaboration d'un biomatériau à base des ressources naturelles, l'Hydroxyapatite extrait des os des bovins et le chitosane à partir des carapaces des crevettes.

Dans la première partie, nous avons préparé les produits de départ : l'Hydroxyapatite et le chitosane

- D'abord nous avons commencé par l'extraction d'Hydroxyapatite à partir d'une source naturelle c'est l'os des bovins par calcination à différentes températures (500°C, 700°C, 800°C et 900°C). Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques disponibles (FTIR en mode ATR et DRX), les résultats montrent :
 - L'ATR a montré la présence de toutes les bandes caractéristiques aux groupements d'Hydroxyapatite.
 - L'étude par DRX confirme la cristallinité d'Hydroxyapatite obtenus pour différentes températures de calcination,
 - La meilleure cristallinité est observée pour les échantillons d'HAP calciné à 900°C et qui a été choisi pour l'élaboration des composites.
- Ensuite, nous avons procédé à l'extraction d'un biopolymère c'est la chitine à partir des carapaces des crevettes rouges, par la suite la chitine est traitée dans une solution alcaline pour se transformer en chitosane, la conversion de la chitine en chitosane a été calculée par le degré de désacétylation du chitosane, différentes méthodes ont été proposées.
 - la caractérisation par FTIR à montrer la présence des bandes caractéristiques de l'amide I et II ainsi les groupements acétyle
 - le degré de désacétylation calculé est de l'ordre de $DD=65,26\%$

La deuxième partie est consacrée à l'élaboration des composites (Chitosane/HAP) par voie en solution.

- nous avons varié le taux de matrice organique par rapport à la matrice minérale (Chitosane/HAP) en raison de 25, 50,75 %. Le composite obtenu est sous forme de gel. Par la suite Les composites ont été caractérisés par ATR et DRX.

CONCLUSION GENERALE

- L'ATR a montré l'apparition de nouvelle bande qui peut être attribuée à la formation des liaisons entre le chitosane et l'Hydroxyapatite.
- L'introduction de chitosane a modifié la cristallinité d'HAP, ceci a été confirmé par la DRX.
- On augmentant le taux du chitosane la cristallinité diminue, ce qui confirme la formation des composites (Chitosane/HAP).

-Perspectives :

Pour compléter ce travail nous proposons :

- D'acquies à d'autres méthode de caractérisation structurale tels que : fluorescence x ou ICP
- Etudié la dégradation thermique des composites par analyse thermogravimétrique(ATG) pour connaître l'influence d'HAP sur le chitosane.
- Réalisé des essais mécanique pour étudié le comportement de ces composites en mode de traction.
- Etudié la rhéologie en mode oscillatoire pour déterminé le module d'élasticité des composites.
- Améliorer le degré de désacétylation du chitosane, on jouant sur la concentration de la base.

References

REFERENCES

REFERENCES

- [1] D. F. Williams, *Definitions in Biomaterials*, Consensus Conference of the European Society for Biomaterials, Chester, UK, 1986.
- [2] D. F. Williams, *Tissue Biomaterial interactions*, *Journal of Materials Science*, 22, 1987.
- [3] M. Arioua, *thèse d'état*, Institut national des sciences appliquées de Lyon, école doctorale des matériaux de Lyon, élaboration et caractérisation d'un substitut osseux poreux à base de verre bioactif, 2007.
- [4] L. Hench, *Bioactive materials: the potential for tissue regeneration*, Founders Award, Society for Biomaterials 24th annual Meeting, San Diego, 1998.
- [5] C. Chaussin et G. Hilly, *Métallurgie, élaboration des métaux*, édition Dunod Paris, 1972
- [6] J.-L. Halary et F. Lauprêtre, *De la macromolécule au matériau polymère*, Belin, coll. Échelles, 2006
- [7] L.G. Donaruma, L. L. Hench, E. C. Ethridge, *Biomaterials - an interfacial approach*, *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1983
- [8] J.L. Chermant, «*Les céramiques thermomécaniques*, » Presses du CNRS, ISBN 2- 87682-021-8, (1989).
- [9] S. F. Hulbert, L. L. Hench, D. Forbers, *History of biocéramics*, *Ceramics International*, 1982
- [10] Levin and D. Brandon, «*Metastable alumina polymorphs: crystal structures and Transition sequences*», *J. Am. Ceram. Soc.*, .81, 1998.
- [11] JFV, Vincent. *Arthropod Struct Dev* 33 (2004).
- [12] N. Mokrani, *préparation et étude du comportement de membrane biopolymères alginate de sodium /chitosane*, *Mémoire de Magister*, Université M'Hmed Bougara –Boumerdes, 2013
- [13] Vincent JFV. *Arthropod Struct Dev* 33 (2004).
- [14] Muzzarelli RAA, Jeuniaux C, Gooday GW. *Chitin in Nature and Technology*. New York: Plenum Publishing Corporation (1986).
- [15] M. Markovic, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 109 (2004).
- [16] D, Knorr, *use of chitinous polymers in food*, *food technol* 38 (1984).
- [17] D, Knorr *food tech* 45 (1991).
- [18] A, Tolaimate, Desbrieres J, Rhazi M, Alagui A. *Polimer* 44 (2003).
- [19] Muzzarelli RAA. *Chitin*. Oxford: Pergamon Press (1977).

REFERENCES

- [20] Shimahara K, Takiguchi Y. *Preparation of crustacean chitin in: Methods in enzymology*. Wood WA, Kellogg ST, eds. San Diego CA: Academic Press Inc. 161 (1988).
- [21] Kohr E, ed. *Chitin: fulfilling a biomaterials promise*. Amsterdam: Elsevier Science 136 (2001).
- [22] Onsoyen E. Skangrud, *OJ Chen technol biotchol* 49 (1990).
- [23] Kurita K. *Prog Polym Sci* 26 (2001) 1921.
- [24] Y, Zhang, Xue C, Xue Y, Gao R, Zhang X. *Carbohydr Res* 340 (2005) 1914.(44) Raymond L, Morin FG, Marchessault RH. *Carbohydr Res*. 246 (1993).
- [25] Roberts GAF. *Chitin chemistry*. London: Macmillan Press (1992).
- [26] KM,Rudall ,Kenchington W. *Biol Rev* 40 (1973).
- [27] T, Sannan, Kurita K, Iwakura Y. *Makromol. Chem.* 177 (1976)
- [28] KM,Rudall , *J Polym Sci Part C* 28 (1969).
- [29] W, Kenchington. *Adaptation of insect peritrophic membranes to form cocoon fabrics in: The Insect Integument*. Hepburn R, ed., Amsterdam: Elsevier 497 (1976).
- [30] Shahidi Arachi J.K.V and Iron Y.J *J food. Chem* 37 (1989).
- [31] K, Kurita, Tomita K, Tada T, Ishii S, Nishimura SI, Shimoda K. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 31 (1993).
- [32] J, Brugnerotto ,Lizardi J, Goycoolea FM, ArguellesMonal W, Desbrières J, Rinaudo M. *Polymer* 42 (2001).
- [33] Y, Shigemasa, Matsuura H, Sashiwa H, Saimoto H. *Int J Biol Macromol* 18 (1996).
- [34] Rathke TD, Hudson SM. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 31 (1993).
- [35] *Chitosan disrupts the barrier properties of the outer membrane of Gram-negative bacteria*. *Int. J. Food Microb* 71, 2001.
- [36]] S. Deville, E. Saiz, A. P. Tomsia, *Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering, Biomaterials* (27) ,2006.
- [37] J.C.Elliot, *Structure and chemistry of the apatite and other calcium orthophosphates Series*, Amsterdam, Elsevier Editor,1994.
- [38] C. Xianmiao, L. Yubao, Z. Yi, Z. Li, L. Jidong, W. Huanan, *Properties and in vitro biological evaluation of nano-hydroxyapatite/chitosan membranes for bone guided regeneration, Mater. Sci. Eng. C*. 29 (2009).
- [39] T. Başargan, G. Nasün-Saygılı, *Spray-Dried Mesoporous Hydroxyapatite–Chitosan Biocomposites, Polym. Plast. Technol. Eng.* 54 (2015)
- [40] G. Ruphuy, A. Saralegi, J.C. Lopes, M.M. Dias, M.F. Barreiro, *Spray drying as a viable process to produce nano-hydroxyapatite/chitosan (n-HAp/CS) hybrid microparticles mimicking bone composition, Adv. Powder Technol.* 27 (2016).

REFERENCES

- [41] W. Fang, H. Zhang, J. Yin, B. Yang, Y. Zhang, J. Li, F. Yao, *Hydroxyapatite Crystal Formation in the Presence of Polysaccharide*, *Cryst. Growth Des.* 16 (2016).
- [42] Cui-Cui Ding, Shu-Hua Teng, He Pan « *In-situ generation of chitosan/hydroxyapatite composite microspheres for biomedical application*» *Materials Letters* 79 (2012).
- [43] Xuan Cai, Hua Tong, Xinyu Shen, Weixuan Chen, Juan Yan, Jiming Hua, « *Preparation and characterization of homogeneous chitosan–polylactic acid/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties* », *Article in press*, (2009)
- [44] Chao Xu, Deliang He, Liping Zeng, Shenglian Luo, « *A study of adsorption behavior of human serum albumin and ovalbumin on hydroxyapatite/chitosan composite* », *Journal of Advanced Research*, (2013).
- [45] Xuan Cai, Hua Tong, Xinyu Shen, Weixuan Chen, Juan Yan, Jiming Hu, « *Preparation and characterization of homogeneous chitosan–polylactic acid/hydroxyapatite nanocomposite for bone tissue engineering and evaluation of its mechanical properties* », *Materials Chemistry and Physics* 130 (2011).
- [46] K. R. Mohamed, Z. M. El-Rashidy, A. A. Salama, « *In vitro properties of nanohydroxyapatite/chitosan biocomposites* », *Ceramics International* 37, (2011).
- [47] G. Tsai.-J and Su W.-H. *Antimicrobial activity of shrimp chitosan against Escherichia coli*. *J. Food Protect* 62, 1999.
- [48] N.Fang , Chan V, Mao H.Q and Leong K.W. *Interactions of phospholipid bilayer with chitosan: effect of molecular weight and pH*. *Biomacromol* 2, 2001
- [49] W,Wan Ngah,. S., Teong, L. C, et Hanafiah, M. A. K. M. *Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review*. *Carbohydrate Polymers*, 83, (2011)
- [50] L. Bernard, M. Freche, J. L. Lacout, *Preparation of hydroxyapatite by neutralization at low temperature-Influence of purity of the raw material*, *Powder Technology*, (103), 1999 .
- [51] L. Bernard, M. Freche, J. L. Lacout, *Modeling of the dissolution of calcium hydroxyde in the preparation of hydroxyapatite by neutralization* , *Chemical Engineering Science*, (55) ,2000 .
- [52] A. Osaka, Y. Miura, K. Takeuchi, *Calcium apatite prepared from calcium hydroxyde and orthophosphoric acid*, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, (2), 1991.
- [53] M.L.Santos, A.O.Florentino, M.J. Saeki, *Synthèse d'hydroxyapatite par la méthode sol-gel à partir de précurseurs alternative : le nitrate de calcium et l'acide phosphorique*, *Chimie Électrique*, (30), 2005.
- [54] A. Benmoussa, C. Delaurent, J-L. Lacout, *Determination of cholecalciferol and related substances by calcium phosphate hydroxyapatite and calcium phosphate fluoroapatite high-performance liquid chromatography*, *Journal of Chromatography A*, (731), 1996.
- [55] M. Hadioui, *Thèse et cotutelle, université Toulouse III-Paul Sabatier et université M. Mammeri de Tizi-ouzou, Synthèse d'hydroxyapatite et de silice greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse* (2007)
- [56] S. Wuyts, E. De Vos Dirk, F. Verpoort, *A heterogeneous Ru-hydroxyapatite catalyst for mild racemization of alcohols*, *Journal of Catalysis* (219), 2003.

REFERENCES

- [57] Griffiths P.R., Haseth J.A. (2007). *Fourier Transformed Infrared Spectrometry, Second edition*. John Wiley & Sons, (2007).
- [58] Chao Xu, Deliang He, Liping Zeng, Shenglian Luo, « A study of adsorption behavior of human serum albumin and ovalbumin on hydroxyapatite/chitosan composite », *Journal of Advanced Research*, (2013)
- [59] C. Verwilghen, « Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incineration d'Ordures Ménagères », *Thèse de Doctorat, Université Paul SABATIER de Toulouse III*, (2006)
- [60] P. J. Panteix, « Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques à structure apatitique », *Thèse de Doctorat, Université de Limoges*, (2005).
- [61] C, Fernandez, M, Heinamaki J, Rasanen M, Maunu S.L, Karjalainen M, Nieto Acosta O.M, Iraizoz Colarte A and Yliruusi J, « Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. *Carbohydrate Polymers* 58, (2004).
- [62] Renata Czechowska-Biskup, Diana Jarosińska, Bożena Rokita, Piotr Ulański, Janusz M. Rosiak « Determination of degree of deacetylation of chitosan - comparison of methods » *Progress on Chemistry and Application of Chitin and Its ...*, 17, (2012).
- [63] M, Kasaai, « A review of several reported procedures to determine the degree of N-acetylation for chitin and chitosan using infrared spectroscopy », *Carbohydr Polym* 71, (2008).
- [64] A. Domard, M. Rinaudo, « Preparation and characterization of fully deacetylated chitosane », *Int J Biol Macromol* 5, (1983).
- [65] M. Lavertu Z. Xia, A. Serreqi, M. Berrada, A. Rodrigues, D. Wang, M. Buschmann, A. Gupta, « A validated ¹H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan », *J Pharm Biomed Anal* 32, (2003).
- [66] Thein-Han, W.W. and Misra, R.D.K. (2009), "Biomimetic chitosan-nanohydroxyapatite composite scaffolds for bone tissue engineering", *Acta Biomaterialia*, 5, (2009).
- [67] R.J. Samuels, solid state characterization of the structure of chitosan films. *Journal of polymer sciences*, 19, (1981).
- [68] L, Jiang,., Li, Y., Wang, X., Zhang, L., Wen, J. and Gong, M. Preparation and properties of nano-hydroxyapatite/ chitosan/carboxymethyl cellulose composite scaffold. *Carbohydrate Polym.* 74 (2008).
- [69] J, Li, Dou, Y., Yang, J., Yin, Y., Zhang, H., Yao, F., Wang, V. and Yao, K. Surface characterization and biocompatibility of micro- and nano-hydroxyapatite/chitosan-gelatin network films. *Mater. Sci. Engng C* 29 (2008).

Résumé:

L'objectif visé dans ce travail consiste à préparer des poudres d'hydroxyapatites et le chitosane par voie naturels qui consiste à l'extraction de Hydroxyapatite à partir des os et le Chitosane à partir de carapaces des crevettes. Nous avons procédé à l'élaboration de nos biomatériaux CS-HAP à des différents pourcentages (25%, 50% et 75%), la méthode sol-gel. Les poudres préparées ont été caractérisées par ATR et le DRX. Les résultats obtenus sont identiques à ceux rapporté dans la littérature. Les spectres de DRX montrent que l'hydroxyapatite est de bon cristallinité, les résultats montrent que le chitosane est de 65 desacétylé. Les composites obtenus par de ont été caractérisés par la DRX et ATR. La DRX révèle que la structure cristalline de composite augment avec la diminution de chitosane, et les analyses par ATR révèlent de nouvelles bandes caractéristiques du chitosane, qui apparaissent sur le composite HAP/Cs.

Mots clés : biomatériaux, Hydroxyapatite, biocompatible, chitosane, sol-gel.

Abstract:

This work is to prepare naturally occurring hydroxyapatite and chitosan powders that consist of extracting hydroxyapatite from bones and chitosan from shrimp shells. We proceeded to the development of our CS-HAP biomaterials at different percentages (25%, 50% and 75%), the sol-gel method. The powders prepared have been characterized by ATR and XRD. The results obtained are identical to those reported in the literature. The XRD spectra show that the hydroxyapatite is of good crystallinity, the results show that the chitosan is 65 desacetylated. The composites obtained by de were characterized by the DRX and ATR. XRD reveals that the crystalline composite structure increases with decreasing chitosan, and the ATR analyzes reveal new characteristic bands of chitosan, which appear on the HAP / Cs composite.

Key words: biomaterials, hydroxyapatite, biocompatible, chitosan, sol-gel.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو إعداد مساحيق هيدروكسيباتيت طبيعية وشيتوزان تتكون من استخراج هيدروكسيباتيت من العظام والشيتوزان من قذائف الروبيان. قمنا بتطوير المواد الحيوية بطريقة sol-gel. حضرنا Cs-hap بنسب مختلفة (25% ، 50% و 75%).

المساحيق المحضرة حللناها بوجود ATR و XRD النتائج التي تم الحصول عليها متطابقة مع تلك الواردة في النظري. تظهر أطياف XRD أن هيدروكسيباتيت ذو تبلور جيد ، وتبين النتائج أن الشيتوزان هو 65 أسيتيل. كانت المركبات التي تم الحصول عليها بواسطة de تتميز بوجود DRX و ATR يكشف XRD أن الهيكل المركب البلوري يزيد مع تناقص الشيتوزان ، وتكشف تحليلات ATR عن نطاقات مميزة جديدة من الشيتوزان ، والتي تظهر على مركب.

الكلمات المفتاحية: المواد الحيوية ، هيدروكسيباتيت ، متوافق حيويًا ، الشيتوزان