

N° d'ordre : 3347

# THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Sciences des Matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie - Matériaux

Présentée et soutenue le 10 / 10 / 2020 par :

**Adil BOUREGBA**

## Contribution à l'étude des propriétés liantes des silicates et phosphates de calcium $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ et $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

### JURY

Ali BOUKHARI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Président
Abdeljebbar DIOURI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Directeur de thèse
Taoufiq GUEDIRA	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Rapporteur/ Examineur
Omar SASSI	PES, Ecole Normale Supérieure, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Nacer KHACHANI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Rapporteur/ Examineur
Lahcen EL AMMARI	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V de Rabat	Examineur
Salah dine EL YOUBI	PES, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail de Kénitra	Examineur

Année Universitaire : 2019-2020

## Avant Propos

Les travaux présentés dans cette thèse ont été effectués au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) à la Faculté des Sciences de Rabat et au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Inorganiques et Organiques (LPCMIO) à l'Ecole Normale Supérieure (ENS) de Rabat.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse le Professeur **Abdeljebbar DIOURI**, je le remercie de m'avoir guidé, encouragé et conseillé et plus encore pour m'avoir fait confiance durant toute ces années.

Je présente ma profonde gratitude à Monsieur **Ali BOUKHARI** Professeur à la Faculté des Sciences, Université Mohammed V Rabat, Je lui exprime mes vifs remerciements pour ses précieux conseils, ses critiques instructives et son aide et de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je tiens à remercier sincèrement Monsieur **Taoufiq GUEDIRA**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail Kenitra, d'avoir accepté de rapporter et d'examiner ce travail.

Je présente ma profonde gratitude à Monsieur **Omar SASSI**, Professeur à l'ENS de Rabat, Université Mohammed V Rabat, pour son soutien, son aide et de m'avoir honoré en acceptant de rapporter et d'examiner ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur **Nacer KHACHANI**, Professeur à la Faculté des Sciences de Rabat, Université Mohammed V Rabat d'avoir si aimablement accepté de rapporter et d'examiner ce travail.

Il m'est très agréable d'exprimer une affectueuse et profonde gratitude à Monsieur **Lahcen EL AMMARI**, Professeur à la Faculté des Sciences Université Mohammed V Rabat, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'être examinateur et membre du Jury.

Je remercie également Monsieur **Salah dine EL YOUNI**, Professeur à la Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail Kenitra de m'avoir honoré en acceptant d'être examinateur de ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux aux professeurs et aux doctorants du Laboratoire de Chimie Appliquée des Matériaux (LCAM) à la Faculté des Sciences de Rabat.

Ma reconnaissance profonde va aussi à mes parents, à mes sœurs et frères et à toute ma famille pour leurs aides morales et matériels.

En fin, j'adresse mes remerciements à tous ce qui ont participé de près et de loin, à la réalisation de ce travail.

## Résumé

Ce travail expérimental concerne l'étude des propriétés liantes des silicates et phosphates de calcium, composés qui sont largement utilisés dans divers domaines tels que les matériaux de construction pour les silicates de calcium et dans le domaine biomédical pour les phosphates de calcium. Dans cette étude nous avons mis le point sur la valorisation de quelques sous-produits et déchets ; tels que l'utilisation de la gangue de charbon pour l'élaboration de briques écologiques et du coquillage (coquille de moules) et de verre pour la synthèse d'un clinker bélitique. Nous nous sommes également intéressés à l'effet de l'utilisation des activateurs sur les propriétés physico-chimiques de quelques phases cimentaires. Par ailleurs nous avons étudié la bioactivité des silicates bicalciques élaborés à base de poudres de coquillage et de verre et l'effet de la combinaison des silicates bicalciques et phosphates tricalciques, soit à l'état brute ou bien pour la synthèse de la silicocarnotite à partir du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Les conditions de bioactivité des matériaux résultants sont déterminées et les propriétés physico-chimiques sont mesurées.

Mots clés : Coquille de moule, poudre de verre, silicates bicalciques, phosphates tricalciques, bioactivité, clinker bélitique.

## Abstract

This experimental work concerns the study of the binding properties of calcium silicates and phosphates, compounds which are widely used in various fields such as building materials for calcium silicates and in the biomedical field for calcium phosphates. In this study we focused on the recovery of some by-products and waste; such as the use of coal matrix for the development of ecological bricks and the shell (mussel shell) and glass for the synthesis of a belitic clinker. We were also interested in the effect of the use of activators on the physicochemical properties of some cement phases. In addition, we have studied the bioactivity of dicalcium silicates made from shell and glass powders and the effect of the combination of bicalcium silicates and tricalcium phosphates, either in the raw state or for the synthesis of silicocarnotite from the  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  system. The bioactivity conditions of the resulting materials are determined and the physicochemical properties are measured.

**Keys words:** Mussel shell, glass powder, dicalcium silicate, tricalcium phosphate, bioactivity, belitic clinker.

# Sommaire

<i>Avant Propos</i> .....	2
<i>Résumé</i> .....	3
<i>Abstract</i> .....	4

Introduction Générale.....	14
----------------------------	----

## Chapitre I: Etude Bibliographique

I.1. Les silicates de calcium.....	17
I.1.1. Généralités sur les ciments Portland.....	17
I.1.1.1. <i>Historique</i> .....	17
I.1.1.2. <i>Composition du ciment Portland</i> .....	17
I.1.1.3. <i>Production du Ciment</i> .....	18
I.1.1.4. <i>Variétés allotropiques des phases majoritaires du clinker</i> .....	20
❖ <i>Variétés allotropiques du silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S)</i> .....	20
❖ <i>Variétés allotropiques du silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S)</i> .....	21
❖ <i>Les autres phases</i> .....	26
I.1.1.5. <i>Hydratation du Ciment Portland</i> .....	26
I.1.2. Propriétés liantes du silicate bicalcique (C <sub>2</sub> S).....	28
❖ <i>Hydratation des silicates (C<sub>2</sub>S et C<sub>3</sub>S)</i> .....	28
❖ <i>Les hydrates de la pâte de ciment</i> .....	29
❖ <i>Facteurs influençant le processus d'hydratation</i> .....	33
I.1.3. Intérêt du ciment bélitique.....	36
❖ <i>Economie de l'énergie</i> .....	36
❖ <i>Protection de l'environnement</i> .....	36
❖ <i>Durabilité et conservation des matériaux</i> .....	37
I.2. Activation Alcaline des matériaux .....	37
I.2.1. Généralités.....	37
I.2.2. Avantages de l'activation alcaline.....	40
❖ <i>La perspective mondiale: Diminution des émissions des gaz à effet de serre</i> .....	40
❖ <i>Des bénéfices commerciaux</i> .....	40
I.2.3. Activation alcaline de la bélite .....	40
I.3. Les matériaux d'addition .....	41
I.3.1. Le coquillage des moules .....	42

I.3.2.	La poudre de verre.....	42
I.3.3.	La gangue de charbon.....	42
I.4.	Les phosphates de calcium.....	43
I.4.1.	Généralité sur les biomatériaux .....	43
I.4.1.1.	<i>Les biomatériaux céramiques</i> .....	44
❖	<i>Les biomatériaux inertes :</i> .....	45
❖	<i>Les matériaux céramiques actifs</i> .....	45
❖	<i>Les matériaux biorésorbables</i> .....	46
I.4.1.2.	<i>Les biomatériaux métalliques</i> .....	47
I.4.1.3.	<i>Les biomatériaux polymériques</i> .....	47
I.4.2.	Les phosphates de calcium .....	47
I.4.2.1.	<i>Les pyrophosphates de calcium</i> .....	48
I.4.2.2.	<i>Le phosphate tricalcique</i> .....	48
❖	<i>Le phosphate tricalcique amorphe (PTCam)</i> .....	49
❖	<i>Le phosphate tricalcique apatitique (PTCa)</i> .....	49
❖	<i>Les phosphates tricalciques <math>\alpha</math> et <math>\beta</math> (<math>\alpha</math> et <math>\beta</math>-PTC)</i> .....	49
I.5.	L'hydroxyapatite.....	50
I.5.1.	Généralités.....	50
I.5.2.	Propriétés et structure de l'hydroxyapatite .....	50
I.5.3.	Intérêt biologique de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique $\beta$ .....	52
I.5.4.	L'hydroxyapatite silicatée et la silicocarnotite.....	53
I.5.4.1.	<i>Intérêt biologique du silicium</i> .....	53
I.5.4.2.	<i>L'hydroxyapatite silicatée</i> .....	54
❖	<i>Le modèle structural</i> .....	54
❖	<i>La synthèse des apatites silicatées</i> .....	55
I.5.4.3.	<i>La silicocarnotite <math>Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)</math></i> .....	56
I.5.4.4.	<i>Evaluation biologique des hydroxyapatites silicatées</i> .....	59
❖	<i>Le test de bioactivité du matériau</i> .....	59
❖	<i>Comportement biologique des hydroxyapatites silicatées</i> .....	60

## **Chapitre II : Méthodes & Techniques expérimentales**

Introduction.....	63
II.1. Méthodes de préparation des échantillons.....	63
II.1.1 Préparation des poudres .....	63

II.1.2. Préparation du milieu biologique.....	64
II.2. Techniques expérimentales.....	65
II.2.1. Analyse par fluorescence X.....	65
II.2.1.1. Principe.....	65
II.2.1.2. Mode d'emploi.....	65
II.2.2. Diffraction de Rayons X (DRX).....	67
II.2.2.1. Définition.....	67
II.2.2.2. Principe de la méthode.....	67
II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	68
II.2.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et différentiel (ATD).....	69
II.2.4.1. Analyse Thermogravimétrique ATG.....	69
II.2.4.2. Analyse Thermique Différentiel ATD.....	69
II.2.5. Calorimétrie isotherme.....	70
II.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX).....	72
II.2.7. Résistance mécanique.....	72
II.2.8. Propriétés thermiques.....	73
Conclusion.....	74

### **Chapitre III : Matériaux cimentaires à base de clinker bélitique et de matériaux d'addition**

Introduction.....	76
III.1. Valorisation des poudres de verre et de coquillage dans la synthèse d'un clinker bélitique.....	76
III.1.1. Méthode de préparation de la poudre.....	76
III.1.2. Résultats et discussion.....	77
III.1.2.1. Caractérisation de la poudre synthétisée à 1050°C.....	77
III.1.2.2. Analyse minéralogique de C <sub>2</sub> S hydratée.....	79
III.1.2.3. Résistance à la compression.....	80
III.2. Activation alcaline du silicate bicalcique par Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et eau de lavage du verre.....	81
III.2.1. Préparation des échantillons.....	81
III.2.2. Résultats et discussion.....	82
III.2.2.1. Calorimétrie isotherme.....	82
III.2.2.2. Diffraction des rayons X.....	84
III.2.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	87
III.2.2.4. Résistance à la compression.....	93

III.2.2.5. Discussion .....	94
III.3. Elaboration de briques écologiques à partir des déchets de charbon de la mine de Jerada.....	96
III.3.1. Caractérisation de la gangue de charbon .....	96
III.3.2. Elaboration du liant & moulage des échantillons .....	98
III.3.2.1. Elaboration du liant .....	98
III.3.2.2 Moulage des échantillons .....	99
III.3.3. Résultats et discussion.....	100
III.3.3.1. Résistance à la compression.....	100
III.3.3.2. Propriétés thermiques .....	101

## **Chapitre IV : Bioactivité de matériaux à base de silicates et phosphates de calcium**

### **Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**

Introduction .....	105
IV.1. Formation d'hydroxyapatite dans le sang humain complet à partir de silicate bicalcique .....	105
IV.1. 1. Préparation des échantillons.....	105
IV.1. 2. Le test de bioactivité .....	105
IV.1. 3. Résultats et discussion.....	106
IV.2. Modification d'un ciment β-silicate bicalcique par un β-phosphate tricalcique : bioactivité in vitro et résistances mécaniques .....	109
IV.2.1. Préparation des échantillons.....	109
IV.2.2. Test In vitro dans la salive artificielle .....	112
IV.2.3. Résultats et discussion.....	112
IV.2.2.1. Résultats.....	112
IV.2.2. 2. Discussion.....	119
IV.3. Synthèse de la Silicocarnotite et sa bioactivité dans la salive artificielle .....	120
IV.3. 1. Préparation des échantillons.....	121
IV.3.1.1. Synthèse chimique.....	121
IV.3.1.2. Test de bioactivité .....	122
IV.3. 2. Résultats et discussion.....	122
IV.3. 2.1. Caractérisation de la Silicocarnotite (DRX et FT-IR).....	122
IV.3. 2. 2. Evaluation biologique.....	127
Conclusion Générale .....	132
Références .....	134



## Liste des figures

Figure I. 1. Phases du clinker Portland vues par microscope optique [7] .....	20
Figure I. 2. Variétés allotropiques du silicate tricalcique (C <sub>3</sub> S) .....	21
Figure I. 3. Variétés allotropiques du silicate bicalcique. ....	22
Figure I. 4. Structure cristalline de β-Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> [17].....	23
Figure I. 5. Cristaux de la bélite sous microscope électronique à balayage [13] .....	25
Figure I. 6. Evolution schématique de la quantité de chaleur dégagée lors del'hydratation[23].....	27
Figure I.7. C-S-H (a), Portlandite (b) [5].....	30
Figure I. 8. Structure de la tobermorite, structure de type «dreirketten». La distinction est faite entre les tétraèdres pontant (Bridging tetrahedra, B) ou non (paired tetrahedra, P)[20].....	31
Figure I. 9. Schématisation d'un grain de ciment en cours d'hydratation .....	32
Figure I. 10. Spectres de bioactivité des différents implants biocéramiques : (a) Bioactivité relative et (b) Temps de la formation d'une liaison entre l'os et la surface de l'implant [(A) 45S5 Bioverre®, (B) Minal3 Ceravital®, (C) 55S4.3 Bioverre®, (D) A/W verre-ceramique, (E) HA, (F) KGy213 Ceravital®].....	46
Figure I. 11. Projection dans le plan de base (001) de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite .....	51
Figure I. 12. Structure de l'HAp et substitution SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> - PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> [102].....	54
Figure I. 13. Section du diagramme de phase du système 2CaO.SiO <sub>2</sub> - 3CaO.P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> proposé par.....	57
Figure II. 1. Appareil de spectrométrie par fluorescence des rayons X. (AXIOS Cement – DY2135). 66	66
Figure II. 2. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires. ....	67
Figure II. 3. Schéma d'un diffractomètre à détecteur.....	68
Figure II. 4. Schéma du principe du fonctionnement d'un analyseur ATD & ATG .....	70
Figure II. 5. Coupe verticale du microcalorimètre .....	71
Figure II. 6. Microscope électronique à balayage (SEM).....	72
Figure II. 7. Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la résistance à compression.....	73
Figure II. 8. Test de conductivité thermique .....	74
Figure III. 1. Diffractogramme de rayon X de la phase C <sub>2</sub> S synthétisée à 1050°C.....	78
Figure III. 2. Spectre d'infrarouge de la phase C <sub>2</sub> S synthétisée à 1050°C .....	78
Figure III. 3. Image de MEB de la phase C <sub>2</sub> S synthétisée à 1050°C.....	79
Figure III. 4. Diffractogramme de RX de C <sub>2</sub> S hydratée de 2 à 72 jours .....	80
Figure III. 5. Analyse calorimétrique des échantillons hydratés avec l'eau (W), avec Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et avec l'eau de lavage de verre (WG).....	83
Figure III. 6. DRX de C <sub>2</sub> S hydratée par l'eau déionisée (C <sub>2</sub> S-W) .....	85
Figure III. 7. DRX de C <sub>2</sub> S hydratée par Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> S-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....	86
Figure III. 8. DRX de C <sub>2</sub> S hydratée par l'eau de lavage de verre WG (C <sub>2</sub> S-WG).....	87
Figure III. 9. Image de MEB de différents échantillons (C <sub>2</sub> S-W, C <sub>2</sub> S-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et C <sub>2</sub> S-WG) hydratés à 2, 7 et 28 jours (W: Eau déionisée; N: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ; WG: Eau de lavage de verre (water glass)). .....	88
Figure III. 10. Analyse de MEB/EDS de C <sub>2</sub> S hydratés avec l'eau déionisée ((C <sub>2</sub> S-W) à 90 jours. ....	89
Figure III. 11. Analyse de MEB/EDS de C <sub>2</sub> S hydratés avec Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> S-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )à 90 jours.....	91
Figure III. 12. Analyse de MEB/EDS de C <sub>2</sub> S hydratés avec l'eau de lavage de verre (C <sub>2</sub> S-WG) à 90 jours.....	92

Figure III. 13. Résistance à la compression des pâtes de C <sub>2</sub> S hydratée avec l'eau déionisée (C <sub>2</sub> S-W), (C <sub>2</sub> S-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) et l'eau de lavage de verre (C <sub>2</sub> S-WG). .....	94
Figure III. 14. Diffractogrammes des rayons X de la gangue CW: Q= quartz; M = .....	97
Figure III. 15. Courbe de DSC/TG pour l'échantillon CW sous atmosphère d'air-.....	98
Figure III. 16. Résistance à la compression de différents échantillons .....	100
Figure III. 17. Conductivité thermique et capacité calorifique volumétrique des blocs brique .....	102
Figure IV. 1. Spectres DRX de la poudre de C <sub>2</sub> S avant et après immersion dans le sang humain complet.....	107
Figure IV. 2. Spectres IR de la poudre de C <sub>2</sub> S avant et après immersion dans le sang humain complet .....	108
Figure IV. 3. DRX des matériaux de départ. ....	111
Figure IV. 4. Image de MEB des échantillons : C <sub>2</sub> S (a), C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P (b) et C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P-Zn/Bi (c) (100µm).....	111
Figure IV. 5. Diffractogrammes DRX de C <sub>2</sub> S - C <sub>3</sub> P avant et après immersion dans la salive artificielle .....	113
Figure IV. 6. Diffractogrammes DRX de C <sub>2</sub> S et C <sub>2</sub> S - C <sub>3</sub> P avant et après 24 heures d'immersion dans la salive artificielle .....	114
Figure IV. 7. Spectres Infrarouge (FT-IR) de C <sub>2</sub> S et C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P avant immersion dans la salive artificielle .....	115
Figure IV. 8. Spectres Infrarouge FTIR de C <sub>2</sub> S et C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P après 24 heures d'immersion dans la salive artificielle. ....	116
Figure IV. 9. Image de MEB/EDS de C <sub>2</sub> S-C <sub>3</sub> P-Zn/Bi .....	117
Figure IV. 10. Images des échantillons cylindriques durant les tests mécaniques .....	118
Figure IV. 11. Résistance à la compression des échantillons à 28 et 72 jours. ....	119
Figure IV. 12. Diffractogramme de RX des matériaux de départ (β-C <sub>2</sub> S et β-C <sub>3</sub> P) .....	123
Figure IV. 13. Spectre de FT-IR des matériaux de départ (β-C <sub>2</sub> S,β-C <sub>3</sub> P) et la silicocarnotite (SC).....	124
Figure IV. 14. Diffractogramme de DRX de la silicocarnotite synthétisée.....	125
Figure IV. 15. Images de MEB et EDS de la silicocarnotite synthétisée ((a) *500 and (b) *2000). .....	126
Figure IV. 16. Diffractogramme de RX de la silicocarnotite avant et après immersion dans la salive artificielle. ....	128
Figure IV. 17. Image de MEB et EDS de la silicocarnotite après immersion dans la salive. ....	130

### Liste des tableaux

Tableau I. 1. Notations cimentaires.....	17
Tableau I. 2. Composition chimique moyenne du ciment Portland .....	18
Tableau I. 3. Classement des 18 plus grands producteurs Mondiaux de ciments .....	19
Tableau I. 4. Principales phases du clinker .....	20
Tableau I. 5. Transformation polymorphique du silicate bicalcique (C <sub>2</sub> S) en fonction de la température [13] .....	22
Tableau I. 6. Données cristallographiques des phases du silicate bicalcique (C <sub>2</sub> S) [17] .....	23
Tableau I. 7. Bandes d'absorption des polymorphes de C <sub>2</sub> S [18] .....	25
Tableau I. 8. Propriétés physiques des hydrates de la pâte de ciment mature[27] .....	33
Tableau I. 9. Résumé de différentes combinaisons de matériaux et activateurs alcalins [47]......	38
Tableau I. 10. Classement des biomatériaux céramiques selon leur réactivité en milieu biologique ...	45

Tableau I. 11. Les différents orthophosphates de calcium (1 phosphates de calcium obtenus à basse température, 2 phosphates de calcium obtenus à haute température).....	48
Tableau I. 12. Paramètres thermo physiques et mécaniques de l’HAp .....	52
Tableau I. 13. Composition chimique des tissus durs .....	53
Tableau I. 14. Principales raies de diffraction de la silicocarnotite en comparaison avec celles de l’hydroxyapatite et du $\alpha$ -PTC .....	58
Tableau I.15. Concentrations d’ions (en mM) et pH de FCS (H) et ceux de plasma du corps humain	59
Tableau I. 16. Composition chimiques de la salive SAGF.....	60
Tableau II. 1. Composition chimique des coquilles de moules et de la poudre de verre (% massique)	64
Tableau III. 1. Traitement thermique du mélange poudre de coquille et de verre. ....	77
Tableau III. 2. Résistance à la compression (MPa) à 28 et 72 jours .....	81
Tableau III. 3. Composition chimique du verre avant et après drainage (wt. %). ....	82
Tableau III. 4. Composition chimique de la gangue de charbon de Jerada .....	96
Tableau III. 5. Composition du liant élaboré (LTCW).....	99
Tableau III. 6. Composition des échantillons de mortiers et briques .....	99
Tableau IV. 1. Pourcentage massique des matériaux de départ dans les échantillons utilisés.....	110
Tableau IV. 2. Evolution de pH durant l’immersion des pastilles dans la salive artificielle.....	112
Tableau IV. 3. Radio-opacité de différents matériaux [144] .....	118
Tableau IV. 4. Analyse chimique des matériaux de départ et de la phase $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ obtenue ....	121
Tableau IV. 5. Evolution du pH des solutions avec le temps d’immersion.....	122

## Liste des abréviations et nomenclatures

XRF / FX : Fluorescence de rayons X  
XRD / DRX : Diffraction de rayons X  
FTIR / IRTF : Infra-rouge à transformée de Fourier  
ATD : Analyse thermique différentielle  
ATG : Analyse thermogravimétrique  
MEB / SEM : Microscopie électronique à balayage  
EDX/EDS : Spectrométrie à dispersion d'énergie  
CW : Gangue de charbon (Coal waste)  
C<sub>2</sub>S : Silicate bicalcique  
C<sub>3</sub>S : Silicate tricalcique  
C<sub>3</sub>A : Aluminate tétracalcique  
C<sub>4</sub>AF : Alumino-ferrite tétracalcique  
C-S-H : Silicate de calcium hydraté  
CH: Portlandite  
AFm : Monosulfoaluminate de calcium hydraté  
AFt : Ettringite  
LSF : Module de saturation en chaux (Lime Saturation Factor)  
MS : Module de silice (Silica Ratio)  
MA : Module alumino-Ferrique  
HAp : Hydroxyapatite  
PTC : Phosphate tricalcique  
SC : Silicocarnotite  
GES : Gaz à effet de serre  
MAA : Matériaux activés par alcalin

## Liste des publications

**1- Bouregba, A.**, Ez-zaki, H., Diouri, A., and Sassi, O. *Dicalcium silicate hydration behavior in the presence of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and water glass*, Asian J Civ Eng 20 (2019) 857-867.

**2- A. Bouregba H.**, Ez-zaki, A. Diouri, O. Sassi. *β-Dicalcium Silicate Cement Modified with β-Tricalcium Phosphate: In Vitro Bioactivity and Mechanical Strength*. Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering 35 (2018) 9-19

**3- Adil Bouregba** and Abdeljebbar Diouri, *Silicocarnotite synthesis and bioactivity in artificial saliva medium*, Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering 38 (2018) 38-46.

**4- A. Bouregba**, B. Elghattas, A. Diouri, A. Boukhari and T. Guedira, *Influence of Fluorine on Clinker burnability and mechanical properties of CPA Moroccan cement*. In: MATEC Web of Conferences. EDP Sciences 149 (2018) 01075.

**5- Ez-zaki, H.**, Diouri, A., **Bouregba, A.**, Amor, F., Chhaiba, S., Sassi, O., & ElRhaffari, Y. *Ecofriendly bricks elaborated from coal waste of Moroccan Jerada Mining*. In: MATEC Web of Conferences. EDP Sciences 149 (2018) 01043.

**6- A. Bouregba**, F. Amor, H. Ez-zaki, A. Diouri and O. Sassi, *Ecofriendly synthesis of belite rich clinker from waste glass and mussel shell Powders*. In: MATEC Web of Conferences. EDP Sciences 149 (2018) 01021.

**7- A. Bouregba** and A. Diouri, *Potential formation of hydroxyapatite in total blood and dicalcium silicate elaborated from shell and glass powders*, Materials Letters 183 (2016) 405–407.

### Communication orale :

**A. Bouregba**, F. Amor, H. Ez-zaki, A. Diouri and O. Sassi, *Valorisation des poudres de verre et de coquillage dans la synthèse de clinker bélitique*, 2<sup>nd</sup> International Congress on Materials & Structural Stability, Rabat, Morocco, 22-25 November 2017.

### Communication affichée :

**A. Bouregba**, B. Elghattas, A. Diouri, A. Boukhari and T. Guedira, *Influence de la fluorine sur l'aptitude à la cuisson du clinker et sur les propriétés mécaniques d'un ciment CPA marocain*, 2<sup>nd</sup> International Congress on Materials & Structural Stability, Rabat, Morocco, 22-25 November 2017.

## Introduction Générale

Les silicates et les phosphates de calcium sont deux classes de matériaux qui sont très utilisées dans divers domaines de la vie quotidienne vu les caractéristiques physico-chimiques intéressantes qu'elles possèdent. Les silicates de calcium sont utilisés dans le domaine des matériaux de construction et constituent les phases primordiales des clinkers des liants de ciment Portland, alors que les phosphates de calcium sont présents dans plusieurs compositions et structures des biomatériaux et présentent également des propriétés liantes.

Les silicates de calcium ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) et  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ( $\text{C}_3\text{S}$ )), sont les phases majoritaires des ciments Portland ordinaire. Ce dernier est devenu la deuxième substance consommée dans le monde après l'eau. Jour après jour la production de cette matière augmente, mais le dégagement du gaz  $\text{CO}_2$  résultant du procédé de fabrication, augmente aussi ce qui met les industries cimentaires face à des défis pour respecter les réglementations mondiales sévères qui visent à réduire l'émission des gaz à effet de serre. Les chercheurs, depuis plusieurs années, ont consacré beaucoup de travaux de recherche pour gagner ce défi. Dans ce sens la production d'un ciment bélitique, dont l'alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ) phase la plus énergivore et la plus productive de  $\text{CO}_2$  est remplacée par la bélite ( $\text{C}_2\text{S}$ ). Ceci permet d'économiser l'énergie thermique et de réduire les émissions de  $\text{CO}_2$ , car d'une part la formation de  $\text{C}_2\text{S}$  s'achève à des températures de cuisson plus basse comparativement au  $\text{C}_3\text{S}$  et, d'autre part, le cru nécessite un mélange ayant une plus faible teneur en  $\text{CaCO}_3$ . Le problème qui persiste réside dans les propriétés mécaniques faibles à jeune âge des ciments bélitiques et dans la recherche de moyens d'augmenter leur réactivité hydraulique. Plusieurs méthodes ont été étudiées en incluant des activateurs chimiques et des minéralisateurs dans le but de synthétiser un écociment bélitique de réactivité hydraulique similaire ou proche de celle du ciment alitique ordinaire [1].

Par ailleurs le phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{C}_3\text{P}$ ) ou (PTC) est utilisé dans le domaine des biomatériaux. Selon la définition du terme biomatériau adopté en 1986 par la société européenne des biomatériaux [2], un biomatériau est un « matériau destiné à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps » Ces matériaux non vivants doivent, d'une part interagir avec les systèmes biologiques et satisfaire à des caractéristiques physico-

chimiques appropriées au site d'implantation et à la fonction à remplir, et d'autre part ne pas avoir d'effet toxique ou provoquer de réaction inflammatoire après implantation c'est-à-dire être biocompatibles [3]. Les recherches dans ce domaine ne cessent d'avancer et il y a une grande nécessité d'enrichir les classes de ces matériaux. L'hydroxyapatite (HAp,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) est utilisée comme revêtement dans l'industrie biomédicale depuis plusieurs décades pour les implants dentaires et orthopédiques, elle semble être le matériau céramique le plus adéquat pour la construction du tissu osseux artificiel grâce à ses excellentes propriétés de biocompatibilité. Malheureusement, les caractéristiques mécaniques des céramiques pures d'HAp sont mauvaises ce qui limite leurs applications médicales [4]. Les recherches à ce propos se poursuivent intensément afin de trouver une méthode adéquate pour améliorer les propriétés mécaniques des hydroxyapatites.

Le présent travail porte sur l'étude des propriétés liantes des silicates et phosphates de calcium et sera structuré en quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à des généralités sur les silicates et les phosphates de calcium ainsi que sur les différents matériaux de départ ou activateurs utilisés dans la préparation des différentes phases élaborées. Cette étude bibliographique présente aussi une synthèse des différents travaux publiés concernant le sujet. Le deuxième chapitre présente les matériaux et les techniques expérimentales utilisées dans le but de fournir les informations utiles et les différents protocoles de synthèse des phases et les techniques de caractérisation des produits synthétisés durant ce travail. Le troisième chapitre est dédié à l'étude et la caractérisation des matériaux cimentaires élaborés à base de clinker bélitique et de matériaux d'addition. Dans ce chapitre nous allons prouver d'une part la faisabilité de synthétiser un clinker bélitique à base de poudres de coquillage et de verre. Un autre exemple de recyclage de déchets de charbon est présenté par l'élaboration de briques écologiques à base de la gangue de charbon de la mine de Jerrada. D'autre part nous étudions l'effet d'un activateur sur les propriétés d'un clinker bélitique. Dans le quatrième chapitre nous présenterons nos résultats concernant la synthèse et la bioactivité de matériaux élaborés à partir du coquillage et de poudre de verre ainsi que l'effet de combiner les silicates bicalciques avec les phosphates tricalciques, soit à l'état brut ou lors de la synthèse de la silicocarnotite dans le système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$ .

## **Chapitre I: Etude bibliographique**



## I.1. Les silicates de calcium

### I.1.1. Généralités sur les ciments Portland

Le ciment Portland est un liant hydraulique obtenu après traitement thermique à 1450°C d'un mélange convenable d'argile et de calcaire. Le produit obtenu après calcination et broyage est le Clinker auquel on rajoute une faible quantité de gypse pour retarder la prise lors de l'hydratation assurant ainsi une meilleure maniabilité.

#### I.1.1.1. Historique

L'utilisation et la fabrication du ciment remontent à l'antiquité. En effet, les Romains et les Grecs savaient fabriquer du ciment. Ils utilisaient la chaux ( $\text{CaCO}_3$ ) mélangée avec le sable et des matériaux d'origine volcanique : c'est la réaction pouzzolanique. On appelle pouzzolanes, les minéraux qui rentrent dans cette réaction et qui sont composés dans leur grande partie de silice et d'alumine. Joseph Aspdin est considéré comme l'inventeur du ciment qu'on utilise aujourd'hui : il en a breveté l'appellation en 1824. On peut cependant noter que Smeaton, rapporte en 1793, la synthèse d'un matériau proche du ciment à partir d'un calcaire argileux et de cendres volcaniques siliceuses. Il obtint un mortier aussi dur et du même aspect que la pierre de la presqu'île de Portland, au sud de l'Angleterre. L'appellation de Ciment Portland a été alors conservée jusqu'à nos jours [5].

#### I.1.1.2. Composition du ciment Portland

Il est d'usage dans la nomenclature des phases des ciments d'exprimer les composants du ciment par des sommes d'oxydes. Cette notation est assez utile dans le calcul des quantités mais elle ne rend compte en aucun cas de la spécificité structurale. La nomenclature cimentière consiste aussi à abrégier les oxydes et les remplacer par des lettres capitales. Le tableau I.1 résume les principales abréviations relatives à la chimie du ciment.

Tableau I. 1. Notations cimentaires

C=CaO	F= $\text{Fe}_2\text{O}_3$	N= $\text{Na}_2\text{O}_3$	H= $\text{H}_2\text{O}$
S= $\text{SiO}_2$	M= $\text{MgO}$	T= $\text{TiO}_2$	$\bar{\text{C}}$ = $\text{CO}_2$
A= $\text{Al}_2\text{O}_3$	$\bar{\text{S}}$ = $\text{SO}_3$	P= $\text{P}_2\text{O}_5$	K= $\text{K}_2\text{O}$

Le ciment Portland est composé du clinker, de sulfates de calcium ajoutés au broyeur, de gypse (5%) et d'ajouts éventuels (laitiers, cendres volantes, pouzzolanes ou fillers organiques

ou inorganiques). Le clinker contient donc un certain nombre de constituants dont la teneur varie suivant la catégorie de ciment considérée. Les teneurs en ces composés telles qu'elles ont été révélées par analyse chimique sont résumées dans le tableau I.2.

Tableau I. 2. Composition chimique moyenne du ciment Portland

Oxydes	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Teneur %	62-67	19-25	2-9	1-5	1-3	0-3	0.6	0.2

### *1.1.1.3. Production du Ciment*

Le ciment portland est le plus utilisé des liants hydrauliques. Il entre dans la composition du béton, auquel il confère notamment sa résistance. Le ciment est un matériau de construction de haute qualité, économique, et utilisé dans les projets de construction du monde entier. L'industrie du ciment fait face au défi de la réduction des émissions de CO<sub>2</sub>. Pour produire le clinker, principal composant du ciment, les fours doivent atteindre des températures supérieures à 1450 °C. La conséquence est néfaste pour les cimenteries et la production de gaz à effet de serre atteint 5% à 7% du CO<sub>2</sub> au niveau mondial. Les marchés émergents consomment aujourd'hui 90 % de la production de ciment, contre 65 % au début des années 1990 [6].

Selon l'organisation des cimenteries en Europe (Cembureau), la Chine reste, de loin, le premier producteur avec 66.64% du total mondial, avec ses 2,316 milliards de tonnes annuelles, soit 1,7 tonne par habitant. Les classements des tableaux ci-dessus présentent, par ordre décroissant, les Pays producteurs de ciment hydraulique, pour les 20 premiers mondiaux en 2017, comparés à 2016, 2015 et à 2014 [6].

Tableau I. 3. Classement des 18 plus grands producteurs Mondiaux de ciments

En millions de tonnes; e = estimé	2014	2015	2016	2017	Pourcentage
Chine	2480.00	2350.00	2410.00	2316.00	66.64
Inde	260.00	270.00	290.00	280.00	8.06
EU28*	166.80	167.20	169.10	175.10	5.04
USA	83.20	83.40	85.90	88.50	2.55
Brésil	72.00	72.00	60.00	54.00	1.55
Turquie	71.20	71.40	75.40	80.60	2.32
Russie	68.40	69.00	56.00	58.00	1.67
Indonésie	65.00	65.00	63.00	69.00	1.99
Corée du Sude	63.20	63.00	55.00	62.60	1.80
Japon	53.80	55.00	56.00	55.20	1.59
Arabie Saoudite	55.00	55.00	61.00	63.00	1.81
Mexique	35.00	39.80	40.80	46.10	1.33
Allemagne	32.10	31.10	32.70	34.00	0.98
Italie	21.40	20.80	19.30	19.30	0.56
France	16.40	15.60	15.90	16.90	0.49
Afrique du Sud	13.80	14.00	13.60	13.60	0.39
Canada	12.80	12.50	11.90	12.70	0.37
Argentine	11.80	12.20	10.90	12.20	0.35
Royaume-Uni	9.30	9.60	9.40	9.40	0.27
Australie	9.30	9.30	9.40	9.40	0.27
<b>Totale</b>	<b>3600.50</b>	<b>3485.90</b>	<b>3545.30</b>	<b>3475.60</b>	<b>100.00</b>

\*EU28= Compilation des dernière données disponibles

Le principal composant du ciment est le clinker, la production de ce dernier suit un processus industriel énergivore et très émetteur de gaz à effet de serre (GES). En effet, on chauffe à 1450°C un mélange de calcaire (80%) et d'argile (20%). Lors de la chauffe, le calcaire se décarbonate, libérant ainsi du dioxyde de carbone dans l'atmosphère, équivalent à 44% de la masse de calcaire introduite. Suite à cette décarbonatation, les minéraux se réarrangent au sein du cru pour former du clinker, constitué des quatre phases principales décrites par Bogue, alite ou  $C_3S$ , belite ou  $C_2S$  ainsi que deux phases  $C_3A$  et  $C_4AF$ . qui sont résumé dans le tableau I.4. Ces constitutions diffèrent d'un type de ciment à un autre.

Tableau I. 4. Principales phases du clinker

Phases	Noms	Notation cimentaire	Formule brute	% massique dans le clinker
Alite	Silicate tricalcique	$C_3S$	$Ca_3SiO_5$	60-65
Bélite	Silicate bicalcique	$C_2S$	$Ca_2SiO_4$	10-20
Célite	Aluminate tricalcique	$C_3A$	$Ca_3Al_2O_6$	08-10
Célite II	Aluminoferrite tétracalcique	$C_4AF$	$Ca_4Al_2O_{10}Fe_2$	08-10

La vue au microscope optique d'une lame mince de clinker (Figure I.1) montre que le  $C_3S$  est facilement reconnaissable à ses grands cristaux aux contours polygonaux. Pour le  $C_2S$ , les cristaux sont plutôt arrondis et présentent des stries à la surface. Quant à la partie blanche réfléchissante est constitué par la  $C_3A$  et  $C_4AF$ .

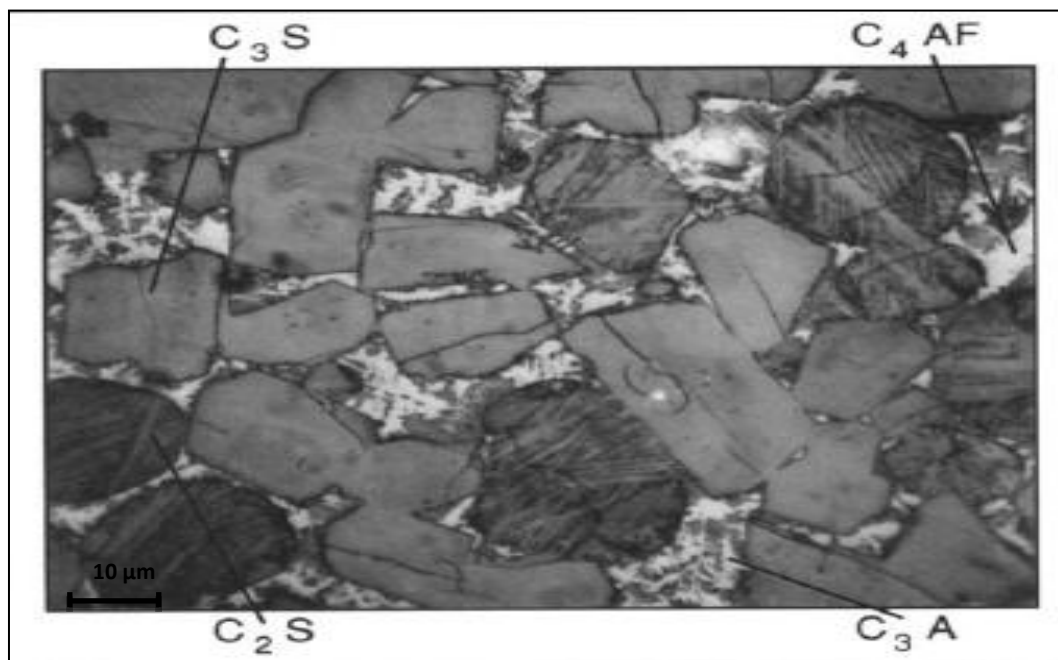


Figure I. 1. Phases du clinker Portland vues par microscope optique [7]

#### ***1.1.1.4. Variétés allotropiques des phases majoritaires du clinker***

##### ***❖ Variétés allotropiques du silicate tricalcique ( $C_3S$ )***

Le silicate tricalcique  $Ca_3SiO_5$  (Alite) est le majeur constituant du clinker de ciment Portland ordinaire (40 à 70%). La structure de  $C_3S$  est complexe dépendant de la température ou des impuretés issues de la composition des matières premières et de la nature du combustible. Cette phase est obtenue à des températures dépassant 1250 °C sous forme rhomboédrique. A

des températures en dessous de 1250 °C,  $C_3S$  est instable ; et se décompose en  $CaO + C_2S$  d'un point de vue thermodynamique, même s'elle est toujours obtenue à température ambiante dans le clinker par le refroidissement est rapide. Par un refroidissement lent, le  $C_3S$  passe à travers sept phases polymorphiques, difficiles à différencier à l'aide de diffractogrammes à rayons X : trois polymorphes tricliniques (T1, T2, T3), trois formes monocliniques (M1, M2, M3) et un polymorphe rhomboédrique à haute température (R) selon la séquence suivante résumée dans la figure I.2[8].

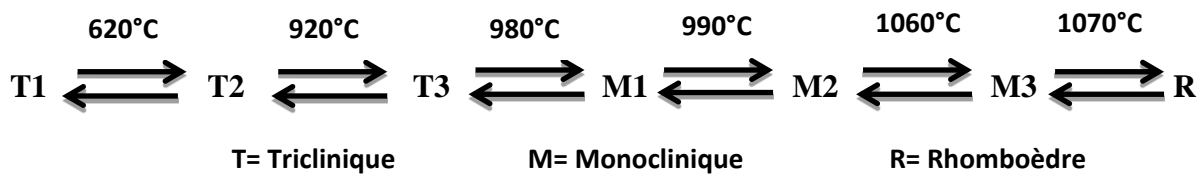


Figure I. 2. Variétés allotropiques du silicate tricalcique ( $C_3S$ )

❖ Variétés allotropiques du silicate bicalcique ( $C_2S$ )

Les variétés du silicate bicalcique  $Ca_2SiO_4$  (Belite) ( $C_2S$ ) ont suscité une attention soutenue en raison de leurs applications étendues dans plusieurs domaines autres que le ciment tels que la céramique, les médicaments et les matériaux bioactifs et biologiques [9]. La belite est l'un des composants principaux du ciment Portland. Il constitue 15 à 30% en poids de clinker et présente cinq formes allotropiques:  $\alpha$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  [10, 11]. La forme  $\beta$  est une phase monoclinique métastable à 500°C, elle est active sur le plan hydraulique [12]. Au contraire, la forme  $\gamma$  stable à la température ambiante elle cristallise dans une structure de type olivine avec une maille orthorhombique et elle est inactive vis-à-vis de la réaction à l'eau [13]. Les formes  $\alpha$ ,  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$  sont stabilisées à la température ambiante par l'incorporation dans leur structure d'ions étrangers[11, 14] le réseau cristallin de la formes  $\alpha$ , cependant  $\alpha'_H$ ,  $\alpha'_L$  cristallisent dans un orthorhombique.

La phase bélite  $C_2S$  se présente généralement sous la forme  $\beta$  à la température ambiante [11, 15]. Les cinq formes cristallines de  $C_2S$  existent entre la température ambiante et 1500 °C, mais leurs plages de stabilité au chauffage et au refroidissement sont différentes[16]. La figure I.3 et le tableau I.5 montrent les différentes températures de transition attribuées aux variétés allotropiques du silicate bicalcique et le réseau cristallin correspond à chaque forme.

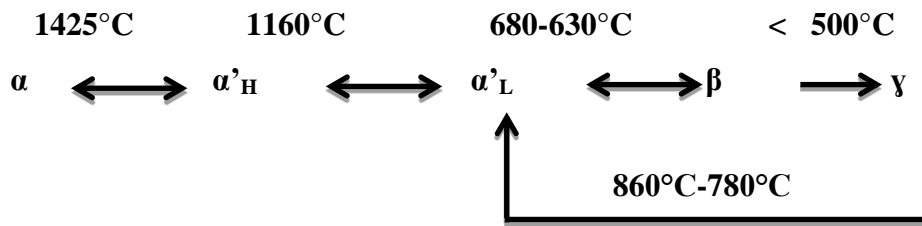


Figure I. 3. Variétés allotropiques du silicate bicalcique.

Tableau I. 5. Transformation polymorphique du silicate bicalcique ( $\text{C}_2\text{S}$ ) en fonction de la température [13]

Température ( $^{\circ}\text{C}$ )	Phase de $\text{C}_2\text{S}$	Réseau cristallin	Densité de la phase
$> 1425$	$\alpha$	Hexagonal	2.94
1160-1425	$\alpha'_H$	Orthorhombique	3.11
680-1160	$\alpha'_L$	Orthorhombique	3.14
500-680	$\beta$	Monoclinique	3.20
$< 500$	$\gamma$	Orthorhombique	2.94

Le système cristallin et les paramètres de réseau des variétés de  $\text{C}_2\text{S}$  sont donnés dans le Tableau I.6. Selon Jing Gao et al, [17] La projection le long de l'axe b de la structure de larnite  $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (Figure I.4a) montre l'existence de deux types de polyèdres de coordination autour du Ca ; le polyèdre de couleur jaune pour  $\text{Ca}(1)\text{O}_7$  et le polyèdre de couleur turquoise pour le polyèdre  $\text{Ca}(2)\text{O}_8$ . Les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont symbolisés en bleu avec des bords blancs. La structure de larnite peut être donc considérée comme un arrangement ordonné de couches coupées par des plans verticaux. Le module isolé de la structure larnite (Figure I.4b) est composé de décaèdres  $\text{CaO}_7$ , de dodécaèdres  $\text{CaO}_8$  et de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ .

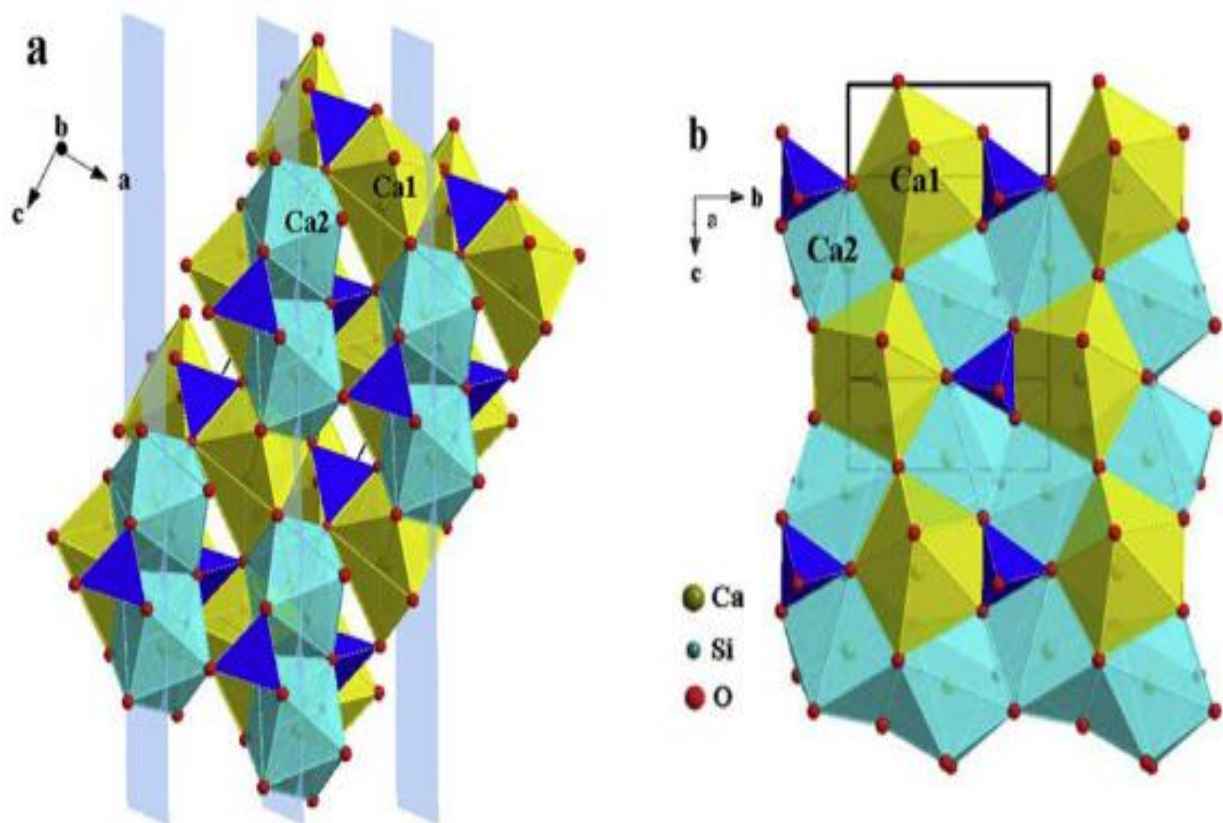


Figure I. 4. Structure cristalline de  $\beta$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>[17]

Tableau I. 6. Données cristallographiques des phases du silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S) [17]

Paramètres Cristallins	$\alpha$	$\alpha'_H$	$\alpha'_L$	$\beta$	$\gamma$
	Trigonal	Orthorhombique	Orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique
a [Å]	5.532	6.871	20.527	5.502	5.081
b [Å]	5.532	5.601	9.496	6.745	11.224
c [Å]	7.327	9.556	5.590	9.297	6.778
$\alpha$ [°]	90	90	90	90	90
$\beta$ [°]	90	90	90	94.6	90
$\gamma$ [°]	120	90	90	90	90
T [°C]	1545	1250	1060	20	20

Pour la caractérisation par la spectroscopie Infra-Rouge des polymorphes du silicate bicalcique, Puertas et al, en 1985 [18] ont résumé les spectres d'infrarouge (IR) de chaque phase comme suit :

\* Les bandes d'absorption caractéristique de la phase  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S sont : 440, 565, 820, 920 et 931 cm<sup>-1</sup>

\* La bande caractéristique de la phase  $\beta$ -C<sub>2</sub>S est identifiée vers 997 cm<sup>-1</sup>

\* Le spectre d'infrarouge des phases  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S et  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S ont un nombre de bande d'absorption inférieur de celle de la phase  $\beta$ -C<sub>2</sub>S et  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S est cela peut être due à l'augmentation de la symétrie des phases.

\* La phase  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S a une bande d'absorption très intense vers 895 cm<sup>-1</sup> par contre la phase  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S se caractérise par une bande d'absorption à 910 cm<sup>-1</sup>.

Les bandes d'absorption des phases de C<sub>2</sub>S sont due à l'anion SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> caractérisé par quatre vibrations actives qui sont :

\*  $\nu_1$  : fréquence d'étirement symétrique

\*  $\nu_2$  : doublement dégénéré de la liaison plane.

\*  $\nu_3$  : triplement dégénéré à la fréquence d'étirement non symétrique.

\*  $\nu_4$  : triplement dégénéré hors de la liaison plane.

Plus la symétrie de la structure cristalline diminue, plus le nombre de bandes actives en infrarouge est grand, ce qui signifie que dans certains cas, des bandes interdites correspondant aux vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_2$  peuvent également apparaître.

Puertas et al., ont mentionné aussi que les spectres d'infra-rouge des orthosilicates, indiquent que les vibrations  $\nu_1$  correspondent à une bande de faible intensité vers 800-900 cm<sup>-1</sup>. La fréquence de vibration  $\nu_2$  se trouve dans la région 300-350 cm<sup>-1</sup>, celles de  $\nu_3$  peuvent être localisées dans la région 800 - 1000 cm<sup>-1</sup> et les bandes d'absorption de  $\nu_4$  se trouvent entre 400 et 500 cm<sup>-1</sup> (Tableau I.7).

La diminution du nombre de bandes d'absorption de la phase  $\beta$ -C<sub>2</sub>S à la phase  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S indique une augmentation de la symétrie structurale d'une phase à une autre.



Tableau I. 7. Bandes d'absorption des polymorphes de C<sub>2</sub>S [18]

Variétés allotropiques	$\alpha$	$\alpha'$	$\beta$	$\gamma$	Attribution
Bande (cm <sup>-1</sup> ) & intensité	510 Intense	499 moins intense 510 intense 540 moins intense	512 moins intense 520 intense 539 moins intense	440 intense 492 très intense 515 moyenne 565 moyenne	<b>v<sub>4</sub></b>
				820 faible	<b>v<sub>1</sub></b>
	878 faible 910 très intense, large	830 faible 895 très intense, large 978 faible	850 intense 875 moins intense 895 moyenne 925 moyenne 950 faible 997 très intense 1010 moins intense	855 très intense large 920 faible 931 faible 950 moyenne large	<b>v<sub>3</sub></b>

Pour la morphologie et la texturale de la bélite, la forme  $\beta$ , que l'on rencontre le plus souvent dans le clinker se présente, sous microscope électronique à balayage, sous forme de cristaux d'aspects variables [19], souvent arrondis de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre, à surface striée ou lisse (Figure I.5). Les stries proviennent du passage de la forme  $\alpha$  à la forme  $\beta$  [13].

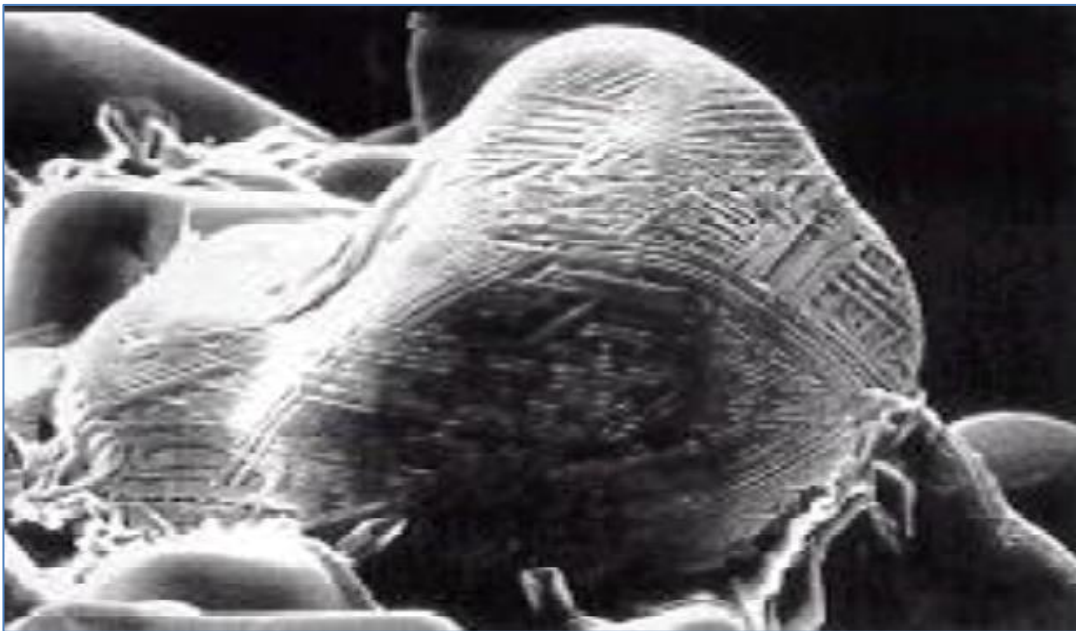


Figure I. 5. Cristaux de la bélite sous microscope électronique à balayage [13]

Basée sur la présence de stries, on distingue différents types : type I à deux formes, type II à une forme et type III sans stries. Dans le type I, les stries indiquent les transitions  $\alpha$ - $\alpha'_H$  et  $\alpha'_L$ - $\beta$ . La transition  $\alpha'_H$ - $\alpha'_L$  ne laisse aucune marque d'orientation différente. Dans la bélite de type II, les stries résultent de la transformation  $\alpha'_L$ - $\beta$ . La bélite formée à basse température ne présente aucune strie. De ces considérations microstructurales, il est évident que les clinkers contiennent souvent plusieurs variétés polymorphes de bélite, dont  $\beta$  est la forme prédominante suivie par les variétés  $\alpha$  et  $\alpha'$ [13].

#### ❖ *Les autres phases*

L'aluminate tricalcique  $C_3A$  est aussi une phase du clinker qui peut présenter différentes formes polymorphiques (cubique, orthorhombique et monoclinique). Quand la quantité de  $Na_2O$  (en pourcentage massique) est entre 0 et 4% la forme cristalline est cubique, entre 3 et 8% la forme est orthorhombique et enfin la forme est monoclinique quand  $Na_2O$  est entre 5 et 7%. Le  $C_3A$  est formé via une réaction en état solide entre  $CaO$  et  $Al_2O_3$  et fond à  $1542\text{ }^\circ C$  [8].

La phase ferritique  $C_4AF$  est exclusivement sous forme orthorhombique. C'est une solution solide variable de composition et formule :  $C_2A_{(10-x)}F_x$  avec  $0 < x < 0.7$  qui est en général représentée dans le ciment sous l'appellation  $C_4AF$  [8].

#### ***1.1.1.5. Hydratation du Ciment Portland***

Dans la chimie du ciment, le terme hydratation regroupe la totalité des changements qui se produisent quand un ciment anhydre où un de ses composants se trouve en contact avec l'eau. Ces réactions sont généralement plus complexes qu'une simple conversion en hydrates. La prise du ciment est le processus d'évolution du système vers un mélange consistant accompagné d'un développement de propriétés mécaniques remarquables.

L'hydratation du ciment est donc un processus complexe de réactions chimiques, exothermiques et thermoactives, entre un matériau pulvérulent aux grains polyphasiques (le ciment Portland) et un milieu de dispersion liquide (l'eau de gâchage). D'un point de vue général, l'hydratation peut être définie comme un double processus de dissolution du ciment anhydre et de précipitation d'hydrates [20], à la cinétique variable au cours du temps. Si cette cinétique réactionnelle est décrite de façon satisfaisante (notamment grâce à la microcalorimétrie), les mécanismes qui la déterminent peuvent expliquer les réactions

chimiques d'hydratation. L'évolution de l'hydratation dans le temps est généralement décrite en quatre voire cinq principales stades[21, 22] comme c'est décrit dans la figure I.6.

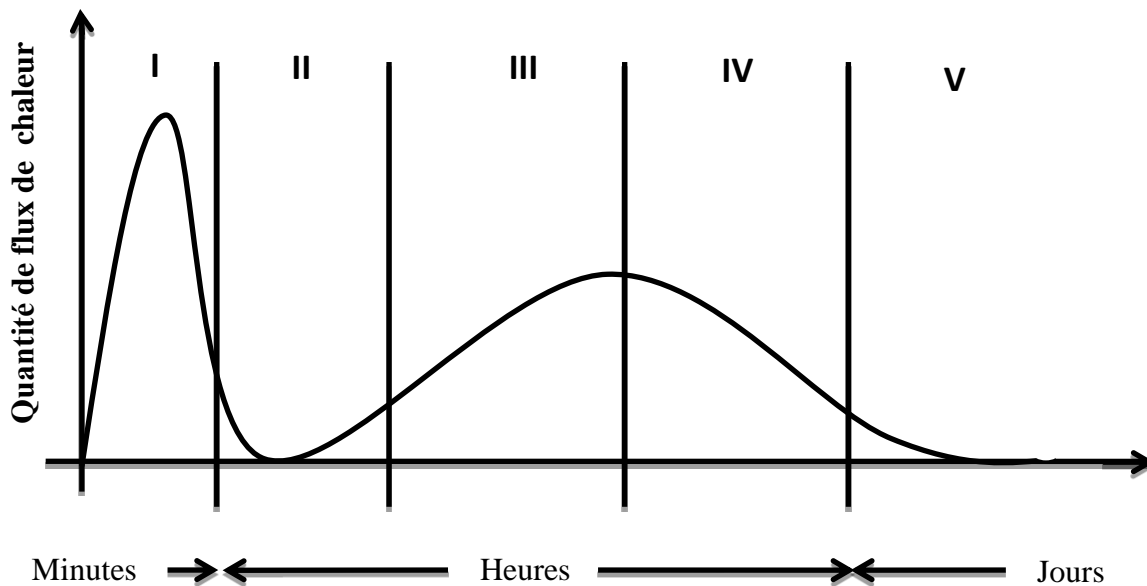


Figure I. 6. Evolution schématique de la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation[23]

**Stade 1 :** C'est le stade d'hydratation immédiate, dont la durée est de l'ordre d'une quinzaine de minutes. C'est le stade de dissolution des constituants du clinker au sein de l'eau de gâchage, caractérisé, au niveau thermique, par un premier pic de dégagement de chaleur.

**Stade 2 :** C'est le stade suivant, de pseudo inertie chimique, dure environ de 2 à 6 heures, et se manifeste par un ralentissement global des processus d'hydratation. Il correspond à la phase dormante ou d'induction, il est attribué à une inhibition temporaire de l'hydratation des constituants du ciment [5] . Les hypothèses sur les raisons de cette inhibition sont nombreuses, les principales étant un effet de barrière ou de pseudo-membrane des premiers hydrates formés autour de chaque grain de ciment anhydre, une zone frontière retardatrice semi-fluide de forte concentration ionique ou encore le temps nécessaire pour l'induction, durant laquelle les ions en solution forment des assemblages qui donneront naissance aux *nucleis* (ou encore germes) d'hydrates [24].

**Stade 3 :** C'est l'étape du développement des germes d'hydrates. Elle constitue une période de forte accélération de l'hydratation, marquée par un pic de dégagement de chaleur plus important que le premier. Les couches d'hydrates en périphérie des grains anhydres croissent et s'interpénètrent, ce qui se traduit à une échelle macroscopique par la rigidification du

matériau. C'est au cours de cette période qu'a lieu la prise du matériau, c'est-à-dire le passage d'un état fluide pâteux à un état solide mécaniquement résistant.

**Stades 4-5 :** A mesure que les couches d'hydrates à la surface des grains anhydres deviennent plus épaisses, l'hydratation ralentit jusqu'à une vitesse de réaction très lente régie par la diffusion des ions à travers les hydrates. C'est la phase de ralentissement diffusionnel. Au cours de cette phase qui peut s'étendre sur des durées pouvant atteindre plusieurs dizaines d'années, le durcissement du matériau se poursuit lentement [25].

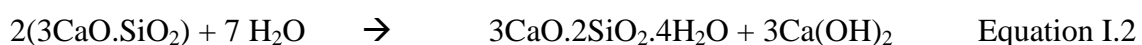
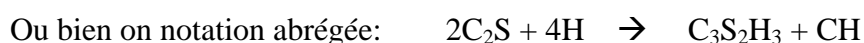
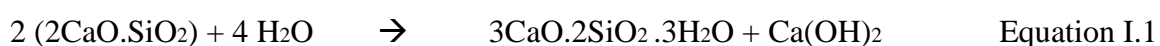
### I.1.2. Propriétés liantes du silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S)

Le clinker bélitique est constitué principalement de la solution solide du silicate bicalcique, appelée bélite (C<sub>2</sub>S), avec un faible facteur de saturation en chaux qui est inférieure à 85%. Le ciment renferme aussi un faible pourcentage d'alite (C<sub>3</sub>S) et d'autres phases mineurs comme C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF, contrairement au ciment alitique ordinaire qui est riche en silicate tricalcique (C<sub>3</sub>S). Le ciment bélitique ne contribue pas au développement de la résistance mécanique à court terme car la phase silicate bicalcique présente une faible réactivité hydraulique. Ses performances mécaniques peuvent s'améliorer à long terme si les conditions de durcissement sont favorables. Le ciment riche en bélite attire plus d'attention aux minéralogistes car il peut être fabriqué à partir d'un mélange cru de faible facteur de saturation en chaux (FSC) et à basse température. La baisse de la teneur en carbonate et de la température de cuisson réduit les émissions de CO<sub>2</sub>, considérées atroces dans le cas du ciment Portland ordinaire [1, 13].

La bélite est définie comme une solution solide du silicate bicalcique (2CaO.SiO<sub>2</sub> ou C<sub>2</sub>S) de composition chimique massique : 65.12% de CaO et 34.88% de SiO<sub>2</sub>. Légèrement modifié par certaines impuretés, cet oxyde (C<sub>2</sub>S) mixte constitue la bélite avec des formes variables dans les limites des températures de leur stabilité [13].

#### ❖ *Hydratation des silicates (C<sub>2</sub>S et C<sub>3</sub>S)*

L'hydratation des silicates (C<sub>2</sub>S et C<sub>3</sub>S) conduit à la formation de deux produits distincts : la phase C-S-H (silicates de calcium hydratés) et la phase CH (Portlandite) suivant la réaction :



Ou en notation abrégée:  $2C_2S + 7H \rightarrow C_3S_2H_4 + 3CH$

Le processus d'hydratation du  $C_2S$ , assez similaire à celui du  $C_3S$ , est néanmoins entre 20 à 30 fois plus lent. Les quantités de Portlandite produite et de chaleur d'hydratation dégagée sont également plus faibles. L'hydratation des silicates commence dès leur contact avec l'eau et donne rapidement naissance, à un premier type de silicates de calcium hydratés (C-S-H) (Equation I.1-2). La stœchiométrie des C-S-H évolue au cours du temps et varie en fonction de la température, du rapport eau/ciment ( $E/C$ ) et de la quantité d'impureté (Cr, Ti, Sr) présente dans les réseaux cristallins d'alite et de bélite [26].

#### ❖ *Les hydrates de la pâte de ciment*

Les principaux hydrates sont logiquement issus de l'hydratation des phases anhydres majoritaires. Ainsi, l'hydratation de l'alite ( $C_3S$ ) et de la bélite ( $C_2S$ ) selon les réactions I.1 et I.2 donneront de la Portlandite (de 20 à 30 %) et des C-S-H (plus de 50 % du volume des hydrates). Les phases aluminates seront quant à elles issues de l'hydratation des  $C_3A$  et des  $C_4AF$ . Elles représentent environ 10 % du volume des hydrates et sont principalement sous forme d'ettringite, de monosulfoaluminate et d'hydrogrenats [27].

#### ❖ *La Portlandite (CH)*

La Portlandite est une phase cristallisée d'hydroxyde de calcium. Mécaniquement, la Portlandite n'a que peu d'intérêt, mais sa solubilité importante ( $1.6 \text{ g.L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) apporte la basicité permettant de tamponner le pH de la solution interstitielle à 12.6 et ainsi de passiver les armatures en acier pour le béton et le béton armé. Les cristaux de Portlandite observés au microscope électronique à balayage ont une forme hexagonale et forment des amas dont la taille peut varier de quelques micromètres à quelques dizaines de micromètres, taille qui augmente avec le rapport  $E/C$  et la durée d'hydratation [28]. En ce qui concerne la carbonatation, la teneur initiale en Portlandite est un indicateur essentiel de durabilité des structures en béton armé. Tant qu'il reste de la Portlandite solide accessible, le pH est tamponné, empêchant la dépassivation des aciers [27].

#### ❖ *Les silicates de calcium hydratés (C-S-H)*

Les silicates de calcium hydratés ou C-S-H sont à l'origine de la résistance mécanique du ciment, ils sont la «glue» qui amalgame le sable et les granulats. Les C-S-H proviennent de l'hydratation de l'alite ( $C_3S$ ) et de la bélite ( $C_2S$ ) (Equation. I.1 et I.2), mais dans les matrices cimentaires contenant des additions minérales à caractère pouzzolanique, des C-S-H peuvent se former aussi à partir de la silice réactive de ces dernières et de la Portlandite. On parle alors

de C-S-H pouzzolaniques. La figure I.7 montre une image de MEB des produits d'hydratation C-S-H et CH.

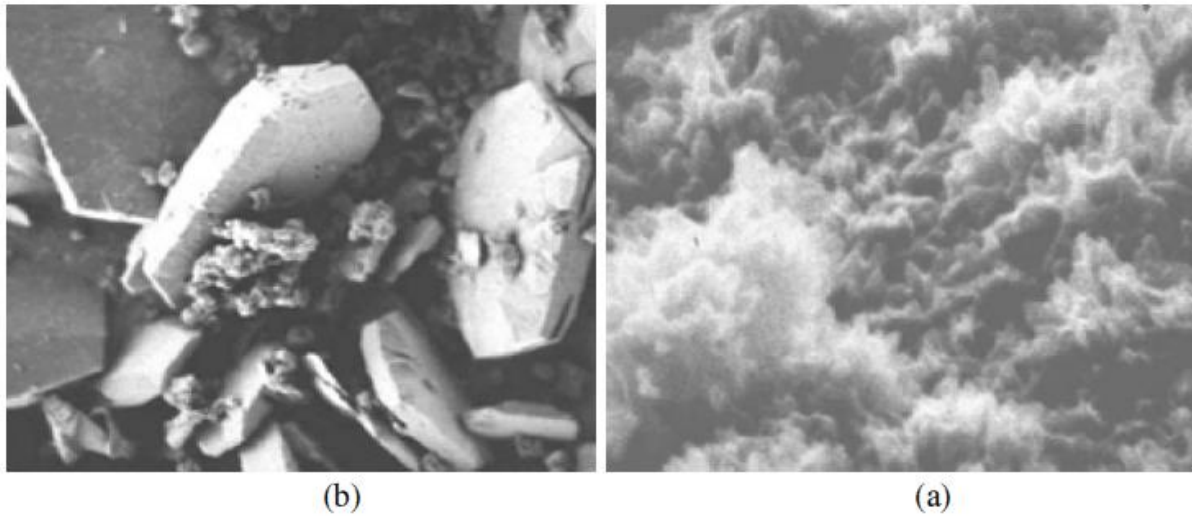


Figure I.7. C-S-H (a), Portlandite (b) [5]

Les C-S-H sont des éléments non stoechiométriques constitués d'un assemblage nanométrique de molécules de Ca, Si, O et H<sub>2</sub>O. L'étude de la structure des C-S-H, et son lien avec les propriétés macroscopiques des bétons, est un sujet de recherche extrêmement fourni, et de nombreux modèles ont été proposés dans la littérature depuis les années 1950. Dans les paragraphes suivants, on détaillera les principaux modèles de C-S-H, c'est-à-dire les modèles lamellaires et colloïdaux.

#### ✓ Les Silicates de calcium naturels et les C-S-H de type lamellaire

Il existe plusieurs silicates de calcium à l'état naturel. Parmi eux, la tobermorite (C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>n</sub>, C/S = 0,8) a été particulièrement étudiée car elle se trouve dans plusieurs gisements dans le monde [27]. Le consensus actuel fait état d'une structure en feuillets qui s'organisent autour d'une ossature en double couche octaédrique calcique associée de part et d'autre à deux couches de tétraèdres de silice [5]. Trois isomorphes structuraux sont caractérisés par la taille de l'espace interfeuillets : Tobermorite 14Å (C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>10,5</sub>), 11Å (C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>5,5</sub>) et 9Å (C<sub>5</sub>S<sub>6</sub>H<sub>3</sub>). Les deux premières variantes sont présentes dans le milieu naturel, et la dernière est le produit de processus de déshydratation des deux premières. La distance interfeuillets diminue avec le départ de l'eau adsorbée entre les feuillets. La figure I.8 montre la structure de la tobermorite formée par deux tétraèdres pontant et non pontant.

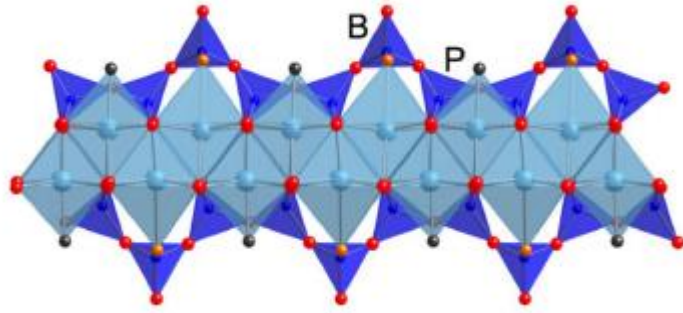


Figure I. 8. Structure de la tobermorite, structure de type «dreirketten». La distinction est faite entre les tétraèdres pontant (Bridging tetrahedra, B) ou non (paired tetrahedra, P) [20]

D'après Antoine Morandau [27], ce sont Powers et Brownyard [29] qui ont proposé une équivalence entre les C-S-H issus de l'hydratation du ciment et la tobermorite naturelle. En complément de la tobermorite, un autre minéral naturel, la jennite ( $C_9S_6H_1$ ,  $C/S = 1.5$ ) a été comparé à la structure des C-S-H, et permet de mieux rendre compte du rapport C/S moyen observé dans les C-S-H du ciment. Plus récemment, Nonat [30] a passé en revue les différents modèles structuraux des C-S-H ; CSH(I) pour les C-S-H de type tobermorite et CSH(II) pour les C-S-H de type jennite. Il a comparé ces types de C-S-H et a suggéré que ce sont surtout les propriétés de surface des C-S-H qui sont intéressantes, plutôt que leur structure, étant donné que c'est à la surface qu'ont lieu toutes les interactions, notamment grâce aux tétraèdres pontant de la chaîne de silicates.

La question de la solubilité des C-S-H a été par ailleurs abordée par de nombreux auteurs, Antoine Morandau et all,[27] prouvent que la concentration des différentes espèces en solution influence directement la stœchiométrie des C-S-H.

### ✓ Les Silicates de calcium de type colloïdaux

En observant des images de microscopie électronique par transmission, Richardson distingue des produits anhydres «inner product (Ip)» anhydres et des «Outerproduct (Op)» hydrates pour les C-S-H (Figure I.9)[31] :

- Les anhydres (Ip) sont homogènes et présentent une porosité inférieure à 10 nm. Le rapport C/S varie de 1.2 à 2.3 avec une valeur moyenne à 1.75.
- Les hydrates (Op) ont une géométrie fibrillaire. Si la formation a lieu dans des pores de grande dimension, le rapport longueur sur largeur est élevé (coarse fibrillar), si l'espace est plus restreint, on conserve un aspect anisotrope, mais avec une optimisation de l'espace occupé (fine fibrillar). L'espace situé entre les fibres de C-S-H constitue alors la porosité

capillaire. La longueur des fibres est d'environ 100 nm, la largeur varie de 3nm à plusieurs dizaines de nm [31].

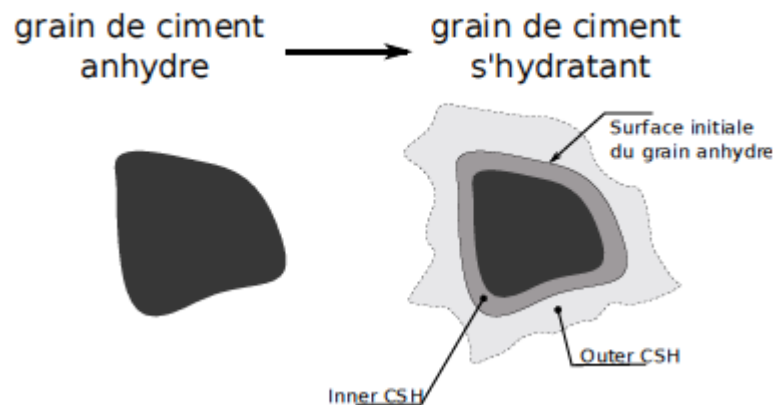


Figure I. 9. Schématisation d'un grain de ciment en cours d'hydratation

Richardson compare les nombreux modèles proposés et suggère qu'ils sont dans l'ensemble en accord, chacun se résumant toujours à un assemblage de C-S-H de type tobermorite et jennite. Pour la stœchiométrie des C-S-H, il existe trois phases distinctes de C-S-H en fonction du rapport C/S [31]:

- Le (C-S-H) $\alpha$  correspond à une concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution interstitielle inférieure à  $2\text{mmol.L}^{-1}$ , pour un rapport C/S compris entre 0.66 et 1.
- Le (C-S-H) $\beta$  correspond à une concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  comprise entre 2 et  $22\text{mmol.L}^{-1}$ , pour un rapport C/S compris entre 1 et 1.5.
- Le (C-S-H) $\gamma$  correspond à une concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  supérieure à  $22\text{mmol.L}^{-1}$ , pour un rapport C/S de 1.7.

Cette concentration en calcium correspond à la concentration à l'équilibre en présence de Portlandite solide (à  $25^\circ\text{C}$ ) ; ainsi, c'est principalement cette forme de C-S-H qui sera présente dans une pâte de ciment saine.

Les (C-S-H)  $\alpha$  et  $\beta$  seront quant à eux présents dans des matrices carbonatées. Les C-S-H issus des réactions pouzzolaniques présentent aussi un rapport C/S plus faible et appartiennent à la famille des (C-S-H) $\beta$ . La teneur en eau des C-S-H peut varier dans une plage assez large en fonction de l'état de saturation du C-S-H [27]. Le tableau I.8 décrit les propriétés physiques des différents types de C-S-H et les concentrations correspondantes.



Tableau I. 8. Propriétés physiques des hydrates de la pâte de ciment mature[27]

Nom	Formule	C/S	H/S	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	M (g.mol <sup>-1</sup> )	$\bar{v}$ (cm <sup>3</sup> /mol)
Portlandite	CH	-	-	2240	74	33
Hydrogrenats	C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	-	-	2520	378	150.1
Ettringite						
Aft saturé	C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>32</sub>	-	-	1750	1255	717
Aft sec	C <sub>6</sub> A $\bar{S}$ <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-	-	2380	805	338
Monosulfoamate						
Afm saturé	C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>12</sub>	-	-	1750	1255	346
Afm sec	C <sub>4</sub> A $\bar{S}$ H <sub>8</sub>	-	-	2400	805	229
C-S-H						
Tobermorite saturé	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>9</sub>	0.83	1.5	1800	802	445
Tobermorite sec	C <sub>5</sub> S <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.83	0.83	2400	730	299
Jennite	C <sub>9</sub> S <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1.5	1.83	2400	1062	435
C-S-H saturé	C <sub>3,4</sub> S <sub>2</sub> H <sub>8</sub>	1.7	4	1760	455	259
C-S-H sec	C <sub>3,4</sub> S <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	1.7	1.5	1860	365	128
Globules	C <sub>1,7</sub> SH <sub>2,1</sub>	1.7	2.1	2450	365	252
C-S-H LD, saturé	C <sub>1,7</sub> SH <sub>4</sub>	1.7	4	1910	365	252
C-S-H HD, saturé	C <sub>1,7</sub> SH <sub>4</sub>	1.7	4	2100	365	211

❖ *Facteurs influençant le processus d'hydratation*

De nombreux chercheurs ont travaillé sur les paramètres qui influencent significativement le déroulement et la cinétique de l'hydratation. Ces facteurs sont bien détaillés par Pierre MOUNANGA[25], il a résumé ces facteurs en :

- *La composition chimique et la granulométrie du ciment*

La composition chimique du ciment influe sur la cinétique de son hydratation car tous les composants ne réagissent pas à la même vitesse [26]. La présence ou non d'impuretés sur les grains modifierait également de façon significative le processus d'hydratation à l'échelle granulaire [25].

La distribution de taille des particules du ciment peut aussi influencer la cinétique des réactions d'hydratation. Une réduction du diamètre médian de la distribution granulométrique du ciment aboutit à une accélération de la cinétique d'hydratation. La surface spécifique du ciment, directement liée à sa granulométrie, est également un facteur d'influence important. Plus cette surface est importante, plus le ciment sera réactif [25].

- *Les conditions thermiques et hygriques du milieu*

Le processus d'hydratation étant thermoactivé, une augmentation de la température du matériau se traduit par une accélération des réactions chimiques[32]. A ce rôle purement cinétique de la température, s'ajoute un rôle thermodynamique : la température influe en effet sur la nature, la morphologie et la stabilité des hydrates formés [32, 33].

Regourd précise que jusqu'à 40°C, les hydrates sont de même nature que ceux formés à 20°C. Au-delà de 40°C, des différences apparaissent dans la morphologie des silicates hydratés. Ils se développent en fibres longues plus individualisées qu'à 20°C. Leur rapport C/S est plus élevé et ils contiennent plus d'ions SO<sub>3</sub>. Au-dessus de 60°C, l'ettringite instable, fait place au monosulfoaluminate et au C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> qui cristallisent en plaquettes hexagonales groupées en amas denses dans les ciments riches en C<sub>3</sub>A[34].

En 1991 Kjellsen et *al.*, [33] ont observé, sur des mortiers normaux (ciment Portland ordinaire, E/C= 0.50) conservés en conditions endogènes à 5, 20 et 50°C, que la morphologie des cristaux de Portlandite dépendait fortement de la température de conservation : de forme généralement lamellaire et allongée à faible température, ils se présentent sous un aspect beaucoup plus compact lorsque la température est plus élevée. Toutefois, d'après ces mêmes résultats, la quantité de Portlandite produite à un degré d'hydratation donné ne semble pas dépendre de la température à laquelle se déroule l'hydratation. Cette dernière observation confirme les résultats de Sidéris [35] qui a montré indirectement, par des calculs de surface spécifique de pâte de C<sub>3</sub>S hydraté, que la stoechiométrie des réactions d'hydratation à 5, 25 et 50°C était sensiblement identique.

Concernant l'influence des conditions hygriques, Jensen et *al.* [36] ont mesuré des cinétiques d'hydratation des différentes phases du clinker selon le taux d'humidité relative du milieu environnant, la sensibilité de chaque phase à ce paramètre étant très différente. Par ailleurs, ils observent que le taux d'humidité relative affecte aussi la stoechiométrie des C-S-H formés, en augmentant notamment le rapport C/S. Cet effet du taux d'humidité est déjà décrit par, Patel et *al.* [37] qui a déduit que l'humidité a un effet majeur sur le taux d'hydratation des principaux constituants du ciment Portland (ciment de type I, E/C= 0.59), particulièrement entre 97 et 70% d'humidité relative : chaque constituant réagit plus lentement à mesure que l'humidité relative du milieu ambiant diminue. Cette constatation est également prouvée par Bentz et *al.* Qui ont également mis en évidence l'influence significative de l'humidité relative environnante sur la cinétique d'hydratation du ciment [38].

- *La proportion d'eau de gâchage*

L'eau de gâchage est à la fois le milieu de dispersion et de dissolution du ciment et un des réactants du processus d'hydratation. A ce titre, elle a une double influence sur la cinétique des réactions :

- Tout d'abord, la proportion d'eau de gâchage détermine la concentration ionique du mélange; aux premiers instants de l'hydratation, pour une même quantité de ciment dissout, les niveaux de concentration ionique de la solution interstitielle sont d'autant plus grands que le volume de phase liquide est faible [39]. La solution est donc plus rapidement sursaturée vis-à-vis des C-S-H et de la Portlandite dans des systèmes contenant moins d'eau. Cela se traduit par une précipitation plus rapide de ces espèces et un taux d'hydratation plus élevé dans la période initiale pour de faibles valeurs du rapport  $E/C$ . Parallèlement, le nombre de contacts entre grains augmente lorsque le rapport  $E/C$  diminue. Ces zones de contact agissent comme des sites préférentiels pour la nucléation des premiers C-S-H [39] et accélèrent d'autant les réactions d'hydratation du ciment.

- Puis, cet effet d'inertie du rapport  $E/C$  laisse place à un effet d'accélération : l'avancement de l'hydratation à une échéance donnée devient plus important lorsque que le rapport eau/ciment est plus élevé. En effet, à mesure que progressent les réactions, la quantité d'eau directement disponible pour l'hydratation (l'eau capillaire) diminue. Cette désaturation, plus précoce dans le cas de faibles rapports  $E/C$ , limite les processus de dissolution-précipitation des réactions d'hydratation [38]. Cette notion de « limite » a été remise en cause par Wittman et plus récemment par Baroghel-Bouny [40], dans la mesure où, lorsque l'eau capillaire fait défaut, les grains de ciment, plus hydrophiles que les hydrates, utilisent l'eau adsorbée sur ces derniers pour s'hydrater.

Un autre facteur de ralentissement envisageable est la morphologie des C-S-H dont la porosité intrinsèque augmente avec le rapport  $E/C$  [40]. Lorsque l'hydratation entre en régime diffusionnel, la densité plus ou moins grande des C-S-H affecte le coefficient de diffusion de l'eau à travers ce milieu et pourrait être à l'origine d'un ralentissement des réactions dans le cas des pâtes à faible rapport  $E/C$ .

- *La présence d'ajouts ou d'adjuvants*

La présence d'ajouts peut avoir des effets accélérateurs (fumée de silice) ou retardateurs (cendres volantes) [41]. Du fait de leur grande surface spécifique (en particulier pour les fumées de silice), les pouzzolanes servent en effet de sites de nucléation et de

germination aux hydrates du ciment. En ce qui concerne les adjuvants, outre les effets accélérateurs ou retardateurs de prise, les fluidifiants, par exemple, ont un effet d'écran vis-à-vis de l'hydratation du ciment [25].

- *Le malaxage*

Yang et Jennings ont étudié les effets de certains paramètres de malaxage sur le développement de la microstructure de pâtes de ciment quelques heures après la fin du malaxage[42]. Ils observent, qu'au sein des amas de particules non désagglomérés par l'action du malaxage, l'hydratation des grains de ciment se trouve retardée de plusieurs heures. Outre un ralentissement de la cinétique d'hydratation, la persistance de ces amas constitue probablement, à plus long terme, une source de désordres microstructuraux dans les pâtes de ciment insuffisamment malaxées[42].

### **I.1.3. Intérêt du ciment bélitique**

La fabrication des ciments riches en bélite présente plusieurs intérêts et avantages par rapport aux ciments ordinaires.

- ❖ *Economie de l'énergie*

La quantité d'énergie théoriquement exigée pour fabriquer les ciments bélitiques est largement inférieure à celle de l'alite ( $C_3S$ ), principal minéral des ciments Portland ordinaires, qui est formé à des températures élevées (environ  $1450^{\circ}C$ ). Plusieurs études ont prouvé que les ciments bélitiques peuvent être fabriqués à des températures plus basses que le ciment ordinaire, et dans lesquelles la formation de la bélite peut avoir lieu à des températures inférieures à  $1300^{\circ}C$ . Le gain d'énergie réalisé lors de la fabrication des ciments bélitiques pourrait être d'environ 16% de la quantité d'énergie dépensée pour la production du ciment ordinaire [1, 43].

- ❖ *Protection de l'environnement*

L'industrie cimentière, à l'échelle mondiale, produit environ 1.4 milliard de tonnes de  $CO_2$  par an, ce qui représente environ 8% de la quantité totale de  $CO_2$  émise dans l'atmosphère (26.9 milliard de tonnes) [6, 44, 45]. Selon R. McCaffrey [43], la production mondiale du ciment augmente à raison de 3% par an, avec les émissions correspondantes de  $CO_2$ . Dans la fabrication du ciment ordinaire, la calcination du  $CaCO_3$  pour former  $CaO$  est responsable de 54% des émissions de  $CO_2$ , la combustion du carburant donne 34% et l'électricité 12% [1]. Une moyenne de 0,83 tonne de  $CO_2$  est émise par tonne du produit fini (ciment avec 80% de

clinker)[46]. La formation de l'alite est accompagnée d'une émission de CO<sub>2</sub> plus importante que celle de la formation de la bélite. Pour ces raisons, le ciment Portland ordinaire est considéré comme un matériau fortement polluant. Les émissions de CO<sub>2</sub> peuvent être réduites ou majoritairement évitées par :

- La fabrication du ciment béliitique au lieu du ciment Portland ordinaire, ce qui permet de diminuer le pourcentage du calcaire (donc CaCO<sub>3</sub>) dans le mélange cru.
- L'utilisation de calcaire à bas titre de CaCO<sub>3</sub> pour la production du clinker béliitique.
- La substitution du calcaire par d'autres matières riches en CaO dans la synthèse du clinker béliitique.
- Les sous-produits industriels tels que les cendres volantes à bas titre de chaux ou les scories ont le pouvoir de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> et sont principalement employés par l'industrie cimentière à la place d'une partie du clinker dans le ciment.
- La diminution de la température de cuisson par la fabrication du ciment béliitique, ce qui permet de réduire la consommation des combustibles fossiles producteurs de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub> et NO<sub>x</sub> [46].

#### ❖ *Durabilité et conservation des matériaux*

La résistance mécanique à long terme et la durabilité des bétons des ciments béliitiques peuvent être plus importantes que celles des ciments ordinaires, du fait de la présence forte de la bélite qui améliore les propriétés hydrauliques à long terme. L'hydratation du ciment béliitique produit moins de Portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>) par rapport au ciment conventionnel, ce qui permet de minimiser les réactions chimiques avec les sulfates produisant l'ettringite secondaire responsable de l'expansion et de la destruction du matériau. De ce fait, le ciment béliitique est considéré comme un matériau plus durable que le ciment portland ordinaire. En outre, la fabrication du ciment à haute teneur en bélite est une manière de conservation des matériaux naturels pour certains pays, du fait qu'elle permet d'utiliser des calcaires à bas titre en carbonate de calcium et préserver les gisements rares de haut titre[1].

## **I.2. Activation Alcaline des matériaux**

### **I.2.1. Généralités**

Le concept de l'Activation Alcaline des Matériaux (AAM) comme matériaux alternatifs au ciment Portland est connu depuis au moins 1908. La durabilité de ces matériaux a également été démontrée pendant plusieurs années en Belgique, en Finlande, en Chine, et plus récemment en Australie. Néanmoins, la recherche fondamentale sur l'AAM n'a connu une évolution internationale que depuis les années 1990, et la plupart de ses travaux ont été

centrés sur la microstructure des matériaux activés par des alcalins MAA, l'accent étant mis peu sur la prévision de la durée de vie, la durabilité et les propriétés techniques. Jusqu'à récemment, le domaine de l'AAM était considéré comme une curiosité académique avec un potentiel dans divers applications, mais pas comme substituant du ciment Portland [47].

Il existe un très grand nombre de publications techniques disponibles dans la littérature qui rapportent les propriétés physiques et / ou microstructurales fondamentales des liants activés par la combinaison des alcalins spécifiques et de matières premières différentes. Les recherches prouvent que le matériau obtenu a des performances acceptables. Dans le rapport de RILEM TC 224-AMM sur l'activation alcaline des matériaux édité par John L [47], il a résumé les résultats généraux des travaux publiés au cours des dernières années sur la possibilité d'activer différents matériaux par divers sources alcalines qui sont résumés dans le tableau I.9.

Tableau I. 9. Résumé de différentes combinaisons de matériaux et activateurs alcalins [47].

Matériaux	Activateurs alcalins				
	MOH	M <sub>2</sub> O.rSiO <sub>2</sub>	M <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	M <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Autres
Laitier de haut fourneau	Acceptable	Désirable	Bon	Acceptable	-
Cendres Volants	Désirable	Désirable	Pauvre - devient acceptable comme ajout dans le ciment/clinker	Sauf Ajouts dans le Ciment/clinker	NaAlO <sub>2</sub> Acceptable
Argiles calcinées	Acceptable	Désirable	Pauvre	Sauf Ajouts dans le Ciment/clinker	-
Pouzzolane naturels & cendres volcanique	Acceptable / Désirable	Désirable	-	-	-
Matériaux Aluminosilicates	Acceptable	Acceptable	Sauf comme Ajouts dans le Ciment/clinker	Sauf Ajouts dans le Ciment/clinker	
Verre synthétique	Acceptable / Désirable (dépend de la composition du verre)	Désirable	-	-	-
Scories d'acier	-	Désirable	-	-	-

\* Les critères de classification utilisés si dessus sont :

- Désirable : la synthèse d'un liant de béton de haute performance (durable, haute résistance mécanique) peut être atteinte par ces activateurs.
- Bonne : généralement la performance est légèrement inférieure à celle qui est obtenue avec l'activateur optimal.
- Acceptable : la génération de meilleurs liants activés par des alcalins est possible, mais avec des résistances et durabilité médiocres.
- Pauvre : le développement de la résistance est généralement insuffisant pour la plupart des applications ;

\* M : représente un cation de métal alcalin, l'activation se fait sous un pH élevé.

\* La colonne des  $M_2O \cdot rSiO_2$  comme activateurs décrit une grande catégorie des métaux alcalins silicatés.

Il existe une dizaine de notations et noms appliqués à la description des matériaux activés par des alcalins, y compris 'les polymères minéraux', les 'polymères inorganiques', 'les céramiques inorganique', 'les cendres alcalines', 'les ciments de sol', 'des sols silicatées', 'les verres des polymères inorganiques' ... à cause de cette variété de noms décrivant essentiellement le même matériau, beaucoup de confusions peuvent avoir lieu. Il existe aussi des confusions entre les géopolymères et les matériaux activés par des alcalins.

- Le matériau activé par un alcalin (MAA) est la classification la plus large, englobant essentiellement tout système de liant obtenu par la réaction d'une source de métal alcalin solide ou dissoute avec une poudre de silicate solide [48, 49]. Ce solide peut être un calcium silicaté comme dans l'activation alcaline pour des clinkers conventionnels, ou un précurseur riche en aluminosilicate de calcium tel qu'un laitier métallurgique, des cendres volantes ou de pouzzolane naturelle. Les sources alcalines utilisées peuvent comprendre aussi les hydroxydes alcalins, les silicates carbonatés, les sulfates, des aluminates ou des oxydes, essentiellement de toute substance soluble pouvant fournir des cations de métaux alcalins, qui augmente le pH du mélange réactionnel et accélère la dissolution du précurseur solide.
- Les géopolymères [50] sont souvent considérés comme une sous-catégorie d'MAA, où la phase liante est presque exclusivement constituée d'aluminosilicate et hautement coordonnée [51-53]. Pour former un tel gel en tant que phase liante primaire, la teneur en calcium disponible des composants réactifs sera généralement faible, afin de permettre la formation d'une structure de réseau pseudo-zéolitique

[53] plutôt que des chaînes caractéristiques des hydrates de silicate de calcium. L'activateur est généralement un hydroxyde ou un silicate de métal alcalin [54]. Les cendres volantes à basse teneur en calcium et les argiles calcinées sont les précurseurs les plus utilisés dans la synthèse de géopolymère [55].

### **I.2.2. Avantages de l'activation alcaline**

#### *❖ La perspective mondiale: Diminution des émissions des gaz à effet de serre*

L'un des avantages liés à l'utilisation des matériaux activés par rapport aux ciments Portland traditionnels est la très faible émission associée à la production de MAA. Les MAA font partie des nombreuses solutions envisagées actuellement en vue d'obtenir des économies de gaz à effet de serre dans le secteur de la construction; d'autres incluent des aluminates de calcium, des ciments sulfoaluminates, des ciments supersulfatés et des liants à base de magnésium [56].

L'activation alcaline présente aussi une opportunité d'utiliser de nombreux déchets qui ne présentent aucun avantage marqué dans les applications basés sur l'utilisation de ciment portland ordinaire. Par exemple : les scories de fer-magnésium [57] , les scories de fer-nickel [58] et les déchets des mines de tungstène [59].

#### *❖ Des bénéfices commerciaux*

Les bénéfices environnementaux ne sont pas les seuls bénéfices dus à l'adoption des matériaux activés par des alcalins ou des géopolymères. Il existe des pays qui commencent à appliquer des taxes et des frais sur les industries produisant des gaz à effet de serre. La compétitivité traditionnelle de différents cimenteries sur le marché est basée sur les propriétés de performance du ciment tel que la résistance mécanique, la durabilité, la maniabilité du béton et le prix. Aujourd'hui vue la politique internationale qui vise à respecter certains normes environnementales, les critères de compétition sont renouvelés et changés selon la demande internationale de produire des matériaux 'verts'. L'utilisation donc des MAA et des géopolymères va augmenter la part du marché ce qui va augmenter le cout de revient des sociétés [60].

### **I.2.3. Activation alcaline de la bélite**

Parmi les recherches améliorées dans le domaine de l'activation alcaline, le développement de la cinétique d'hydratation du ciment bélite devient possible avec l'utilisation d'activateurs, et également dans un nouveau type de ciment selon de nombreuses recherches [61-64].



Certaines de ces ciments alternatives sont celles résultant de l'interaction chimique entre des solutions fortement alcalines ou des aluminosilicates amorphes, qui peuvent être un sous-produit industriel ou des déchets naturels tels que des cendres volantes ou des scories de haut fourneau [62]. Selon la littérature l'activation alcaline se réfère principalement à l'activation par :

- ✓ Les hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux ( $\text{ROH}$ ,  $\text{R}(\text{OH})_2$ ) comme  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  ...
- ✓ Les sels d'acide faible ( $\text{R}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{R}_2\text{S}$ ,  $\text{RF}$ ) comme  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ....
- ✓ Les sels d'acide fort ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ );
- ✓ Les sels siliceux de type  $\text{R}_2\text{O}$  ( $n$ )  $\text{SiO}_2$ , où  $\text{R}$  est un ion alcalin tel que  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  [63].

Du point de vue des propriétés mécaniques des produits finaux élaborés, les meilleures solutions efficaces sont obtenues avec  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et des solutions de silicate de sodium hydraté ou l'eau de lavage de verre [65].

Le processus de l'activation est influencé par la composition chimique du ciment bélitique (selon les produits de départ utilisés) et l'activant utilisé. Les activateurs ne sont pas de simple catalyseurs permettant le déroulement des réactions, mais également des réactifs entrant dans les réactions de la formation des hydrates [66]. Ils ont comme rôle de :

- ✓ Accélérer la solubilité des composants du ciment.
- ✓ Favoriser la formation de quelques hydrates.
- ✓ Favoriser la formation du réseau de la structure des hydrates.

Les bénéfices qui peuvent être tirés en utilisant des ciments bélitiques activés sont multiples:

- ✓ Ecologiques et environnementaux (utilisation d'un sous produit et la diminution de l'émission de  $\text{CO}_2$ ).
- ✓ Economiques (le coût du ciment bélitique et l'économie du coût du combustible).
- ✓ Techniques (amélioration des propriétés mécaniques des bétons, durabilité largement améliorée).

### **I.3. Les matériaux d'addition**

L'utilisation des matériaux d'addition est connue depuis longtemps, plusieurs études s'intéressent à l'ajout de ces matériaux dans le domaine de la construction. L'utilisation des sous produits ou bien des déchets dans le domaine de la construction conduit à une

valorisation de ces matériaux qui vont apporter des améliorations aux matériaux finaux, d'autre part cela va contribuer au développement durable par la préservation des ressources naturelles.

Durant cette étude, en plus des produits commerciaux, nous avons utilisé des sous-produits et des déchets comme matériaux de départ ou comme ajouts.

### **I.3.1. Le coquillage des moules**

Les coquillages sont composés de Calcium (Ca) comme élément principal et majeur avec une petite quantité de Mg, Al et Si. Généralement, dans les coquillages le Ca existe sous la forme de carbonate  $\text{CaCO}_3$  [15], similaire à celui d'autres coquilles rapporté dans la littérature [67]. La moule est un mollusque bivalve aquatique qui ressemble à la palourde et à l'huître. Il a deux coquilles reliées par un ligament en forme de charnière. La moule habite généralement les océans, les rivières, les lacs et les étangs [67]. Les coquilles de moules sont une ressource riche en calcium qui peut être utilisée pour produire de l'oxyde de calcium (chaux) [68]. Cette chaux peut être utilisée de différentes manières dans les technologies environnementales [69], dans la production de biodiesel [67], une autre étude a montré que les coquilles de moules peuvent également être converties en hydroxyapatite (HAp) [68, 70].

### **I.3.2. La poudre de verre**

Le verre est le résultat de la fusion de plusieurs matières premières minérales inorganiques qui, après avoir subi un processus de refroidissement rapide et contrôlé, deviennent un matériau dur, homogène, stable, inerte, amorphe et isotrope [35]. À l'exception de l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et du  $\text{CaO}$ , les pourcentages des principaux constituants de différents types de verre sont similaires [36]. Pour le verre sodocalcique, la composition de verre typique est d'environ 70% de silice, 13–17% de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 10% de  $\text{CaO}$  [37]. Cependant, le verre a une composition qui favorise le développement de réactions pouzzolaniques [38], selon les exigences chimiques de la norme ASTM-C618 [39].

### **I.3.3. La gangue de charbon**

La gangue de charbon est un déchet industriel solide produit durant l'extraction du charbon. L'industrie minière en sa totalité génère d'importantes quantités de déchets solides avec un potentiel impact environnemental.

La mine de charbon Marocaine de Jerada fût fermée en 2001, depuis, de larges montagnes de gangue ont pris place en différents endroits à proximité de Jerada, créant un paysage pour le moins désolant sachant que cette région est déjà bien lésée quant au recyclage et recouvrement des déchets[8].

Dans des travaux antérieurs, Chhaiba.S [8] et Belkhairi.D. [71], ont montré suite à des caractérisations chimiques et minéralogiques de la gangue, qu'elle contient des oxydes de silicium, d'aluminium, de fer, de calcium, de magnésium et d'alcalins (Na, K). Ces oxydes peuvent être réutilisés comme matière première pour les matériaux de construction. Cela conduit, à la conservation des ressources naturelles utilisées extensivement dans le domaine de la construction ; définissant ainsi un des possibles secteurs pour la valorisation de ces déchets, à savoir le domaine de génie civil, dans les ciments, dans le béton et céramique et aussi dans la fabrication des briques.

## **I.4. Les phosphates de calcium**

### **I.4.1. Généralités sur les biomatériaux**

Depuis longtemps l'homme a tenté de remplacer les parties endommagées des tissus ou des parties défaillantes des organes tout en utilisant des objets de substitution. Ces objets étaient de provenance diverse mais les résultats n'étaient pas toujours satisfaisants pour les patients. Les objets utilisés à l'époque tels que le cuivre, le plomb, le bois..., sont principalement choisis en se basant uniquement sur leurs propriétés physiques avec une ignorance totale des caractéristiques biologiques. En 1860 l'année où le Dr Lister a réussi à développer une technique chirurgicale antiseptique [2], l'utilisation des biomatériaux est devenue théoriquement possible. Les recherches se poursuivent par la suite pour avancer et développer ce domaine. Il fallait attendre jusqu'à 1986 lors du congrès organisé par la société européenne des biomatériaux qui ont adopté une définition au terme biomatériau comme : « matériau destiné à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps ». Ces matériaux non vivants doivent, d'une part interagir avec les systèmes biologiques et satisfaire à des caractéristiques physico-chimiques appropriées au site d'implantation et à la fonction à remplir, et d'autre part ne pas avoir d'effet toxique ou provoquer de réaction inflammatoire après implantation c'est-à-dire être biocompatible. [3, 72]. Depuis ce jour-là la recherche dans ce domaine a beaucoup avancé et le vocabulaire a été enrichi avec des termes comme biocompatibilité, bioactivité et biorésorbabilité.

Il existe plusieurs classification des biomatériaux selon les chercheurs, comme l'exemple de la classification de Dr Osborn [73] qui a classé les biomatériaux en fonction de leur réactivité par rapport à l'organisme en : biocompatibles, biotolérés, bioinertes, bioactifs, biorésorbables, non-résorbables, ostéoconducteurs et ostéoinducteurs [73].

Actuellement les biomatériaux employés peuvent être d'origine soit naturelle, soit synthétique. Les matériaux biologiques naturels sont appelés greffes et peuvent provenir soit du patient lui-même (autogreffe), soit d'un autre patient (allogreffe), soit d'un animal (hétérogreffe). Dans ces derniers cas les traitements préalables sont obligatoires afin d'empêcher le risque de contamination. D'où la nécessité de faire des traitements avant chaque implantation [74]. De plus, la rareté d'échantillons disponibles et les larges variabilités de comportement font que les matériaux naturels deviennent moins utilisés, ce qui ouvre une grande opportunité au profit des matériaux artificiels qui ont connu des évolutions au cours du temps en termes de nature et de propriétés. Ces matériaux synthétiques doivent répondre à certaines critères et propriétés physico-chimiques et biologiques avant n'importe quelle utilisation. Les substituts artificielles peuvent être aussi classés en : organiques comme les polymères, minéraux tel que les céramiques et métaux ou encore organo-minéraux comme les composites.

#### ***1.4.1.1. Les biomatériaux céramiques***

Une catégorie de matériaux très intéressante pour la médecine est celle des céramiques. Ils sont des matériaux minéraux composés d'oxydes, de carbures, de nitrures et de borures. 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. Ce qui a favorisé une grande augmentation de la vente mondiale des biomatériaux céramiques. Elle est passée d'une vente d'environ 1 million de dollars en 2006 à 1.539 million de dollars en 2011, c'est-à-dire une augmentation de 9% par an durant la période 2006-2011. Le marché mondial est occupé en majorité par les Etats-Unis, suivi par l'Europe et le Japon.

Lary Hench, a classé Les matériaux céramiques en 3 catégories en se basant sur leurs réactivités différentes vis-à-vis du corps humain [75]:

- ✓ Inertes
- ✓ Actifs en surface
- ✓ Résorbables

Tableau I. 10. Classement des biomatériaux céramiques selon leur réactivité en milieu biologique

	Réactivité	Comportement en milieu biologique	Exemples
<b>Biomatériaux Céramiques inertes</b>	Nulle (non soluble)	Accrochage mécanique ; formation d'une fine capsule fibreuse autour de l'implant Fixation morphologique et biologique	$Al_2O_3$  ZrO <sub>2</sub> stabilisé
<b>Biomatériaux Céramiques actifs en surface</b>	Faible (peu soluble)	Réaction superficielle ; liaison intime  Fixation bioactive	Hydroxyapatite Bioverres Vitrocéramiques
<b>Biomatériaux Céramiques Résorbables</b>	Forte (très soluble)	Dégradation totale dans l'organisme	Phosphate tricalcique $\beta$

❖ *Les biomatériaux inertes :*

Ce sont des matériaux qui induisent une réponse immunitaire minimale lorsqu'ils sont implantés dans un tissu osseux [76]. Ces biomatériaux n'ont aucun effet nocif apparent, ils restent chimiquement stables même après plusieurs années d'implantation. Donc la biocompatibilité est assurée par la stabilité chimique des matériaux qui ne sont pas solubles dans le milieu physiologique. Le choix et l'utilisation de ces biomatériaux inertes dépendent principalement de leurs propriétés mécaniques. 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, et aussi pour les implants dentaires [77].

❖ *Les matériaux céramiques actifs*

Ce sont des matériaux caractérisés par leur capacité à provoquer une réponse biologique spécifique conduisant à la formation d'une liaison entre le tissu osseux et le matériau, on parle donc de la bioactivité [78]. Le niveau de bioactivité d'un matériau peut être lié au temps nécessaire pour que 50% de l'interface du matériau forme une liaison avec le tissu osseux. La bioactivité relative ainsi que les temps de formation de la liaison os-implant pour différents types de biomatériaux bioactifs (verres, vitrocéramiques et biocéramiques à base de phosphate de calcium) sont résumés par W. Cao et al, sur la Figure I.10 [79]. Les plus importants

biomatériaux inertes en surface sont l'hydroxyapatite phosphocalcique (HA) et les bioverres. Les bioverres sont un mélange de constituants ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  ...) portés au-dessus de leur point de fusion afin d'obtenir un matériau amorphe sans grains séparés. Un recuit permet une recristallisation partielle et l'obtention d'une vitrocéramique [80]. Ces bioverres sont utilisés pour la fabrication de disques vertébraux et en implantologie dentaire. On rencontre également des vitrocéramiques greffées parmi les implants osseux [81]. L'hydroxyapatite phosphocalcique ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$ ) présente l'avantage d'être ostéoconductive, c'est-à-dire capable de favoriser la repousse osseuse au contact et la colonisation par l'os. [77].

❖ *Les matériaux biorésorbables*

Ces matériaux sont caractérisés par leurs aptitude à subir une dégradation progressive (biorésorbabilité) [82] c'est-à-dire, une fois les matériaux sont dans le corps, ils se dissolvent dans le milieu physiologique et ensuite ils sont remplacés par le tissu (par exemple le tissu osseux). Ils sont utilisés dans les applications de libération contrôlée des médicaments ou dans les structures implantables biodégradables, comme par exemple dans les structures. Le phosphate tricalcique (PTC) est un des matériaux biorésorbables le plus utilisé.

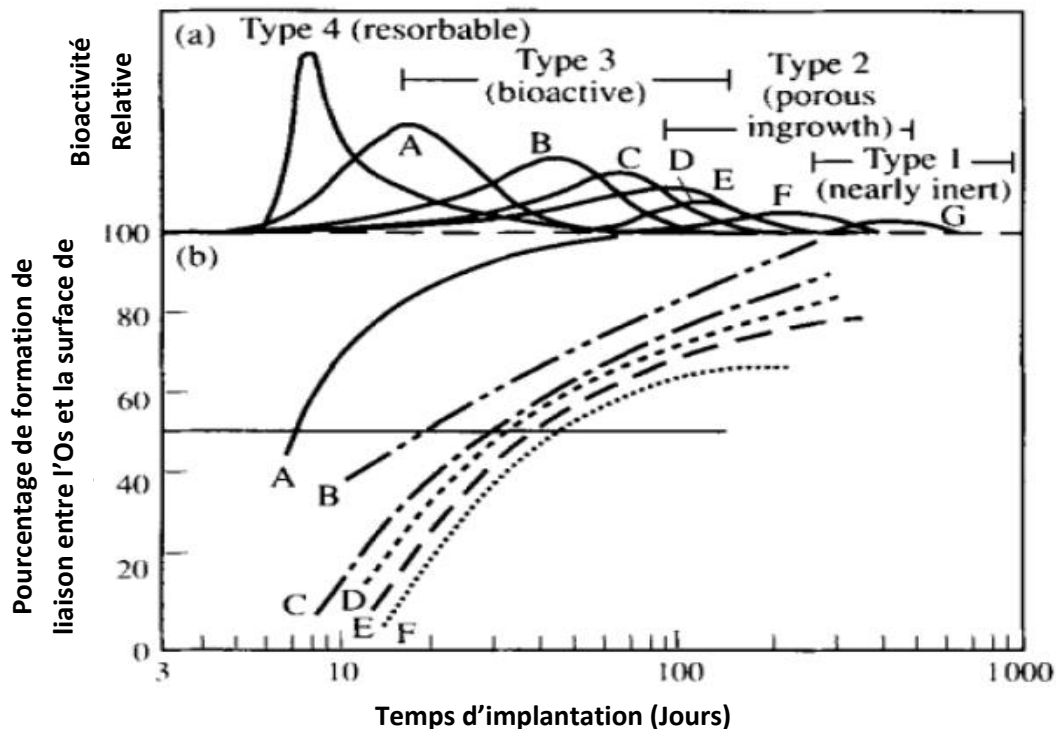


Figure I. 10. Spectres de bioactivité des différents implants biocéramiques : (a) Bioactivité relative et (b) Temps de la formation d'une liaison entre l'os et la surface de l'implant [(A) 45S5 Bioverre®, (B) Minal3 Ceravital®, (C) 55S4.3 Bioverre®, (D) A/W verre-ceramique, (E) HA, (F) KGy213 Ceravital®]

#### ***1.4.1.2. Les biomatériaux métalliques***

Malgré le développement qu'a connu le domaine lié à l'os artificiel, les matériaux céramiques sont largement utilisés en orthopédie, leurs faibles propriétés mécaniques constituent un inconvénient qui ne permet pas d'applications sans un support métallique. Les premières prothèses, implantées au début du siècle passé, ont été élaborées en acier allié au vanadium et depuis, plusieurs matériaux métalliques ont été essayés, comme à titre d'exemples ; les aciers inoxydables, les alliages cobalt-chrome ou le titane et ses alliages. L'acier inoxydable est encore largement utilisé. Son intérêt dans ce domaine réside dans ses propriétés mécaniques intéressantes. En orthopédie les alliages à base titane sont utilisés compte tenu de leurs propriétés mécaniques plus élevées. Le plus couramment rencontré est l'alliage biphasé  $Ti_6Al_4V$  [2].

#### ***1.4.1.3. Les biomatériaux polymériques***

Grâce à leur usinage aisé sous diverses formes les matériaux polymériques sont largement utilisés en implantologie : fibres, profilés, bandes, feuilles, fils, etc.[77]. Les deux grandes tendances de l'usage des polymères concernent : les *polymères fonctionnels* qui sont susceptibles d'avoir une fonction chimique particulière à l'interface matériau-tissu vivant, à savoir par exemple la capacité d'interaction avec les tissus osseux et les polymères résorbables tels que les copolymères d'acide lactique et d'acide glycolique qui sont utilisables en chirurgie orthopédique traumatologique [83]. A cause de leur module d'Young très faible, les polymères ne sont pas très utilisés comme matériaux soumis à des charges mécaniques. Aucun polymère ne remplit parfaitement toutes les demandes cliniques.

### **1.4.2. Les phosphates de calcium**

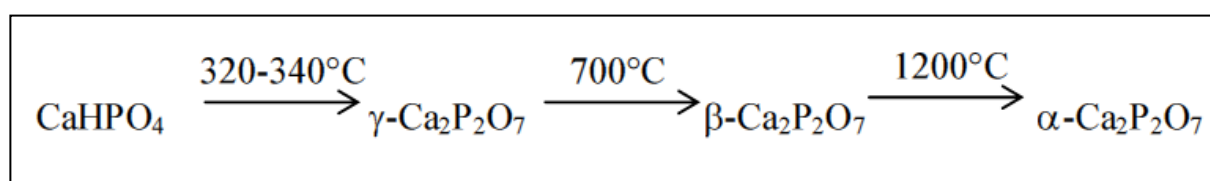
Les orthophosphates de calcium sont les sels de l'acide orthophosphorique ( $H_3PO_4$ ) et constituent une grande famille de composés. Ces phosphates de calcium présentent plusieurs compositions chimiques et des structures cristallines très variées qui sont résumés par G. Georgescu dans le Tableau I.11 [84]. Ces compositions regroupent les différents orthophosphates de calcium que comprend le système  $Ca(OH)_2-H_3PO_4$  et donne leur rapport atomique Ca/P. Ces composés correspondent soit à des phases cristallines particulières (identifiées par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge), soit à des phases amorphes.

Tableau I. 11. Les différents orthophosphates de calcium (1 phosphates de calcium obtenus à basse température, 2 phosphates de calcium obtenus à haute température)

Orthophosphates de Calcium	Formule Chimique	Abréviation	Ca/P
Phosphate monocalcique anhydre <sup>1</sup>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	MCPA	<b>0.50</b>
Phosphate monocalcique monohydraté <sup>1</sup>	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$	MPCM	<b>0.50</b>
Phosphate dicalcique anhydre <sup>1</sup>	$\text{CaHPO}_4$	DCPA	<b>1.00</b>
Phosphate dicalcique dihydraté <sup>1</sup>	$\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	DCPD	<b>1.00</b>
Phosphate de calcium $\alpha$ , $\beta$ ou $\gamma$ <sup>2</sup>	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$		<b>1.00</b>
Phosphate octocalcique triclinique <sup>1</sup>	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, 5\text{H}_2\text{O}$	POCt	<b>1.33</b>
Phosphate octocalcique apatitique <sup>1</sup>	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_{3.5}(\text{HPO}_4)_{2.5}(\text{OH})_{0.5}$	POCa	<b>1.33</b>
Phosphate octocalcique amorphe <sup>1</sup>	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2, n\text{H}_2\text{O}$	POCam	<b>1.33</b>
Phosphate tricalcique $\alpha$ ou $\beta$ <sup>2</sup>	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	PTC ( $\alpha$ ou $\beta$ )	<b>1.50</b>
Phosphate tricalcique apatitique <sup>1</sup>	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$	PTCa	<b>1.50</b>
Phosphate tricalcique amorphe <sup>1</sup>	$\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$	PTCam	<b>1.50</b>
Hydroxyapatite phosphocalcique <sup>12</sup>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	HAp	<b>1.67</b>
Hydroxyapatite phosphocalcique amorphe <sup>1</sup>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2, n\text{H}_2\text{O}$	HApa	<b>1.67</b>
Oxyapatite <sup>2</sup>	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{O}$	OXA	<b>1.67</b>
Phosphate tétracalcique <sup>2</sup>	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	PTTC	<b>2.00</b>

#### I.4.2.1. Les pyrophosphates de calcium

Caractérisé par un rapport Ca/P égal à 1, le pyrophosphate de calcium présente trois formes allotropiques :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , qui provient de la condensation d'orthophosphates, en particulier de la monétite ( $\text{CaHPO}_4$ ). La principale méthode de synthèse est le chauffage de la monétite :



#### I.4.2.2. Le phosphate tricalcique

Le phosphate tricalcique PTC présente un rapport atomique Ca/P de 1.50. Il est observé sous différentes formes : amorphe, apatitique, cristallisé  $\beta$  ou  $\alpha$  :



❖ *Le phosphate tricalcique amorphe (PTCam)*

Le PTCam de formule,  $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6, n\text{H}_2\text{O}$  est une phase de transition lors de la précipitation d'apatites déficientes. Il peut être obtenu par différentes voies soit en milieu aqueux, par hydrolyse de la brushite ou par double décomposition [77] soit en milieu hydroalcoolique par double décomposition [85].

Le PTCam se caractérise par diffraction des rayons X par un large halo correspondant à un produit amorphe.

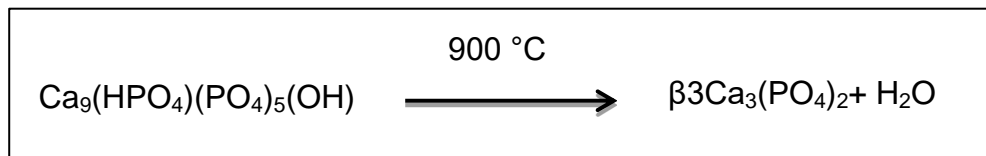
❖ *Le phosphate tricalcique apatitique (PTCa)*

Le PTCa est la forme cristallisée à basse température du PTCam. Il présente une formule différente puisque lors de la cristallisation il se produit l'hydrolyse interne d'un groupement  $\text{PO}_4^{3-}$  [86]. Il se forme alors le composé de formule  $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ . Il peut être obtenu grâce aux mêmes méthodes que précédemment (PTCam) [77, 85] mais le gel obtenu sera séché à l'étuve à  $80^\circ\text{C}$ , au lieu d'être lyophilisé.

❖ *Les phosphates tricalciques  $\alpha$  et  $\beta$  ( $\alpha$  et  $\beta$ -PTC)*

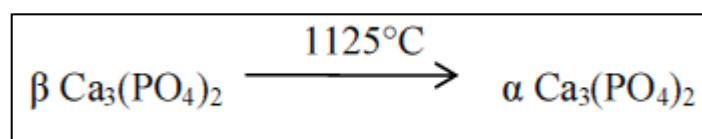
Les phosphates tricalciques  $\alpha$  et  $\beta$  sont des phosphates anhydres. En effet, ils sont obtenus par calcination du PTCa [77]. Les formes  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux formes cristallines différentes dont la stabilité dépend de la température de chauffage.

Le  $\beta$ -PTC est généralement employé lors de la réalisation de céramiques qui constituent à l'heure actuelle un substitut osseux de choix. Il est obtenu par chauffage à  $900^\circ\text{C}$  :



Il présente une structure rhomboédrique (groupe spatial R3c) [77] et les paramètres cristallins suivants (JCPDS n°9-169) :  $a = 10,429 \text{ \AA}$  ;  $c = 37,380 \text{ \AA}$ .

Le  $\alpha$ -PTC est utilisé en tant que constituant de ciments orthopédiques minéraux. Il est obtenu par chauffage à  $1125^\circ\text{C}$  du  $\beta$ -PTC suivi d'une trempe dans l'azote liquide:



Il peut être également obtenu par chauffage à 600°C du PTC amorphe.

Le composé  $\alpha$ -PTC cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial P21/a) et ses paramètres cristallins sont les suivants [77]:  $a = 12,887 \text{ \AA}$  ;  $b = 27,280 \text{ \AA}$  ;  $c = 15,219 \text{ \AA}$  ;  $\beta = 126.2^\circ$ .

## **I.5. L'hydroxyapatite**

### **I.5.1. Généralités**

L'hydroxyapatite (HAp,  $\text{Ca}_{10}\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) est utilisée comme revêtement dans l'industrie biomédicale depuis plusieurs décades pour les implants dentaires et orthopédiques. Elle semble être le matériau céramique le plus adéquat pour la construction du tissu osseux artificiel grâce à ses excellentes propriétés de biocompatibilité. Malheureusement, les caractéristiques mécaniques des céramiques pures d'HAp sont mauvaises. Les applications médicales sont limitées aux petits implants non chargés mécaniquement, aux poudres, aux revêtements et aux implants poreux peu chargés[4].

Sous forme de couches minces (films) ou de revêtements, l'HAp garde l'intégrité mécanique du dispositif métallique de la prothèse ou de l'implant. Compte tenu de son excellente bioactivité, l'HAp favorise le développement du tissu naturel osseux sur le dispositif prothétique par la formation d'une fine couche d'os attachée à l'os pré-existant. Ceci a amené à qualifier ce matériau de « bioactif » ou en d'autres termes de « bonebonding », à la vue de ses propriétés de créer des ponts avec le tissu osseux[4].

### **I.5.2. Propriétés et structure de l'hydroxyapatite**

L'hydroxyapatite fait partie de la famille des orthophosphates de calcium, c'est un composite de Calcium de Phosphate  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  son rapport Ca/P est de 1.67. Elle cristallise dans une structure hexagonale du groupe spatial P63/m [77]. La formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  représente la maille élémentaire de l'hydroxyapatite. Les paramètres du réseau cristallin sont  $a=b=(9,418 \pm 0,003) \text{ \AA}$ ,  $c=(6,883 \pm 0,003) \text{ \AA}$  [77]. La forme hexagonale est connue depuis longtemps [77]. Ultérieurement une forme monoclinique a été décrite [87].

Le squelette de l'apatite (Figure I.11) [77] est formé par deux couches horizontales de tétraèdres  $\text{PO}_4$ , 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. Perpendiculairement à ces 2 couches, deux types de tunnels apparaissent:

- Le premier type correspond à l'axe ternaire de la structure; ce type de tunnels existe sur chaque cellule élémentaire et chaque tunnel contient deux atomes de calcium.
- Le deuxième type correspond à l'axe de symétrie hélicoïdal d'ordre 6 situé aux sommets de la maille élémentaire; les parois de ce tunnel sont constituées d'atomes d'oxygène ou de calcium et contiennent aussi les groupes OH<sup>-</sup>.

Les atomes de calcium forment des triangles équilatéraux. Les plans de ces triangles sont parallèles l'un à l'autre en formant ainsi le tunnel. La distance entre deux plans consécutifs est d'environ 6,5 Å. Les ions hydroxyles sont situés au centre des triangles et orientés avec l'atome d'hydrogène vers la direction de l'axe c. Ce type de tunnel a un diamètre beaucoup plus important que celui du premier type et confère à l'apatite des propriétés d'échange ionique, spécialement des ions OH<sup>-</sup>[77].

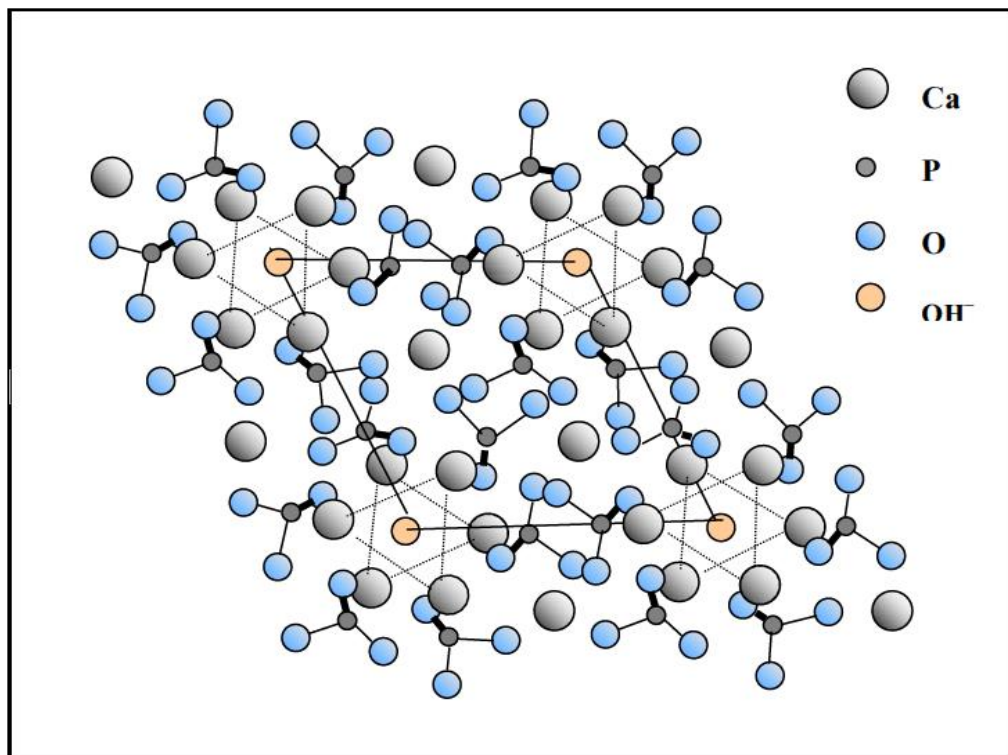


Figure I. 11. Projection dans le plan de base (001) de la maille élémentaire de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite phosphocalcique présente le produit de solubilité le plus faible du système  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4$  pour  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ,  $k_s = 3.05 \cdot 10^{-59}$  (mol/L) à 25 °C et  $k_s = 4.7 \cdot 10^{-59}$  (mol/L) à 37 °C.

Le tableau I.12 présente quelques paramètres thermophysiques et mécaniques de l'hydroxyapatite [77].

Tableau I. 12. Paramètres thermo physiques et mécaniques de l'HAp

Paramètre	Température (K)	Valeur
Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	283	0.72
	1352	2.16
Chaleur spécifique ( $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )	293-1300	766
		( $\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
Chaleur latente de vaporisation ( $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	-	15.4
Point de fusion (K)	-	1923
Densité théorique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	-	3.15
Expansivité thermique ( $\times 10^{-6}$ K)	293	13.3
	1093	13.3
Module d'YOUNG (GPa)	-	90
Dureté Knoop (Mpa)	-	3450
Coefficient de Poisson	-	0.3
Limite délasticité (MPa)	-	50
Contrainte résiduelle (Mpa)	-	20-30

### I.5.3. Intérêt biologique de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique $\beta$

Les tissus durs, l'os et les dents, sont des composites organo-céramiques qui ont une microstructure très complexe. Le principal constituant minéral de l'os est l'hydroxyapatite phosphocalcique (HAp) pour une part de ~50% en masse et ~70% en volume.

L'HAp, bioactive en surface, est composée de près de 39,9% en masse de calcium et de près de 18,5% en masse de phosphore. De composition proche de celle de l'hydroxyapatite, le PTC, résorbable, contient 38,8 % en masse de calcium et pratiquement 20% en masse de phosphore. Ces deux matériaux ont également une composition chimique très proche de celle des tissus durs calcifiés synthétisés par l'organisme (Tableau I.13)[77].

Tableau I. 13. Composition chimique des tissus durs

Eléments (% en masse)								
Tissu	Ca	P (Sous forme de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	CO <sub>2</sub> (Sous forme de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	Mg	Na	K	Cl	F
Email dentaire	37.6	18.3	3.0	0.2	0.7	0.05	0.4	0.01
Dentine	40.3	18.6	4.8	1.1	0.1	0.07	0.3	0.07
Os	36.6	17.1	4.8	0.6	1.0	0.07	0.1	0.10

#### I.5.4. L'hydroxyapatite silicatée et la silicocarnotite

##### I.5.4.1. Intérêt biologique du silicium

A raison d'une consommation journalière de 20 à 50 mg [78, 79], le silicium est un élément trace de notre alimentation. Il a pu être localisé, *in vivo*, dans les tissus osseux, dans les composants de la matrice extracellulaire (MEC) et sur les sites actifs de calcification [88]. L'élément silicium a ainsi été rapporté dès 1970, par Carlisle, comme un facteur possible de calcification osseuse [88]. Puis, l'étude menée par Schwarz *et al.* en 1972 [89], montrant une croissance *in vivo* sur des rats, favorisée par un apport nutritif important en silicium, a permis de mettre en évidence l'implication de cet élément dans le processus de développement de ces animaux.

De nombreuses études, menées *in vivo*, ont pu confirmer l'effet positif du silicium sur le métabolisme osseux. En particulier, l'effet néfaste d'une carence en silicium sur le développement squelettique et cartilagineux a été mis en évidence par Carlisle [90]. De plus, des corrélations ont pu être établies entre la consommation en silicium et l'effet bénéfique sur la densité minérale osseuse [91], ainsi que sur la concentration collagène dans l'os [92-94].

Afin de mieux cibler le rôle du silicium sur le métabolisme osseux, d'autres études ont été réalisées *in vitro*, par ajout de silicium au sein des milieux de culture de cellules de lignée ostéoblastique. Ces travaux ont permis de révéler l'influence positive du silicium sur la prolifération et la différenciation des ostéoblastes, sur leur activité de minéralisation ainsi que sur la synthèse de collagène de type I [95-97].

Enfin, afin de mieux comprendre l'éventuel effet du silicium sur le processus de minéralisation osseuse, des études se sont focalisées sur le phénomène de précipitation de l'hydroxyapatite (HAp), en milieu aqueux, en présence ou non de silicium [98, 99]. En

particulier, lors de l'étude réalisée par Tanizawa *et al.*[98], en milieu aqueux contenant des ions calcium et phosphate, la présence d'ions silicates a permis d'améliorer la précipitation de précurseurs d'HAp (le phosphate de calcium amorphe et le phosphate dicalcique dihydraté). La présence d'ions silicates a cependant également engendré une inhibition de la transformation de ces précurseurs d'HAp en raison d'un dépôt de silicate à leur surface à un stade précoce du processus de précipitation. En revanche, la présence de silice dans ces solutions aqueuses a permis de fournir des sites favorables à la nucléation de ces précurseurs. Par conséquent, l'effet biologique du silicium se révèle être multiple et son impact sur le métabolisme osseux semble dépendre de la forme dans laquelle se trouve cet élément.

#### I.5.4.2. L'hydroxyapatite silicatée

##### ❖ Le modèle structural

Le modèle généralement retenu pour décrire l'incorporation du silicium dans l'hydroxyapatite est celui proposé en 1999 par Gibson *et al.* [100]. Il implique la substitution d'un groupement phosphate  $\text{PO}_4^{3-}$  par un groupement silicate  $\text{SiO}_4^{4-}$ , avec la création de lacunes sur le site hydroxyde, en respect de l'électro-neutralité du composé, soit la formule chimique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}\square_x$  (avec  $0 < x \leq 2$ ,  $\square$  représente une lacune) (figure I.12). Selon ce modèle, la teneur massique maximum théorique de silicium pouvant être introduite dans la maille apatitique est de 5,82 %, ce qui correspond à 2 moles de silicate. De nombreuses compositions ont été étudiées, avec des valeurs de taux de substitutions massiques observées dans la littérature variant de 0,1 % à 5 % [101]. Le taux de substitution semble avoir un impact sur la réponse biologique de ce matériau. Toutefois, le comportement biologique de Si-HAp demeure assez mal connu et fait actuellement l'objet de plusieurs études.

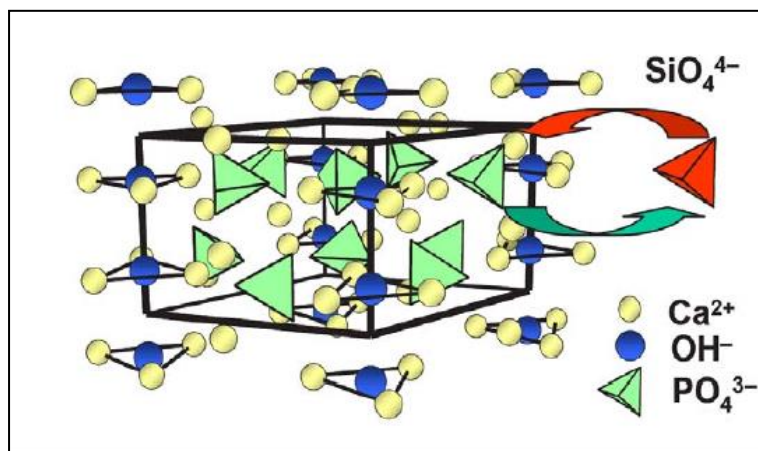


Figure I. 12. Structure de l'HAp et substitution  $\text{SiO}_4^{4-} - \text{PO}_4^{3-}$ [102]

### ❖ *La synthèse des apatites silicatées*

Les méthodes de synthèse des Si-HAp décrites dans la littérature sont résumées dans les paragraphes suivants :

- ✓ la précipitation aqueuse
- ✓ la synthèse hydrothermale
- ✓ la méthode sol gel
- ✓ la réaction solide-solide à haute température.

#### La précipitation aqueuse

Cette méthode de synthèse de l'hydroxyapatite silicatée est la plus souvent rencontrée dans les différentes études résumées par Borsa [77]. Elle est basée sur la réaction de deux solutions en milieu basique ( $\text{pH} > 9$ ), à une température supérieure à  $70^\circ\text{C}$  :

- Une solution contenant les groupements phosphate: l'acide phosphorique -  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou l'hydrogénophosphate d'ammonium -  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  et le silicate : le tétraacétate de silicium -  $\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_4$  ou le tétraéthylorthosilicate -  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .
- Une deuxième solution qui contient les ions calcium : principalement le nitrate de calcium tétrahydraté –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ou l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Une fois séchés, les précipités se trouvent sous forme d'une phase apatitique mal cristallisée. La présence du silicium est difficilement détectable avant traitement thermique [77]. De plus, la présence des carbonates a souvent été démontrée. Plusieurs auteurs proposent un mécanisme de décarbonatation par traitement thermique entre  $900$  et  $1200^\circ\text{C}$ , au cours duquel a aussi lieu l'incorporation des silicates dans la structure apatitique.

Par contre, par cette méthode le taux de silicium qui peut être incorporé semble être limité. En effet une limite de 1,4% massique (0,5 atomes) en silicium est proposée, et, selon les auteurs la valeur de 0,59% atomique serait le maximum de silicate par maille [103].

#### La synthèse hydrothermale

Cette méthode consiste en une précipitation en milieu basique d'un phosphate de calcium en présence de tétraéthyl orthosilicate (TEOS). Des composés bien cristallisés sont obtenus après le maintien de la suspension à  $200^\circ\text{C}$  pendant plusieurs heures [98, 104]. Tang et al. ont obtenu des poudres de Si-HAp avec  $0,28 < x < 1,4$ . Après traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$ , le

$\beta$ -PTC est détecté en faibles quantités pour la poudre qui contient le taux le plus élevé en silicium (1,4 mol) [98, 104].

### Le procédé sol-gel

Dans ce cas il s'agit de l'ajout d'une solution silicatée (avec TEOS) à une suspension alcoolique d'hydroxyapatite stoechiométrique [105]. Les rapports molaires  $\text{SiO}_2/\text{HAp}$  sont compris entre 0 et 50. Après traitement thermique à  $1100^\circ\text{C}$  plusieurs phases secondaires sont présentes suivant le taux de silicium introduit. La quantité de silicocarnotite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$ ) augmente avec le taux de silicium introduit. Ce qui provoque certains auteurs de proposer la substitution des silicates à la place des groupements phosphates, mais aucune preuve n'a été apportée [77].

### La réaction solide-solide à haute température

La synthèse par réaction solide-solide des apatites substituées au silicium a fait l'objet de plusieurs études. Les températures de synthèse varient entre  $1250^\circ\text{C}$  pour les apatites les moins silicatées jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$  pour les plus grandes teneurs en silicium.

Arcos et al. ont synthétisé des apatites silicatées à partir de pyrophosphate de calcium ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ), de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et de silice ( $\text{SiO}_2$ ) [106]. Les réactifs de départ sont mélangés et pré calcinés à  $900^\circ\text{C}$  pendant 2 h. La poudre ainsi obtenue subit trois cycles successifs de calcination à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 72 h sous air. Les produits des réactions sont des oxy-hydroxyapatites silicatées monophasées contenant 0,9% massique de silicium ( $x = 0,33$  mol) sans phase secondaire.

Par cette méthode de synthèse, le mécanisme de compensation de charges semble être différent de celui proposé par Gibson et al. (Équation I.3) [107]. Les auteurs soulignent que la présence de silicium facilite la fixation des atomes d'hydrogène et donc la création de groupements hydrogénophosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$ . L'auteur propose donc le mécanisme suivant de compensation de charges :



#### **I.5.4.3. La silicocarnotite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2(\text{SiO}_4)$**

Mentionnée dès 1883 par Carnot [77] cette phase a été identifiée dans des scories d'aciérie. Plusieurs auteurs ont rapporté la présence de cristaux bleus avec des compositions variables.



Le nom de silicocarnotite (Sc) a été attribué par Kroll en 1911[77], même si le mot carnotite désigne un minéral totalement différent (vanadate hydraté d'uranium et de potassium  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ).

En 1968 Keppler [77] a montré que la couleur bleu du  $Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)$  varie avec la quantité d'oxyde de vanadium contenu en impureté. La silicocarnotite pure est en fait incolore. Borsa [77] a résumé les études de structure, en comparaison avec notamment les structures apatitiques, qui ont été réalisées; Keppler a conclu que la structure est de type apatite, tandis que Dickens et Brown rapprochent la structure de la silicocarnotite avec celle de la glasérite  $K_3Na(SO_4)_2$  en considérant des lacunes systématiques dans  $Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)$ . Borsa ajoute aussi que les mêmes auteurs estiment que la structure de l'apatite phosphocalcique ne peut pas être stable quand tous les sites OH sont inoccupés.

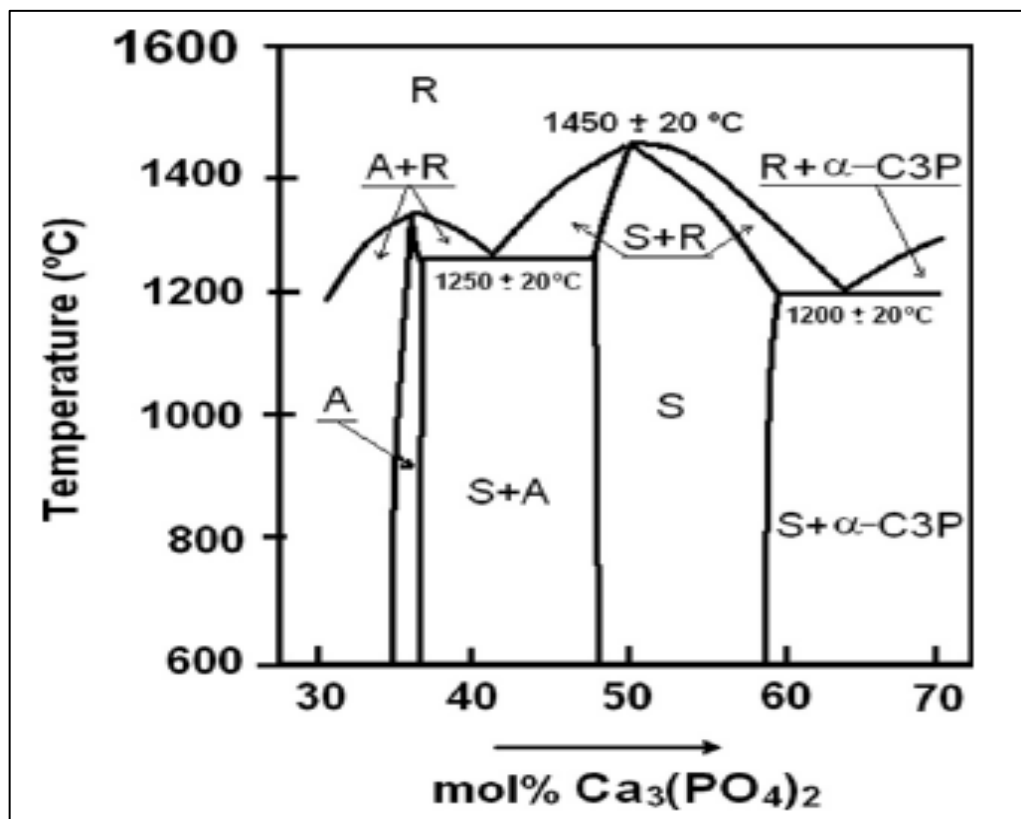


Figure I. 13. Section du diagramme de phase du système  $2CaO \cdot SiO_2 - 3CaO \cdot P_2O_5$  proposé par Fix et al,[108] phase A : Nagelschmidttite ( $7CaO \cdot 2SiO_2 \cdot P_2O_5$ ), phase S : Silicocarnotite  $Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)$ , phase R : Solution solide de  $\alpha-C_2S-\alpha PTC$

L'étude du diagramme d'existence des solutions solides entre  $Ca_2SiO_4$  et  $CaOP_2O_5$  a été réalisée par Fix et al, en 1969[108] (Figure I.13). La position d'un maximum stable correspond à environ 64% de  $3CaO \cdot P_2O_5$  et 36% de  $Ca_2SiO_4$ , ce qui est voisin de la composition stoechiométrique de la silicocarnotite. Cette phase a été reportée lors des premières études comme métastable au-dessous de  $750^\circ C$  [109], mais son domaine

d'existence a été déterminé plus précisément comme le montre le diagramme  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  si dessous. La silicocarnotite cristallise dans le système orthorhombique, groupe spatial Pmcn. Les paramètres de maille sont  $a=15.490\text{Å}$ ,  $b=10.096\text{Å}$  et  $c=6.70\text{Å}$ . La fiche JCPDS (Joint Committee and Powder Diffraction Standards) la plus récente 40-393 est celle établie en 1989 par Steinke [110].

Dans le Tableau I.14. sont notées les principales raies de diffraction de la silicocarnotite en comparaison avec celles de l'hydroxyapatite et, dans certains cas, avec celles du phosphate tricalcique  $\alpha$ .

Tableau I. 14. Principales raies de diffraction de la silicocarnotite en comparaison avec celles de l'hydroxyapatite et du  $\alpha$ -PTC

Silicocarnotite		Hydroxyapatite		$\alpha$ -PTC	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I
3.905	22	3.88	10		
<b>3.276</b>	<b>30</b>				
3.181	28	3.17	12		
3.077	17	3.08	18		
3.077	24			3.01	20
2.96	18				
2.953	28			2.947	20
2.817	100	2.814	100		
2.793	7	2.778	60		
2.711	7	2.72	60		
2.6	44	2.631	25		
2.581	24			2.59	30
2.265	16	2.262	20		
2.158	10	2.148	10		
1.958	16	1.943	30		
1.879	31	1.89	16		

On peut observer que la présence de cette phase est difficilement détectable lorsqu'elle est mélangée avec l'apatite phosphocalcique et/ou le phosphate tricalcique alpha. Au cours du présent travail, la raie de diffraction qui se trouve à 3. 276 Å a été choisie pour différencier la silicocarnotite des autres composés susceptibles d'être présents dans nos préparations.

#### ***1.5.4.4. Evaluation biologique des hydroxyapatites silicatées***

##### ***❖ Le test de bioactivité du matériau***

Dans le but de tester le comportement chimique et biologique des matériaux destinés à une utilisation biomédicale à l'interface avec l'os, des essais *in vitro* et *in vivo* sont nécessaires, à fin de vérifier la bioactivité de ces matériaux. Dans la littérature les liquides biologiques les plus utilisés sont le fluide corporel simulé FCS (Simulated Body Fluid SBF), et la salive artificielle (SA) qui simulent l'environnement auquel les matériaux sont confrontés. Le test de bioactivité consiste donc à tremper les échantillons dans un milieu physiologique simulé (FCS ou SA), ayant une composition ionique très proche de celle du plasma humain et de la salive humaine respectivement. Certains matériaux développent à leur surface une nouvelle phase similaire à l'apatite quand ils sont plongés dans un tel milieu. On considère que ces matériaux reproduiront ce phénomène dans les conditions *in vivo*. La liaison dite bioactive qui va se développer entre l'os et l'implant se formera à travers cette nouvelle phase. Par conséquent, la formation d'une nouvelle phase apatitique en surface de l'implant dans des conditions *in vivo* souligne un hypothétique comportement bioactif après implantation. Le taux de formation de cette phase est un indicateur de la bioactivité du matériau [111].

La composition chimique de chaque milieu utilisé dans ces tests selon la littérature est résumée dans les tableaux suivants.

#### **-Fluide Corporel Simulé (FCS)**

Tableau I.15. Concentrations d'ions (en mM) et pH de FCS (H) et ceux de plasma du corps humain

	<b>Na<sup>+</sup></b>	<b>K<sup>+</sup></b>	<b>Mg<sup>2+</sup></b>	<b>Ca<sup>2+</sup></b>	<b>Cl<sup>-</sup></b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	<b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>pH</b>
<b>FCS(H)</b>	142.0	5.0	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5	7.25
<b>Plasma</b>	142.0	5.0	1.5	2.5	103.0	4.2	1.0	0.5	7.20-7.40

## - La salive artificielle (SA)

La salive constitue, du point de vue biochimique, un milieu très complexe, présentant des variations d'un individu à l'autre, en fonction du débit salivaire, de la stimulation et de l'heure du prélèvement. Elle est obtenue à partir d'une solution mère (concentrée) dans laquelle on retrouve les composants principaux de la salive naturelle. Il existe plusieurs types de salive artificielle, comme : Solution de Ringer, Solution de Fusayama, Salive AFNOR, Substituts salivaires (hyposialie) et Salive de Gal Fovet (SAGF)[112]. Dans ce travail nous allons utiliser la salive de Gal Fovet (SAGF). La composition chimique de cette salive est résumée dans le tableau I.16 donnée par Gal et al, [113]

Tableau I. 16. Composition chimiques de la salive SAGF

<b>Eléments</b>	<b>Concentration (g.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>KCl</b>	0.9639
<b>NaCl</b>	0.1256
<b>CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O</b>	0.2278
<b>KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	0,6545
<b>NH<sub>4</sub>Cl</b>	0.1780
<b>KSCN</b>	0.1892
<b>Urée</b>	0.2000
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.10H<sub>2</sub>O</b>	0.7632

### ❖ *Comportement biologique des hydroxyapatites silicatées*

Comme déjà mentionné dans ce travail, l'effet biologique du silicium semble dépendre de la forme dans laquelle il se trouve. L'action du silicium dépend également de la façon dont il est introduit dans l'organisme. De nombreuses études expérimentales ont été menées pour comprendre son implication. Différents auteurs ont rapporté la biocompatibilité [114] et les performances biologiques d'hydroxyapatite silicatée Si-HAp, par étude *in vitro* de prolifération et différenciation cellulaires [115, 116] et par observation de croissance osseuse et de recouvrement os/implant *in vivo* [117-119]. Les hypothèses proposées pour expliquer le rôle effectif du silicium, en substitution, sur la réponse biologique, sont décrites dans la suite de ce paragraphe. L'effet biologique positif des Si-HAp est supposé provenir de la libération de silicium lors de la dégradation des implants dans l'organisme. Cette dégradation est due au phénomène chimique de dissolution, qui peut être étudié en milieu acellulaire, et au phénomène biologique de résorption qui ne peut être évalué que « *in vivo* ».

Des études menées en milieu acellulaire, par immersion dans des solutions FCS (*fluide corporel simulé*), ont permis de mettre en évidence un accroissement de la solubilité de l'HAp lors de l'incorporation du silicium dans sa structure et une reprécipitation plus importante et plus rapide d'hydroxyapatite biologique dans le cas des Si-HAp que dans le cas d'HAp pure [120-123]. La présence du silicium au sein de la maille apatitique est donc supposée favoriser le phénomène de dissolution-reprécipitation.

Guth *et al.*[124], ont étudié la libération de silicium à partir des Si-HAp dans un milieu de culture et ont évalué l'effet de sa libération sur l'activité de la phosphatase alcaline et sur l'expression du collagène de type I par des cellules ostéoblastes. Les résultats ont indiqué que le silicium pouvait quitter la structure cristalline des Si-HAp et pouvait également reprécipiter sur le substrat. Cette étude a également montré que le silicium pouvait influencer le métabolisme et la différenciation des ostéoblastes, qu'il soit sous forme libre ou lié au réseau cristallin de l'apatite.

Certains auteurs, lors de travaux réalisés *in vivo*, ont rapporté une formation osseuse plus importante et plus rapide dans le cas des Si-HAp que dans le cas de l'HAp[117, 125]. Ce comportement peut s'expliquer par une dégradation *in vivo* plus importante de Si-HAp que d'HAp. Une étude *in vivo* menée par Porter *et al.*[126], sur des Si-HAp, a montré une dissolution prédominante aux joints de grains alors que cette dissolution se localise préférentiellement en surface des grains lors de l'étude dans le FCS. L'augmentation de la dissolution de l'hydroxyapatite pourrait s'expliquer par la réduction de la taille des grains, engendrée par l'incorporation du silicium dans la structure apatitique. Il s'agirait donc d'un effet indirect du silicium qui provoque des modifications microstructurales du matériau [106, 114, 127], avec en particulier une modification de la topographie de surface et une réduction de la taille des grains. Or, ces paramètres microstructuraux ont été rapportés pour avoir une influence significative sur la bioactivité des implants.

Pour conclure, nous pouvons dire que la biocompatibilité, la bioactivité et la faculté de fonctionnalisation des Si-HAp en font un matériau d'intérêt pour la substitution osseuse.

## **Chapitre II : Méthodes & Techniques expérimentales**

## **Introduction**

Dans ce chapitre nous donnerons un aperçu général sur les techniques et les méthodes de préparation des échantillons durant cette recherche ainsi que les techniques expérimentales utilisées dans ce travail pour la caractérisation des matériaux de départ ainsi que les produits résultants après les différents traitements.

## **II.1. Méthodes de préparation des échantillons**

### **II.1.1 Préparation des poudres**

Dans cette étude nous avons utilisé la voie solide pour préparer les phases suivantes :

#### **✓ La poudre de C<sub>2</sub>S :**

Nous avons utilisé le calcaire commerciale ou les coquillages comme sources de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> et la poudre de verre ou le gel de silice comme source de SiO<sub>2</sub>. Les coquilles des moules sont ramassés de la côte de l'océan de la ville de Rabat, après lavage et séchage, ces coquilles subissent un concassage – broyage et tamisage. La fraction utilisé dans cette étude est < 100 µm. par contre la poudre de verre est obtenue par concassage et broyage de bouteilles et verres de verre blanc, suivi par tamisage. Pour nos manipulations nous avons utilisé la fraction < 100 µm.

Les compositions chimiques des coquilles des moules et des poudres de verre obtenue par analyse par fluorescence X sont résumées dans le tableau II.1. Cette analyse montre que les coquilles contiennent une quantité significative d'oxyde de calcium CaO (55.24 % en masse), avec des traces d'impuretés comme l'oxyde d'aluminium, de sodium, de silicium et de magnésium ... La perte de masse est obtenue par la mesure de masse avant et après calcination de l'échantillon à 1000 °C. La perte de masse pour les coquilles (43.51% en masse) est attribuée à la décomposition des carbonates de calcium (élément majeur des coquilles) [16].

Pour la poudre de verre l'élément majeur est l'oxyde de silicium SiO<sub>2</sub> avec un pourcentage massique de 75.49 % et une quantité significative d'oxyde de calcium CaO (10.13 %) et une faible quantité d'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On trouve aussi des éléments sous forme traces comme l'oxyde de magnésium et l'oxyde de potassium ...

Ces deux matériaux de départs sont utilisés dans l'élaboration de la phase C<sub>2</sub>S par un traitement thermique qui sera le bien détaillé dans le chapitre III.

Tableau II. 1. Composition chimique des coquilles de moules et de la poudre de verre (% massique)

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PF*
<b>Coquille</b>	0,35	0,12	0,08	55,24	0,08	0,20	0,02	0,00	0,00	0,04	43,51
<b>Verre</b>	75,49	1,60	0,24	10,13	0,53	0,32	0,19	0,02	0,01	0,01	8,53

\*PF:Perte de feu.

### ✓ La poudre de $\beta$ -C<sub>3</sub>P

La poudre de phosphate tricalcique  $\beta$  est élaborée à partir du traitement thermique de phosphate tricalcique Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> commercial (Prolab) pendant trois heures (3h) à 900 °C.

### ✓ La poudre de la silicocarnotite (SC)

La silicocarnotite est synthétisée par traitement thermique d'un mélange de C<sub>2</sub>S et  $\beta$ -C<sub>3</sub>P selon le diagramme d'existence des solutions solides entre Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et CaOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub> qui étaient réalisées par Fix en 1969 [108].

## II.1.2. Préparation du milieu biologique

Pour les tests de bioactivité nous avons utilisé deux milieux biologiques : le sang complet et la salive artificielle.

### ❖ *Le sang complet*

Pour reproduire les mêmes conditions de corps humain l'utilisation du plasma ou du sang complet n'est pas facile à réaliser, il faut respecter la température du corps humaine qui ne doit pas dépasser 37°C, pour cela nous avons utilisé un bain-marie pour contrôler la température lors de la manipulation. Le sang complet est mis avec précaution dans des tubes à essais en verre de type K3EDTA, auquel nous allons ajouter une petite quantité de 0.2 g de la poudre synthétisé de C<sub>2</sub>S durant différentes périodes réparties de 2 heure à 5 jours.

### ❖ *La salive artificielle*

La salive artificielle utilisée dans cette étude est la salive de type (SAGF) décrit précédemment (p.59). Cette salive est préparée par dissolution dans l'eau pure des précurseurs à pH = 6.8 on utilisant 1 M d'acide hydrochlorique (Pro Analyse). Le pH (avant immersion des pastilles de la poudre ainsi préparée) est fixé à 6.8 car c'est la valeur la plus proche de pH de la salive de la bouche. Après préparation de la salive artificielle, chaque échantillon



(pastilles des poudres synthétisées) est immergé dans 10 mL de la salive pendant différents périodes de 24 heures à 30 jours tout en fixant la température à 37°C. Après chaque période et avant d'enlever l'échantillon le pH de la solution est mesuré et par la suite l'échantillon est immergé dans une solution d'acétone durant 2 heures afin d'arrêter les réactions d'hydratations, finalement l'échantillon est mis dans l'étuve avant chaque caractérisation.

## **II.2. Techniques expérimentales**

### **II.2.1. Analyse par fluorescence X**

La fluorescence X est un outil bien établi et puissant pour l'analyse non destructive de matériaux avec de larges applications dans la science et l'industrie. La technique de FRX est largement utilisée pour l'analyse élémentaire qualitative et quantitative ainsi que pour connaître les répartitions totales, massiques ou atomiques des différents éléments et permettre d'évaluer la composition chimique des matériaux analysés.

#### ***II.2.1.1. Principe***

La spectrométrie par fluorescence des rayons X est une méthode d'analyse qui permet d'identifier et de quantifier les éléments dans un échantillon. La méthode consiste à mesurer l'intensité des raies de fluorescence émises par éléments à doser. L'analyse quantitative est réalisée par une conversion de l'intensité mesurée en concentration, cela est réalisé aussi à une calibration préalable effectuée sur les échantillons dont on connaît les concentrations élémentaires.

Il existe des logiciels d'exploitation qui permettent de déterminer automatiquement les résultats d'analyse.

#### ***II.2.1.2. Mode d'emploi***

Les analyses sont effectuées soit sur des perles préparées à 1100 °C, soit sur des pastilles préparées à la presse.

- ✓ Préparation des perles : Dans les industries cimentaires cette méthode est utilisée pour les matières : cru, farine, farine chaude, calcaire, schiste, gypse, minerai fer, clinker et ciment. Il consiste à préparer une perle avec 1g d'échantillon et 5g de fondant comme le tétraborate de lithium. Cette méthode nous permet aussi de connaître la perte au feu de cet échantillon.

✓ Préparation des pastilles : Les échantillons sont introduits aussi dans la machine de FX sous la forme de pastilles qui peuvent être préparées de deux méthodes :

\* Méthode classique qui consiste à : Peser 6g de l'acide borique et mettre dans le moule de la presse, puis peser 6g de l'échantillon (ciment, farine...) et mettre sur le support de l'acide borique et à la fin Presser l'ensemble à une charge de 2000 psi (~ 140 bar).

\* Soit par le biais d'une machine tel qu'APM Polab tout en pesant 12 g de l'échantillon puis le mettre dans la machine qui sert à un surbroyage et pastillage combiné.

Tous les analyses par FX durant ce travail sont faites par une FX : AXIOS Cement – DY2135.

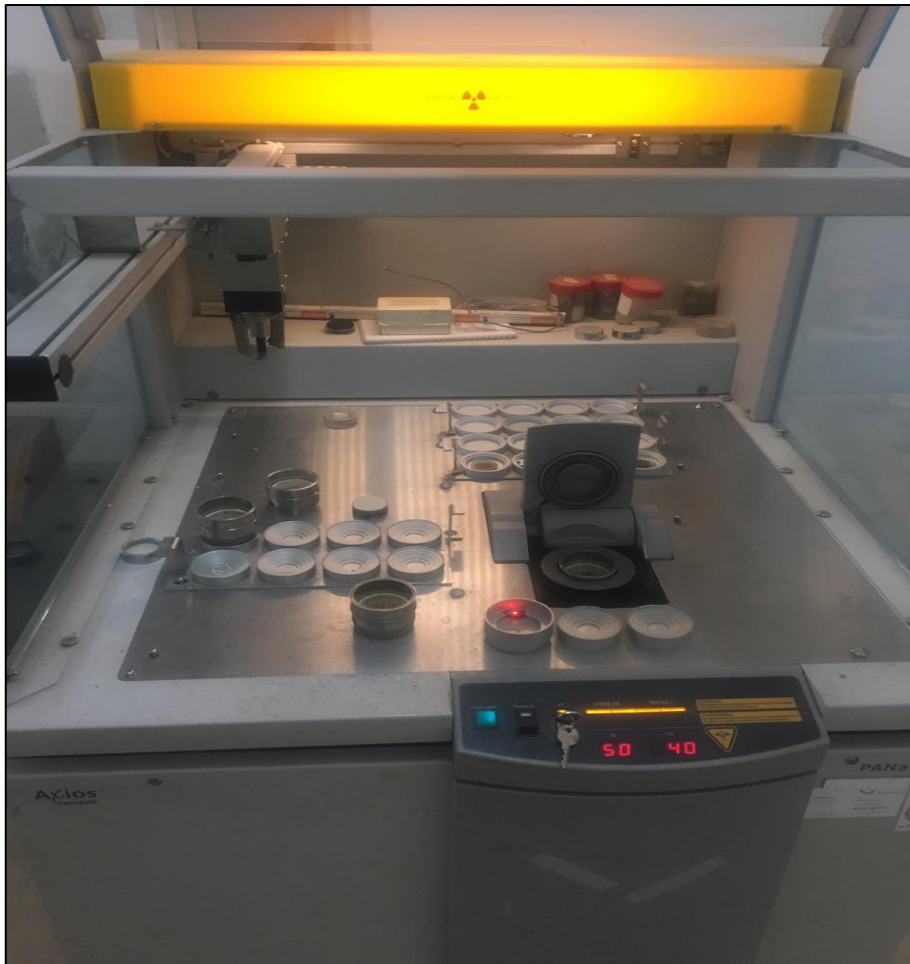


Figure II. 1. Appareil de spectrométrie par fluorescence des rayons X. (AXIOS Cement – DY2135).

## II.2.2. Diffraction de Rayons X (DRX)

### II.2.2.1. Définition

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques et roches) [11].

### II.2.2.2. Principe de la méthode

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires (h,k,l). Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å - 15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées et mesurées grâce à la diffraction de rayons X.

Une poudre cristalline est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle, ce faisceau est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de Bragg est réalisée [11] (figure II.2):

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

$d$  : distance de deux plans réticulaires,

$\theta$ : angle d'incidence des rayons X.

$P_1, P_2, P_3 \dots$  sont les plans de cette famille.

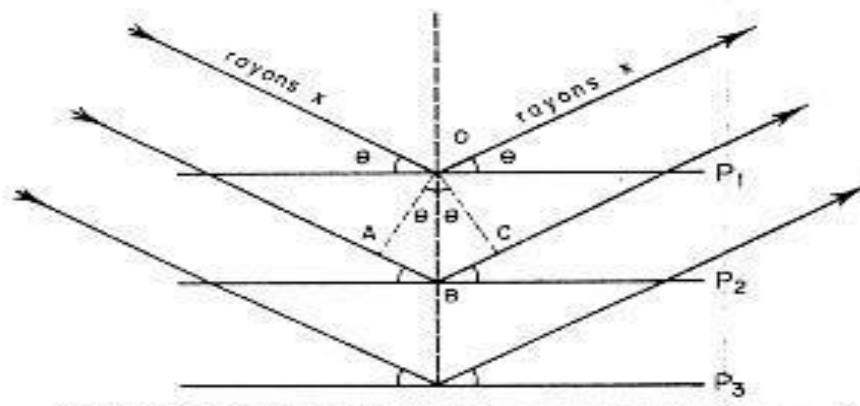


Figure II. 2. Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

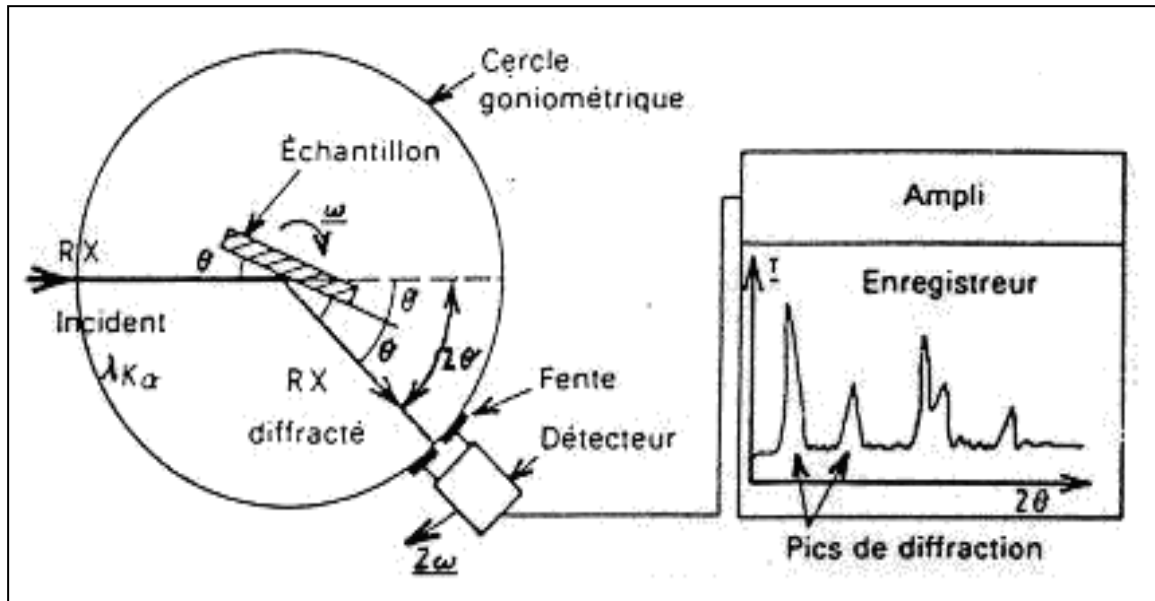


Figure II. 3. Schéma d'un diffractomètre à détecteur

La technique est basée sur l'enregistrement des intensités des rayons diffractés par l'échantillon en fonction des angles de diffraction (Figure II.3). Le fonctionnement de mode  $\theta / \theta$  du diffractomètre implique que la source des rayons X et le détecteur forment toujours des angles égaux avec le support (géométrie Bragg - Brentano). Les enregistrements des diagrammes des échantillons sous forme de poudre ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Appliqué des Matériaux (LCAM) de manière systématique, avec un diffractomètre Siemens D5000 opérant avec 40Kv et 20mA, équipé d'une anticathode en cuivre et d'un monochromateur secondaire ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). L'intervalle d'acquisition en angle  $2\theta$  est compris entre  $10$  et  $60^\circ$  par pas de  $0.04^\circ$  avec une accumulation de deux seconde par pas. Les positions et les intensités des différentes raies de diffraction observées ont été comparées à celles disponibles dans la base de données regroupant les fiches de référence PDF2-2010 ICDD (International Centre for Diffraction Data), en utilisant le logiciel Bruker DIFFRAC plus EVA.

### II.2.3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le FTIR est une technique utilisée pour obtenir un spectre d'absorption ou d'émission infrarouge d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz. Il utilise l'interaction (transmission ou réflexion) de rayons infrarouges avec le matériau. Cette technique fournit des informations sur les vibrations des liaisons chimiques du matériau. Le spectre infrarouge provient de

l'absorption de photons dont l'énergie correspond à la région infrarouge, ce qui génère une transition entre les niveaux de vibration, au sein de l'état électronique dans lequel cette espèce est incluse. Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur des pastilles de KBr à des fréquences de  $4000\text{ cm}^{-1}$  à  $400\text{ cm}^{-1}$  sur un spectromètre Thermo Scientific Nicolet 600.

## **II.2.4. Analyse Thermogravimétrique (ATG) et différentiel (ATD)**

### ***II.2.4.1. Analyse Thermogravimétrique ATG***

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode qui mesure la variation de la masse d'un échantillon lors du chauffage programmé, sous une atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...). L'échantillon subit donc une pesée dans une enceinte où les paramètres physico-chimiques tels que la température, la pression, la nature et la composition des gaz peuvent être contrôlés.

L'analyseur thermogravimétrique est constitué d'une balance de haute précision, un four, un système de programmation et de contrôle de la température, un système de contrôle de l'atmosphère et un système d'acquisition de données.

L'échantillon est placé dans un creuset qui est fixé à la balance qui mesure la masse de l'échantillon à chaque instant du chauffage qui se fait dans le four, sous une atmosphère d'un gaz inerte qui sert à transporter les substances provenant de l'échantillon. Le chauffage se fait suivant une programmation de température, de quelques °C/min ou même de quelques dizaines °C/min. Les variations de la masse sont enregistrées par le système d'acquisition de données et transformées en thermogramme.

### ***II.2.4.2. Analyse Thermique Différentiel ATD***

L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériau inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Avec la méthode ATD, toute transformation est détectable pour toutes les catégories de matériaux.

L'échantillon et la référence sont soumis à la montée en température, quand l'échantillon subit un changement de phase, sa réponse en température va varier par rapport à la référence.

Le thermocouple va mesurer donc cette variation, et celle-ci va être enregistrée :  $\Delta T = T_S - T_R = f(T \text{ ou } t)$  Le type de réaction (exo ou endothermique) va produire un pic.

Pour l'analyse de nos échantillons par ATG et ATD nous avons utilisé le thermo analyseur LABSYS™ EVO (Figure II.4). Dans une gamme de température de 30 à 900°C. Ces analyses ont été faites sous atmosphère d'Azote à une vitesse du chauffage de 10°C/min.

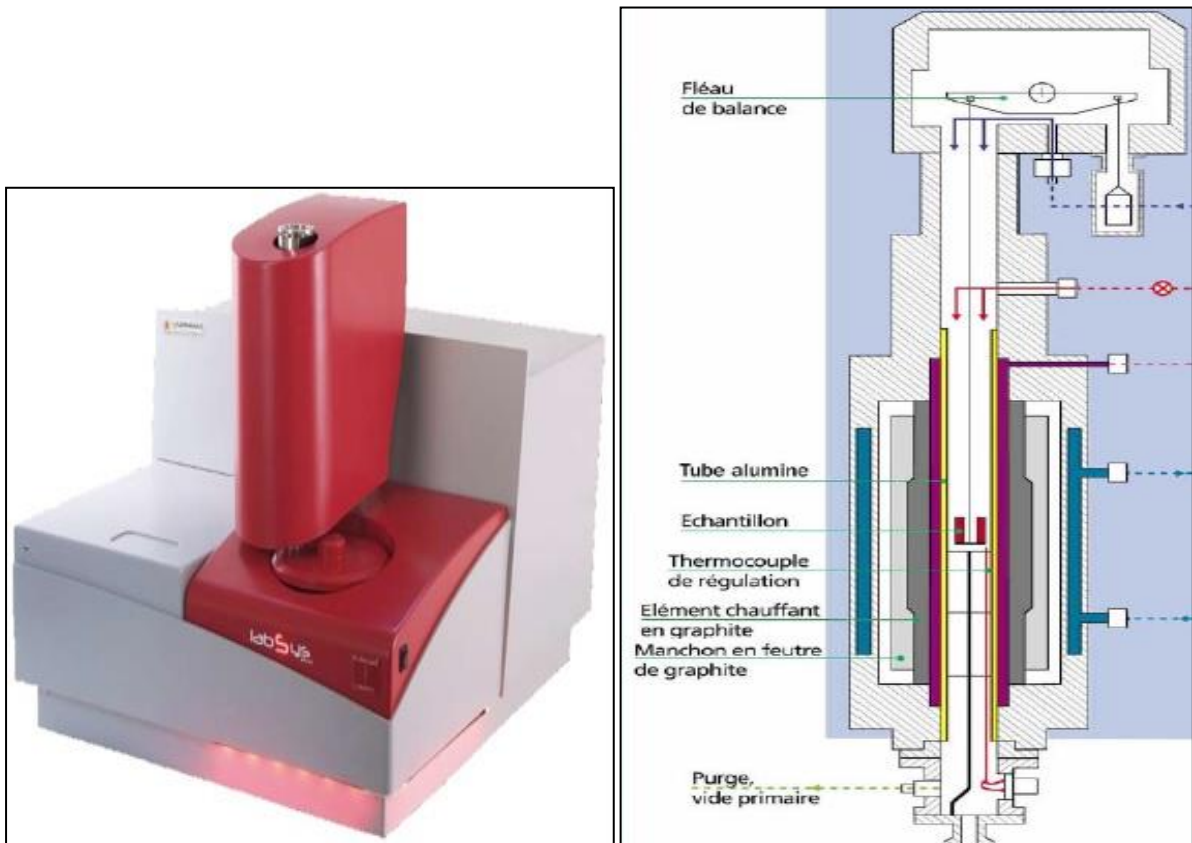


Figure II. 4. Schéma du principe du fonctionnement d'un analyseur ATD & ATG

### II.2.5. Calorimétrie isotherme

Les mesures calorimétriques ont été réalisées au laboratoire de physico-chimie des matériaux à l'Ecole Normale Supérieure de Rabat. Un microcalorimètre Tian-Calvet est utilisé pour suivre le dégagement de chaleur des liants hydratés en fonction du temps. Il est caractérisé par une conductivité thermique finie du milieu séparant l'enceinte interne de l'enceinte externe : l'enceinte interne est la paroi de la cellule cylindrique dans laquelle se produit l'effet thermique, l'enceinte externe est la paroi intérieure d'un bloc métallique cylindrique où loge l'ensemble des deux cellules et des piles thermoélectriques dont la température est maintenue constante. La plus grande partie de la chaleur produite est conduite

vers l'enceinte externe par les piles thermoélectriques entourant l'enceinte interne dont la force électromotrice permet de mesurer le flux de la chaleur qui passe d'une enceinte à l'autre. Le dispositif possède deux cavités cylindriques pour recevoir chacune une cellule expérimentale (Figure II.5): la cellule échantillon et la cellule référence. Une masse de 0.5 g de ciment est placée dans un tube en pyrex, celui-ci est introduit dans la cellule échantillon du microcalorimètre. De la même manière, un autre tube vide est introduit dans la cellule référence. Afin de réduire au maximum les fuites thermiques vers l'extérieur, le haut des cellules est fermé par un isolant thermique. Deux seringues sont fixées à l'extérieur de l'appareil et qui sont alimentés par des tuyaux qui sont fixés sur chaque tube à l'aide des bouchons coniques. Un rapport eau/solide égal à 0.5 est utilisé. Notons que le microcalorimètre a une grande sensibilité. La stabilité de la ligne de base est à l'équilibre thermique, d'où la stabilité dans le temps est nécessaire pour étudier les phénomènes [128].

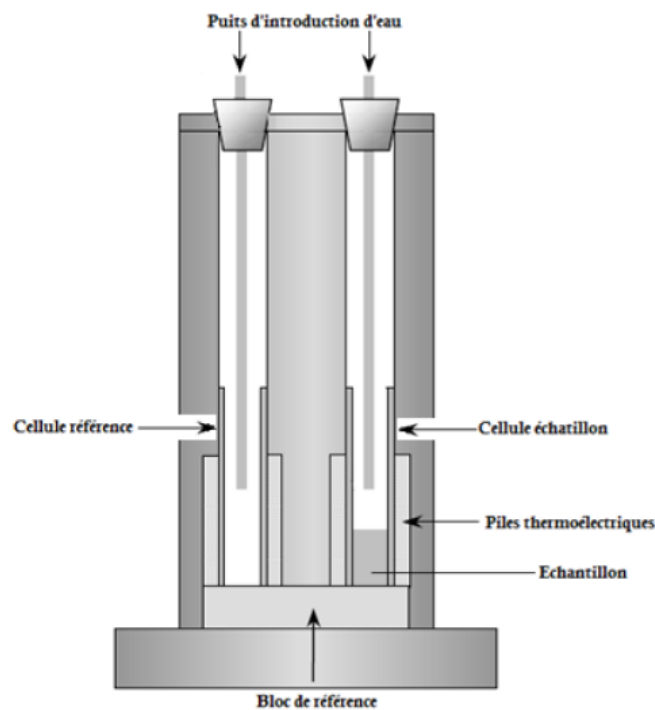


Figure II. 5. Coupe verticale du microcalorimètre

Afin de fermer le dispositif, on a gardé l'échantillon à l'intérieur pendant 1h30 pour que la stabilité thermique soit assurée, ensuite l'acquisition des données est lancée avec  $\Delta t = 20$  s. après 30 minutes, on a injecté l'eau de gâchage dans les tubes à l'aide des seringues. Le signal électrique obtenu à la sortie des piles thermoélectriques est amplifié à l'aide d'un amplificateur. En dérivation avec cet amplificateur, un ordinateur avec une interface Eurosmart à l'aide du logiciel Synchronie permet des mesures numériques, une courbe de

différence de potentiel  $E_0(V)$  en fonction du temps (s) est tracée. La détermination des courbes de flux de chaleur lors de l'hydratation nécessite la connaissance d'une constante caractéristique du système calorimétrique utilisé.

### **II.2.6. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)**

Le microscope électronique à balayage (MEB) est un type de microscope électronique qui produit des images d'un échantillon en balayant la surface avec un faisceau d'électrons focalisé émis par un canon à électrons. Ce faisceau est focalisé par des lentilles électromagnétiques (champs électriques et magnétiques) sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires qui sont convertis en un signal électrique. Ce processus est effectué à chaque point de l'échantillon pour produire une image de l'échantillon. Nos échantillons sont analysés par un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL JSM 6400 fonctionnant à 20 keV (Figure II.6).

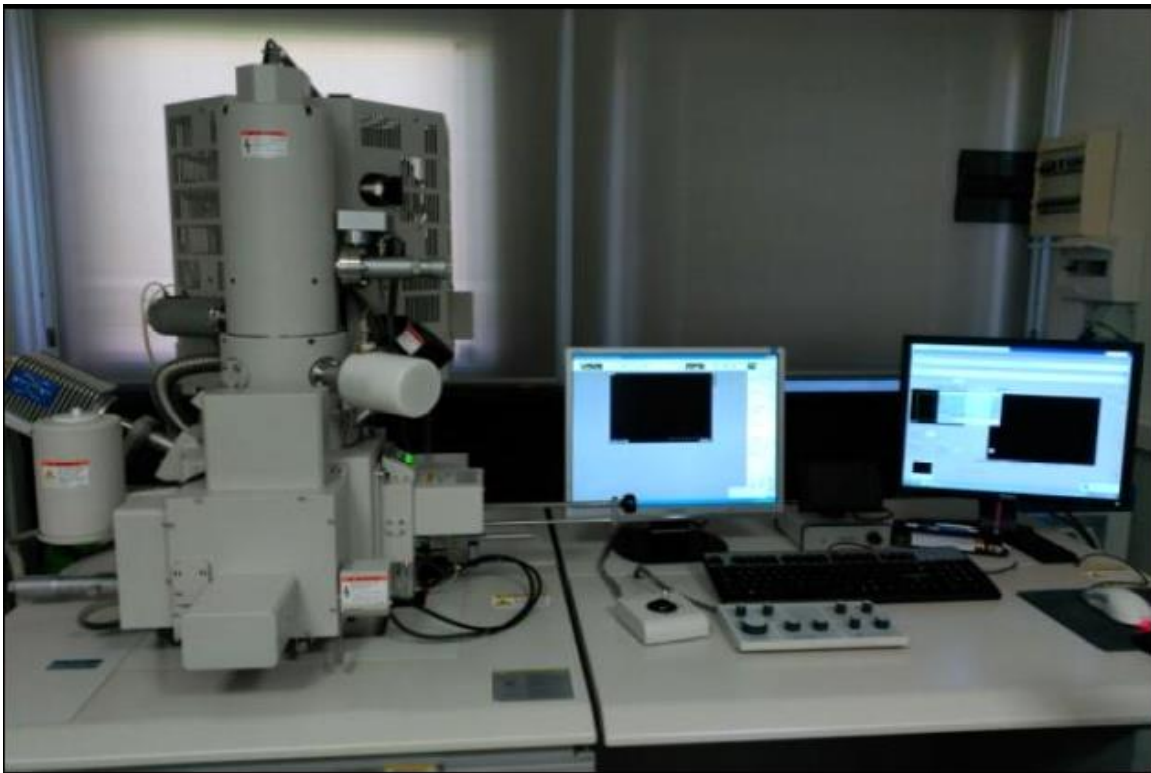


Figure II. 6. Microscopie électronique à balayage (SEM).

### **II.2.7. Résistance mécanique**

Pour les mesures mécaniques, l'appareil utilisé est la machine de traction – compression DY22, elle est constituée d'une table sur laquelle se trouvent : deux montants guidant une



traverse mobile entraînée par deux vis latérales; un pupitre électrique contenant les différents circuits imprimés et les afficheurs; les touches de commande et un système d'acquisition des données qui permet la mesure et le traitement numérique des données (Figure II.7). Le rapport E/C utilisé est fixé à 1.5.

Durant un essai, une déformation croissante est imposée à l'échantillon et un dispositif dynamomètre mesure la force nécessaire pour produire cette déformation. L'appareil est réglé pour travailler en compression, il mesure la force maximale  $F_{\max}$  supportée par l'échantillon en N. Les échantillons utilisés sont de forme cylindrique de diamètre  $D = 10$  mm et de longueur  $L_0 = 25$  mm. La résistance à la compression  $R_C$  est calculée, en MPa, à l'aide de la formule:  $R_C = F_{\max}/S$  avec  $F_{\max}$  en N et  $S$  en  $\text{mm}^2$ .  $S$  est la surface sur laquelle la force de compression est appliquée, c'est la surface de base du cylindre  $S = \pi R^2 = \pi (D/2)^2$ , avec  $R$  rayon du cylindre et  $D$  son diamètre. Pour chaque échantillon trois essais différents sont effectués et la moyenne arithmétique va déterminer la valeur de la résistance à la compression

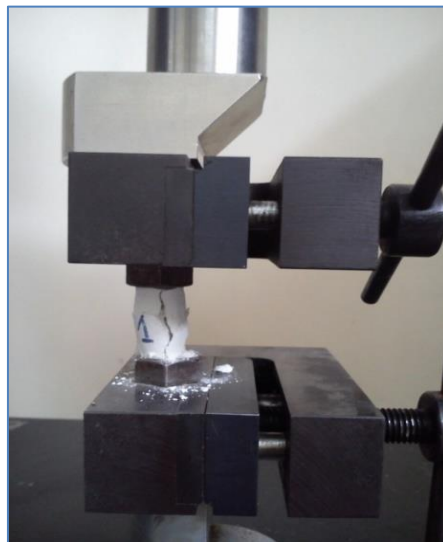


Figure II. 7. Dispositif expérimental utilisé pour la mesure de la résistance à compression

### II.2.8. Propriétés thermiques

La conductivité thermique et la capacité thermique volumétrique ont été mesurées à l'aide d'un appareil CT-mètre (Fig.II.8 ) sur des échantillons parallélépipédiques. La mesure est basée sur le suivi de l'augmentation de température pendant un temps de mesure de 300 s à l'aide d'un capteur annulaire auquel sont associés un élément chauffant avec un capteur de température. Afin d'assurer un excellent contact thermique, le capteur annulaire qui a un

rayon de 15 mm doit impérativement être pris en sandwich entre les faces planes de deux éprouvettes identiques.



Figure II. 8. Test de conductivité thermique

### **Conclusion**

Les méthodes décrites ci-dessus sont utilisées pour la préparation des poudres et des phases qui vont subir différentes caractérisation avant et après chaque traitement. Les phases et les poudres ainsi synthétisées et caractérisées seront utiles pour suivre la minéralogie des matériaux cimentaires à base de clinker bélitique et aussi pour suivre l'évolution de ces phases dans un milieu biologique.

### **Chapitre III : Matériaux cimentaires à base de clinker bélitique et de matériaux d'addition**

## **Introduction**

Dans ce chapitre nous rassemblons les différents résultats obtenus durant notre travail concernant l'élaboration et la caractérisation de quelques variétés des silicates bicalciques dans l'objectif d'élucider leurs propriétés liantes. Une première série d'échantillons est étudiée par la valorisation de la poudre de verre et de coquillage de moule dans la synthèse d'un clinker bélitique, suite à laquelle une deuxième approche concerne l'effet de quelques activateurs sur les propriétés physiques et mécaniques du clinker bélitique élaboré. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous rapportons des travaux réalisés sur l'utilisation de la gangue de charbon de la mine de Jerada pour l'élaboration d'un liant que nous avons valorisé dans l'élaboration d'un nouveau matériau susceptible d'être exploité pour la fabrication de briques écologiques.

### **III.1. Valorisation des poudres de verre et de coquillage dans la synthèse d'un clinker bélitique.**

Chaque année, une grande quantité de coquillage marin est dispersée le long des côtes des océans et des mères au niveau national et international, aussi une large gamme d'industries produit une grande quantité de déchets de verre. Ces déchets présentent des impacts environnementaux, l'une des solutions pour se débarrasser de ces déchets est de les utiliser dans divers domaines, parmi ces domaines, le domaine des matériaux de construction. Le but de cette étude est d'utiliser la poudre de verre et de coquillage pour la synthèse d'un clinker bélitique.

#### **III.1.1. Méthode de préparation de la poudre**

La poudre de  $C_2S$  est élaborée par voie solide en utilisant un mélange de poudre de coquilles de moules (comme source de  $CaO$ ) et la poudre de verre (comme source de  $SiO_2$ ). La composition chimique de ces matériaux est déjà traitée dans le chapitre précédent (p.64). La fraction utilisée dans cette étude est  $< 40 \mu m$ . Les poudres de coquille et de verre sont mélangées avec des proportions bien définies (70 % et 30 % respectivement), le mélange subit par la suite un traitement thermique de  $500^\circ C$  pendant 24 heures après la trempe du mélange il subit un broyage avec de l'éthanol. Cette procédure est répétée tout en augmentant la température de traitement thermique du mélange (Tableau III.1) jusqu'à  $1050^\circ C$  pendant 4

heures. Nous avons obtenu la phase C<sub>2</sub>S que nous avons caractérisée par divers méthodes [16, 129].

Tableau III. 1. Traitement thermique du mélange poudre de coquille et de verre.

Température (°C)	500	600	700	800	1050
Temps (h)	24	24	12	8	4

### III.1.2. Résultats et discussion

#### III.1.2. 1. Caractérisation de la poudre synthétisée à 1050°C

La poudre de C<sub>2</sub>S synthétisée à 1050 °C est caractérisée par DRX (Figure III.1), FTIR (Figure III.2) et MEB (Figure III.3). Selon le diffractogramme des rayons X, les pics caractéristiques de C<sub>2</sub>S sont bien identifiées avec un grand pourcentage de larnite (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) selon la base de donné ICDD-carte No. 01-070-0388 (JCPDS) qui correspond à la phase β-C<sub>2</sub>S, la figure III.1 montre aussi des pics correspond à la Wollastonite-2M (CaSiO<sub>3</sub>) selon JCPDS carte No. 00-027-0088.

Dans le spectre FT-IR de la même poudre, toutes les bandes d'absorption enregistrées correspondent au silicate bicalcique avec ses différentes bandes dues aux vibrations de la liaison du tétraèdre SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. Les bandes d'adsorption situées autour de 800-900 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à (ν<sub>1</sub>) (étirement symétrique), les bandes d'absorption situés autour de 800-1000 cm<sup>-1</sup> sont attribuées généralement à (ν<sub>3</sub>) (étirement antisymétrique) par contre celles situées entre 400 et 500 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations (ν<sub>4</sub>) (fréquence triplement dégénéré hors la liaison plane) de Si-O du groupe SiO<sub>4</sub>.

L'image de MEB montre que le grain a une forme de globe avec l'occupation de particules cristallisées à la surface du matériau ce qui correspond à la bélite cristalline [130].

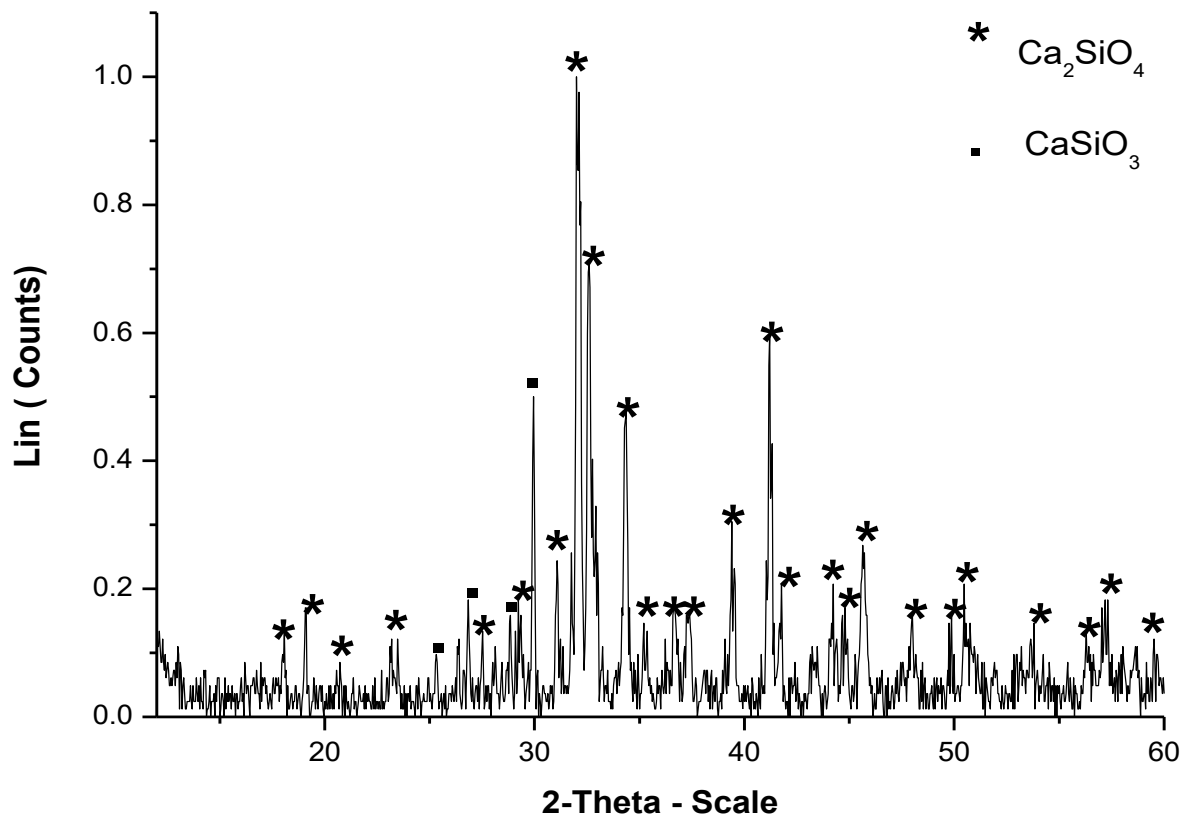


Figure III. 1. Diffractogramme de rayon X de la phase  $C_2S$  synthétisée à  $1050^\circ C$

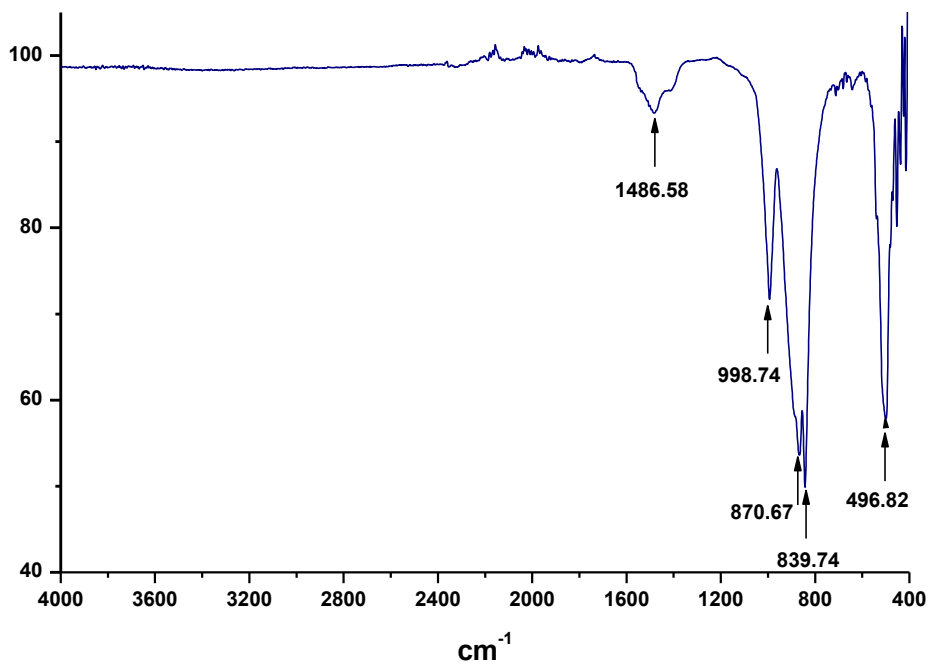


Figure III. 2. Spectre d'infrarouge de la phase  $C_2S$  synthétisée à  $1050^\circ C$

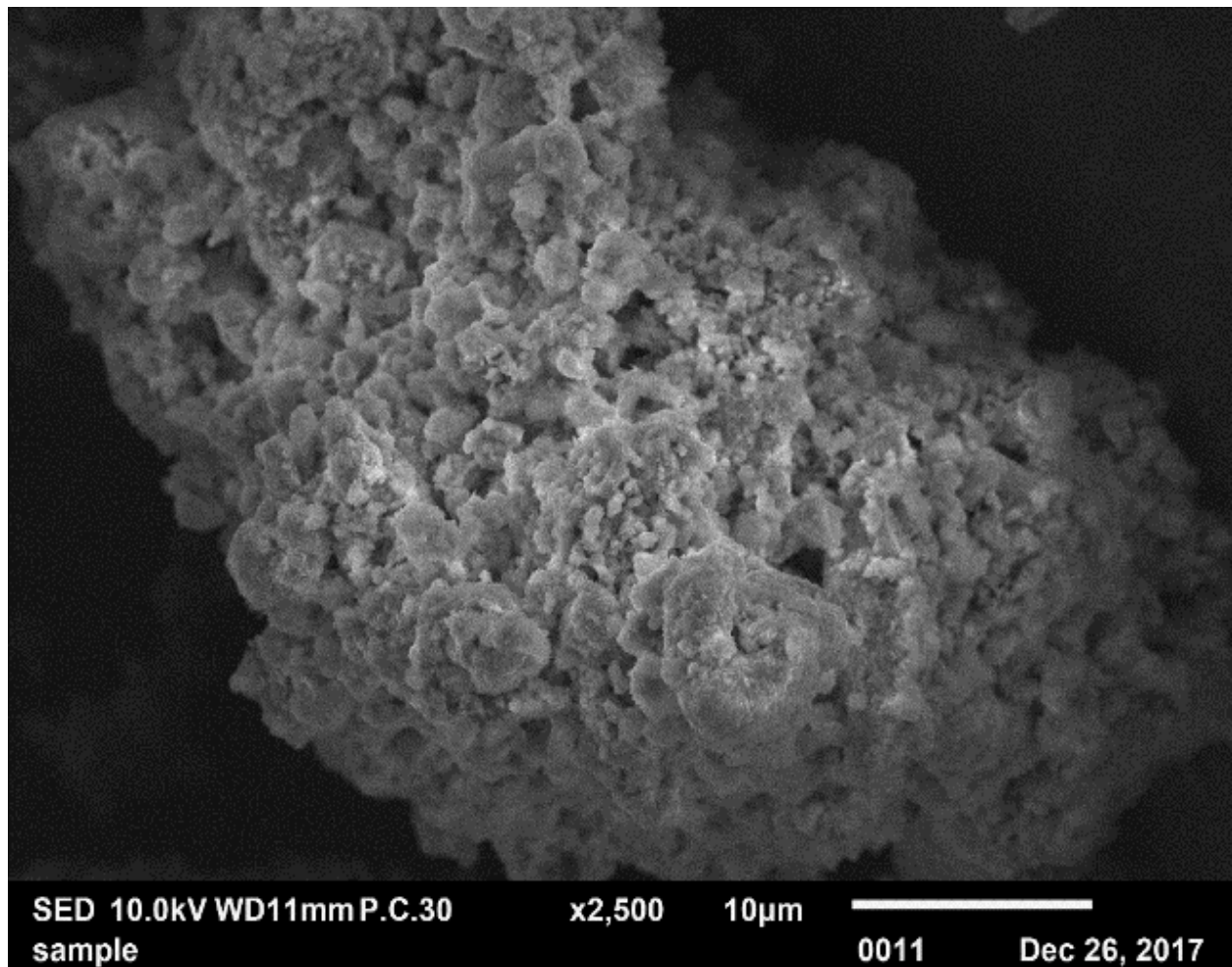


Figure III. 3. Image de MEB de la phase  $C_2S$  synthétisée à  $1050^{\circ}C$

### *III.1.2.2. Analyse minéralogique de $C_2S$ hydratée.*

La Figure III.4 montre l'évolution de la minéralogie de poudre de  $C_2S$  hydratée avec le temps. En général, l'intensité des pics de  $C_2S$  diminue avec le temps de durcissement de deux jours à 72 jours. En outre, nous remarquons que la croissance des produits hydratés a montré une augmentation de phases C-S-H comme la Clinotobermorite  $Ca_5(Si_6O_{17})(H_2O)_5$ , la Reinhardbraunsite  $Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$  et la Suolunite  $Ca_2Si_2O_5(OH)_2 \cdot H_2O$  à partir de deux jours de l'hydratation. L'hydratation de  $C_2S$  synthétisée favorise la formation des composés C-S-H cristallisés qui augmentent et deviennent plus abondants après 72 jours. D'autre part, la Portlandite  $Ca(OH)_2$  apparaît en faible quantité. Selon la littérature, ceci peut s'expliquer par le mécanisme d'hydratation lent de la phase  $C_2S$ . La quantité de la Portlandite  $Ca(OH)_2$  produite par hydratation de  $C_2S$  ne dépasse pas 1/3 de celle produite normalement lors de

l'hydratation de  $C_3S$ , cette différence contribue positivement à la résistance à long terme [129].

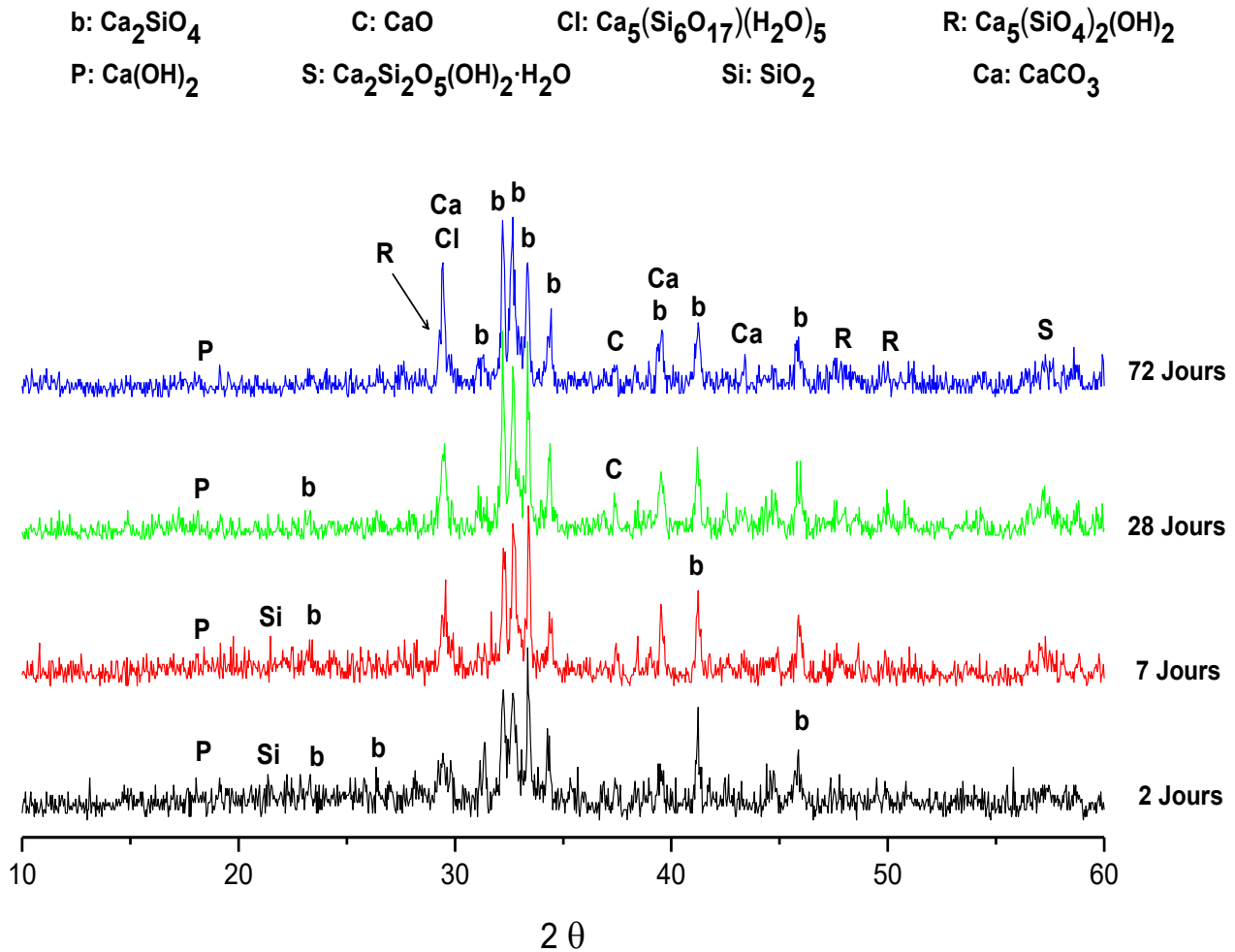


Figure III. 4. Diffractogramme de RX de  $C_2S$  hydratée de 2 à 72 jours

### III.1.2. 3. Résistance à la compression

Le test de la résistance mécanique a été réalisé sur des échantillons de forme cylindrique (1\*2.5 cm) et après 28 et 72 jours (Tableau III.2).



Tableau III. 2. Résistance à la compression (MPa) à 28 et 72 jours

<b>Jours de durcissement (Jours)</b>	<b>28</b>	<b>72</b>
<b>Résistance à la compression (MPa)</b>	0.625	7.695

Les résultats ont montré que la résistance à la compression est améliorée de 28 à 72 jours. Le processus d'hydratation lent de la phase  $C_2S$  contribue principalement à l'augmentation de la résistance à long terme, celle-ci est multipliée par 12 entre 28 et 72 jours. Il est à noter que le taux d'hydratation de cette phase ne dépasse pas 30% à 28 jours, et il peut atteindre 90% après un an. Cela signifie que la résistance augmente progressivement avec le temps et peut atteindre des valeurs finales élevées après un an[129].

Ces résultats prouvent la faisabilité d'utiliser les coquilles de moule et les déchets de verre comme source de carbonate de calcium et de silice, respectivement, comme matières premières pour la synthèse d'un clinker bélitique à l'état solide par activation thermique à 1050°C seulement. Les résultats montrent aussi que le clinker élaboré est chimiquement et structurellement correspondant à la stoechiométrie de la  $C_2S$  ( $Ca_2SiO_4$ ), avec des résistances mécaniques acceptables.

### **III.2. Activation alcaline du silicate bicalcique par $Na_2CO_3$ et eau de lavage du verre**

Le but de cette étude est de suivre l'hydratation d'un ciment bélitique ( $\beta$ - $C_2S$ ) en présence de l'eau,  $Na_2CO_3$  et l'eau de lavage de verre. Les produits d'hydratations sont suivis par des caractérisations physico-chimiques et mécaniques pour mieux comprendre les modifications microstructurales les plus importantes provoquées suite à cette activation alcaline par  $Na_2CO_3$ .

#### **III.2.1. Préparation des échantillons**

Le silicate bicalcique ( $C_2S$ ) a été synthétisé par réaction à l'état solide en utilisant du carbonate de calcium commerciale et du gel de silice comme matériaux de départ. Les matières premières sont mélangées avec les proportions spécifiques (77% et 23% respectivement) puis traitées lentement à des températures différentes de 500 à 1050°C.

La réaction d'hydratation a été réalisée sur des pâtes de bélite. Des échantillons de silicate bicalcique ont été mélangés avec du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de l'eau de lavage de verre soluble comme activateurs. Un rapport eau/solide de 0,5 a été utilisé pour tous les mélanges. L'activateur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a été préparé en dissolvant 20 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans 100 ml de l'eau distillée. L'eau de lavage de verre est obtenue en ajoutant 100 ml de l'eau distillée à 100 g de poudre de verre; après agitation de 15 minutes, le mélange est suivi d'une filtration de la solution obtenue, cette dernière sera utilisée comme activateur. Le tableau III.3 indique la composition chimique de la poudre de verre avant et après lavage de l'eau obtenue par l'analyse par fluorescence X.

Tableau III. 3. Composition chimique du verre avant et après drainage (wt. %).

<b>Poudre de verre</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>PF*</b>
<b>Avant lavage</b>	71,42	2,68	0,47	10,97	0,69	0,31	0,33	0,07	2,96	0,01	12,46
<b>Après lavage</b>	67,26	2,60	0,40	0,38	1,28	0,04	0,19	0,02	0,05	0,02	10,00

\* PF: perte de feu

Les activateurs ainsi préparés sont utilisés pour l'hydratation des poudres, pendant 2, 7, 28 et 90 jours. Les différentes modifications des propriétés des hydrates sont suivies par différents techniques d'analyses comme la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie d'infrarouge (FT-IR) et le microscope électronique à balayage couplé à l'analyse dispersive en énergie (MEB/EDS). Le développement de la résistance à la compression est évalué sur des éprouvettes cylindriques de (1\*2.5cm) à 28 et 90 jours. Ces éprouvettes ne sont pas conformes à la norme ASTM. Nous avons utilisé ces dimensions pour réaliser les manipulations par l'appareil DY22 et pouvoir donner des comparaisons entre les résistances à la compression des différents échantillons.

## **III.2.2. Résultats et discussion**

### **III.2.2.1. Calorimétrie isotherme**

La Figure III.5 montre les courbes calorimétriques pour les pâtes  $\text{C}_2\text{S}$  avec et sans alcalis. Les courbes montrent une forte similitude principalement entre la pâte hydratée à l'eau (W) et celles hydratées avec l'eau de lavage du verre (WG).

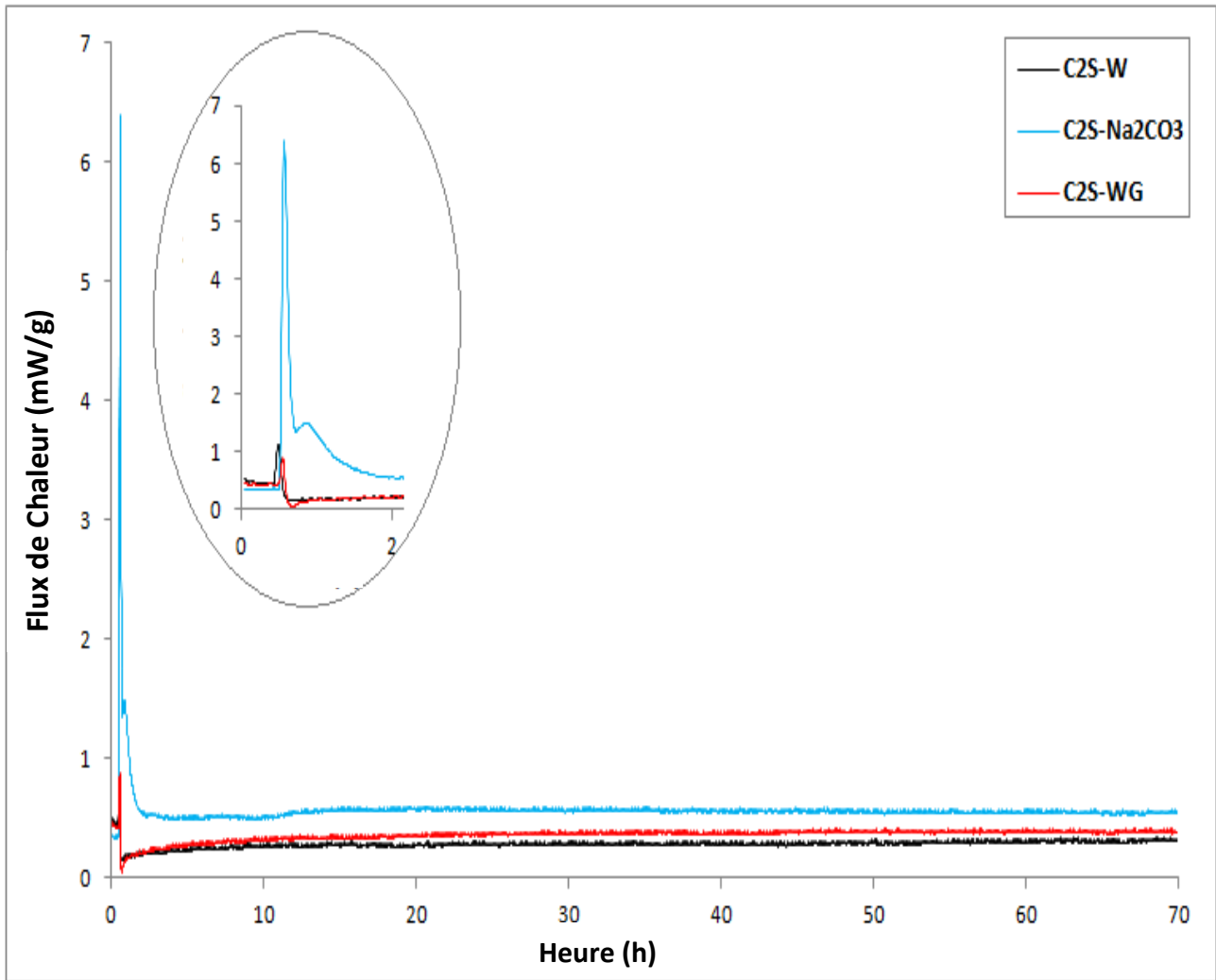


Figure III. 5. Analyse calorimétrique des échantillons hydratés avec l'eau (W), avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et avec l'eau de lavage de verre (WG).

Nous notons une petite différence lorsque l'activateur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a été utilisé. Nous notons aussi la présence d'un seul pic au début de la mesure, alors que le maximum de flux de chaleur dégagée est égal à 6,4 mW/g pour le  $\text{C}_2\text{S}$  hydraté avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et 1,2 et 1,0 mW/g pour le  $\text{C}_2\text{S}$  hydraté avec de l'eau et le verre soluble respectivement. De plus, il est connu que le  $\text{C}_2\text{S}$  réagit très lentement et nous utilisons une plage de temps inférieure à 70 heures, il est donc difficile de voir l'influence des alcalis au début de l'hydratation. Après 70 heures d'hydratation d'autres pics peuvent être enregistrés ce qui est bien prouvé par Maria José et al. [131], qui a mentionné que dans les pâtes  $\text{C}_2\text{S}$  hydratées à l'eau, un pic calorimétrique a été détecté 30 jours après le début du processus. Toutefois, dans ce travail, l'hydratation du silicate bicalcique a été facilitée et accélérée avec la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ [130] (figure III.5).

### III.2.2.2. Diffraction des rayons X

Les figures III.6-8. Donnent les spectres de DRX des échantillons  $C_2S$ -W,  $C_2S$ - $Na_2CO_3$  et  $C_2S$ -WG hydratés à la température ambiante avec les liquides : eau distillée,  $Na_2CO_3$  et par l'eau de lavage du verre de 2 jours à 90 jours ( $E/C = 0.5$ ).

Dans tous les échantillons, il est à noter que la solubilité de  $C_2S$  est plus intense lorsque l'activateur est utilisé. L'hydratation lente de  $C_2S$  sans activateur (Figure III.6) peut être observée par la diminution de l'intensité des pics de  $C_2S$  qui correspondent à une dissolution tardive. Cette dissolution induit la formation de petites quantités de phases C-S-H, qui peuvent être considérées comme du type gel, mais ne sont pas nécessairement amorphes et peuvent être définies selon le diagramme de diffraction X[132]. Nous notons également la présence de la Portlandite (Figure III.6) qui devient plus apparente avec l'augmentation du temps d'hydratation.

Lorsque l'hydratation a eu lieu avec une solution de  $Na_2CO_3$  ou avec l'eau de lavage de verre (Figure III.7-8), une dissolution rapide de  $C_2S$  avec précipitation de grandes quantités de phases C-S-H et de Portlandite a été observée. Les phases présentes survenues lors de l'hydratation ne sont pas identiques. Pour les échantillons hydratés avec de l'eau de lavage de verre, nous notons la présence de la phase de Portlandite après 2 jours d'hydratation avec une petite quantité de rosenhanite ( $Ca_3Si_3O_8(OH)_2$ ). Par contre, l'échantillon hydraté avec  $Na_2CO_3$  présente de grands pics de rosenhanite après 2 jours d'hydratation. Pour les deux échantillons hydratés, on note la présence de la phase tobermorite ( $Ca_5(Si_6O_{16})(OH)_2$ ) qui s'intensifie avec l'augmentation du temps d'hydratation.

a:  $\text{CaSiO}_3$       b:  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$       t:  $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{16})(\text{OH})_2$       r:  $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$   
 x:  $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$       d:  $\text{Ca}_5\text{Si}_2\text{O}_7\text{SiO}_4(\text{OH})_2$       h:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$       s:  $\text{SiO}_2$

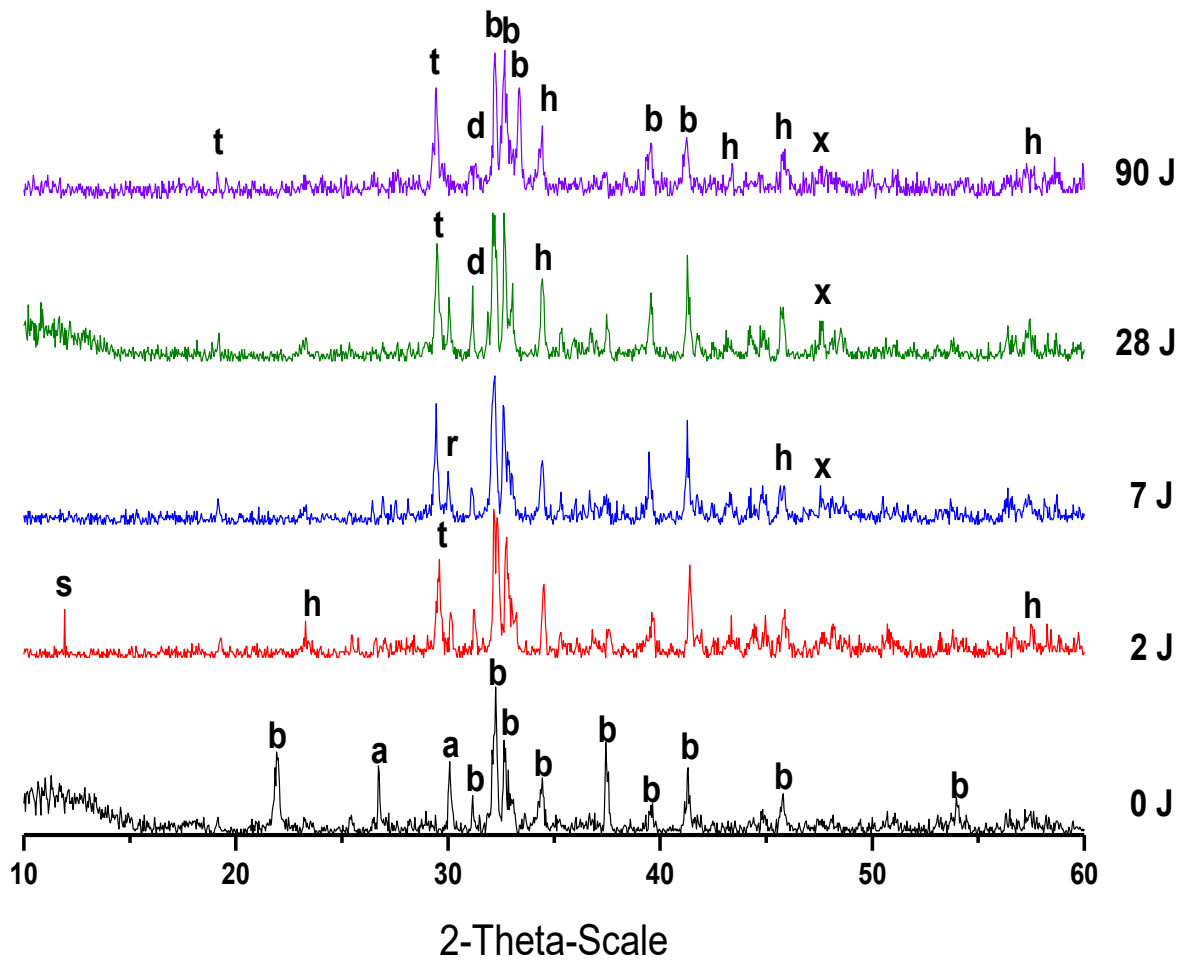


Figure III. 6. DRX de  $\text{C}_2\text{S}$  hydratée par l'eau distillée ( $\text{C}_2\text{S}$ -W)

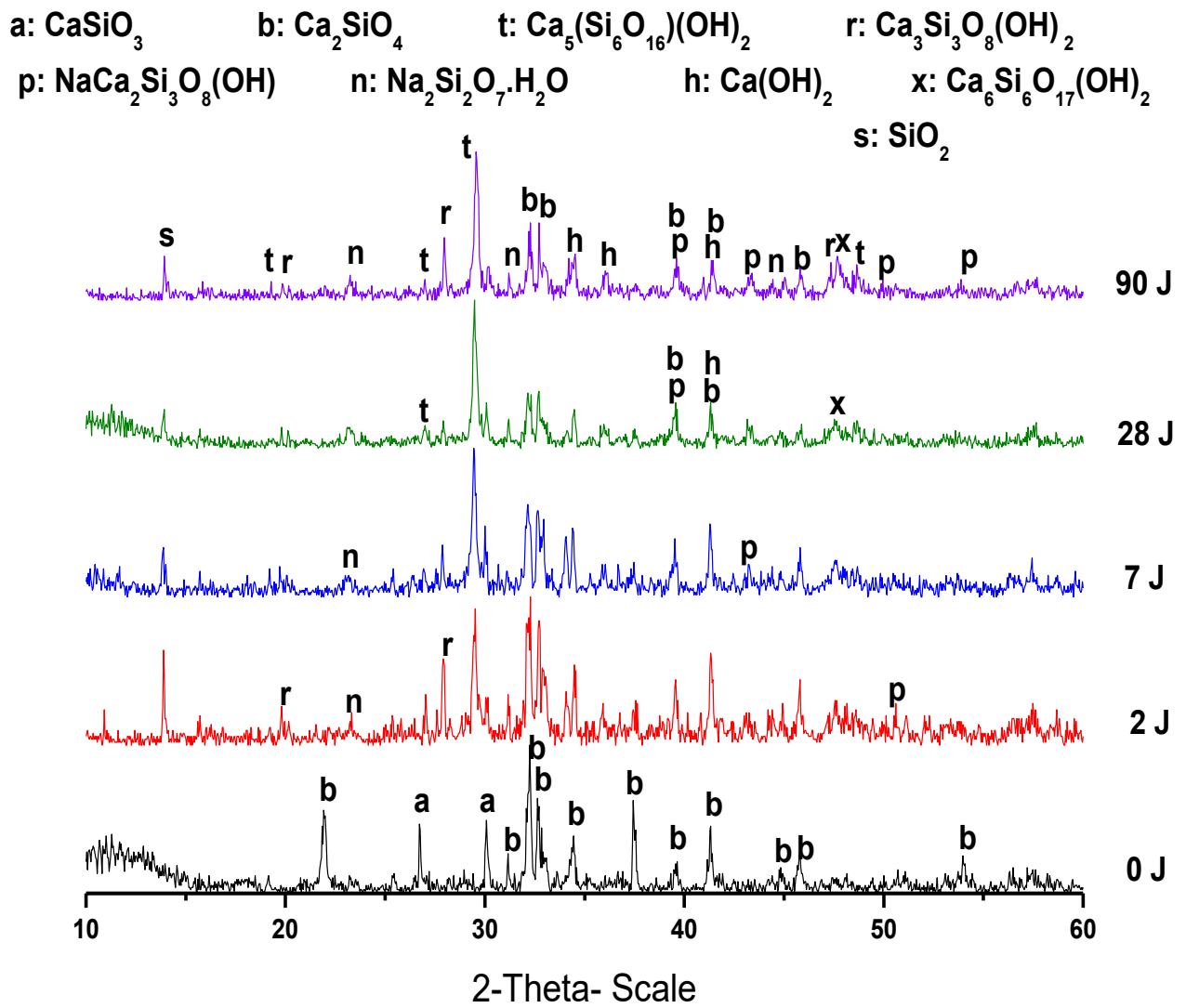


Figure III. 7. DRX de  $\text{C}_2\text{S}$  hydratée par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{C}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

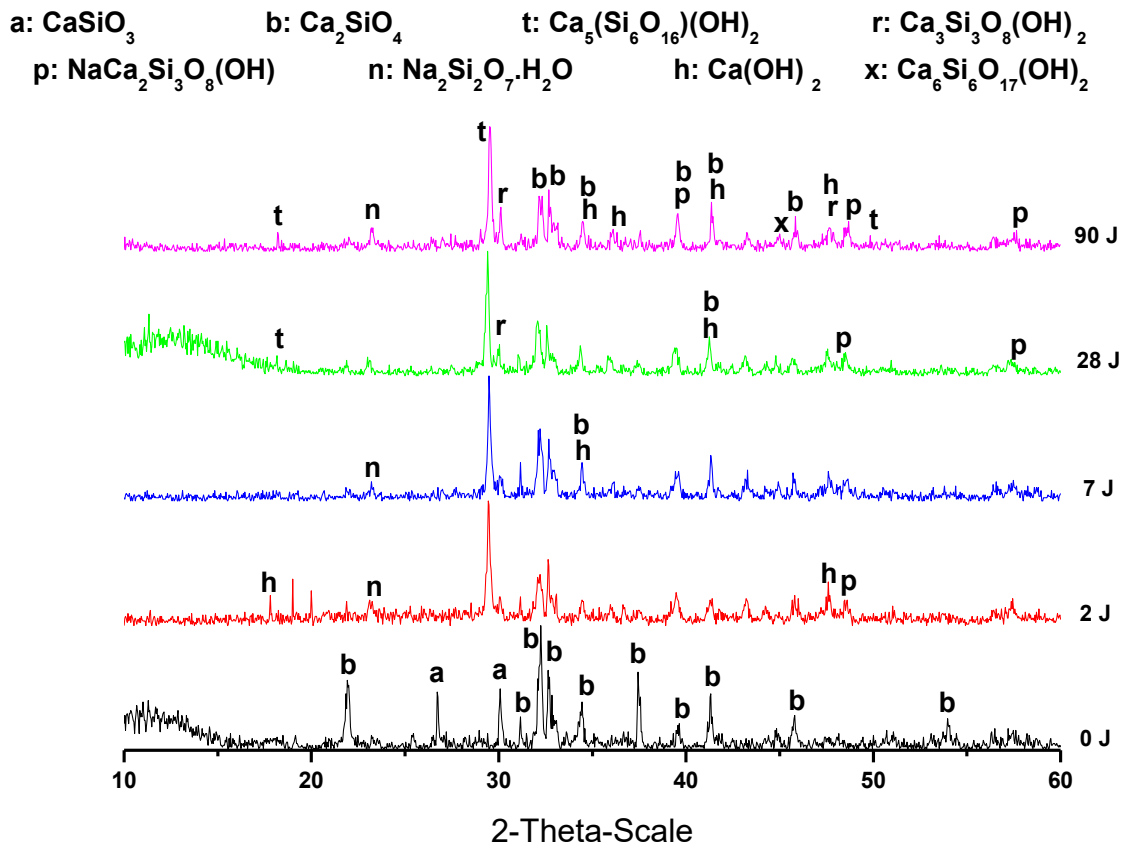


Figure III. 8. DRX de  $\text{C}_2\text{S}$  hydratée par l'eau de lavage de verre WG ( $\text{C}_2\text{S}$ -WG)

### III.2.2.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les micrographies MEB des échantillons du silicate bicalcique hydraté en utilisant diverses solutions (eau distillée (W),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et l'eau de lavage de verre (WG)) à l'âge de 2, 7, 28 et 90 jours, sont rassemblées dans les figures III.9-12. Les échantillons de référence sans activateur à l'âge de 2 et 7 jours (Figure III.9) montrent des particules de forme sphérique et irrégulière. De plus, nous notons également la présence d'une couche mince à l'âge de 28 et 90 jours.

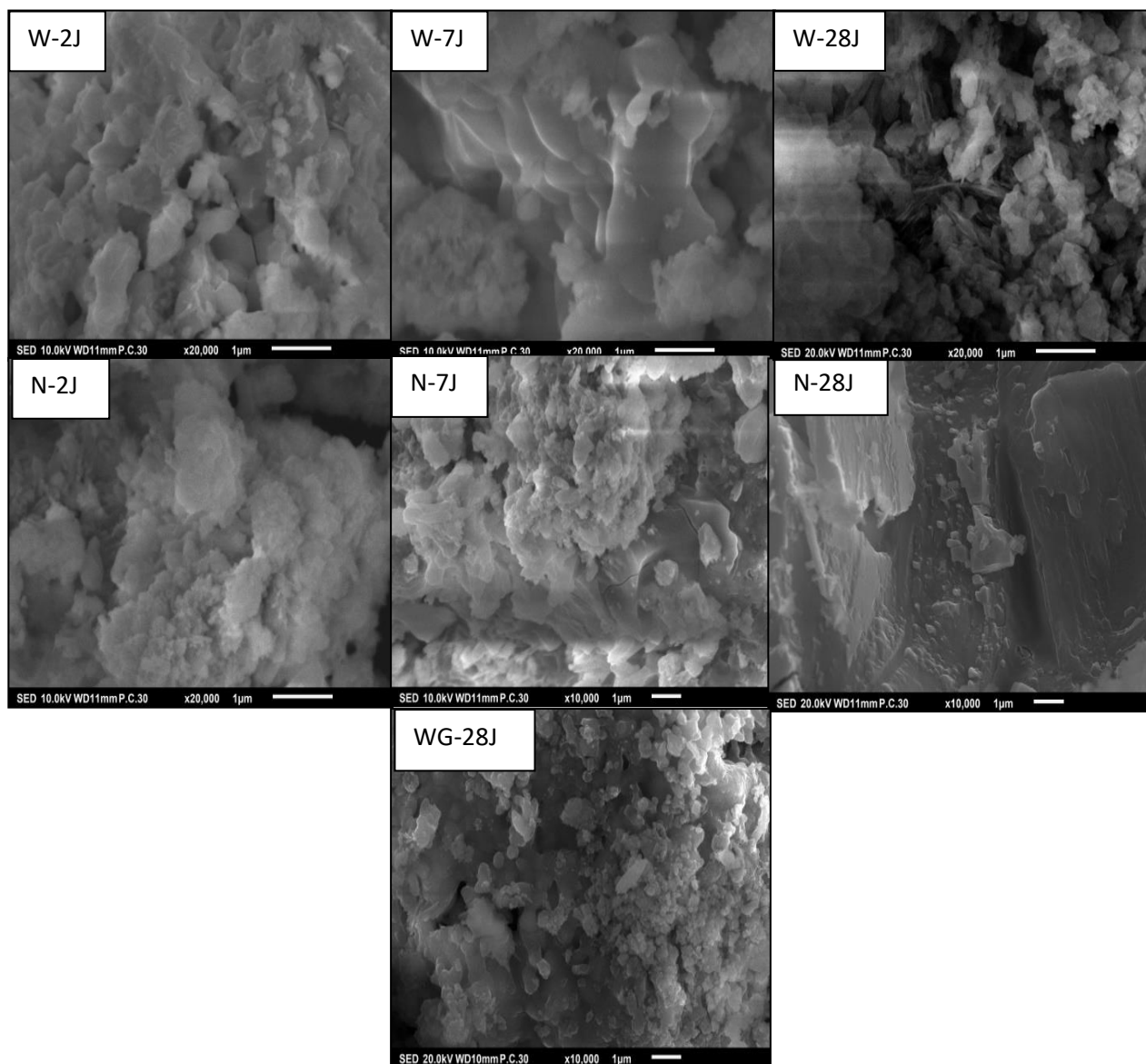


Figure III. 9. Image de MEB de différents échantillons (C<sub>2</sub>S-W, C<sub>2</sub>S-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et C<sub>2</sub>S-WG) hydratés à 2, 7 et 28 jours (W: Eau distillée; N: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; WG: Eau de lavage de verre (water glass)).



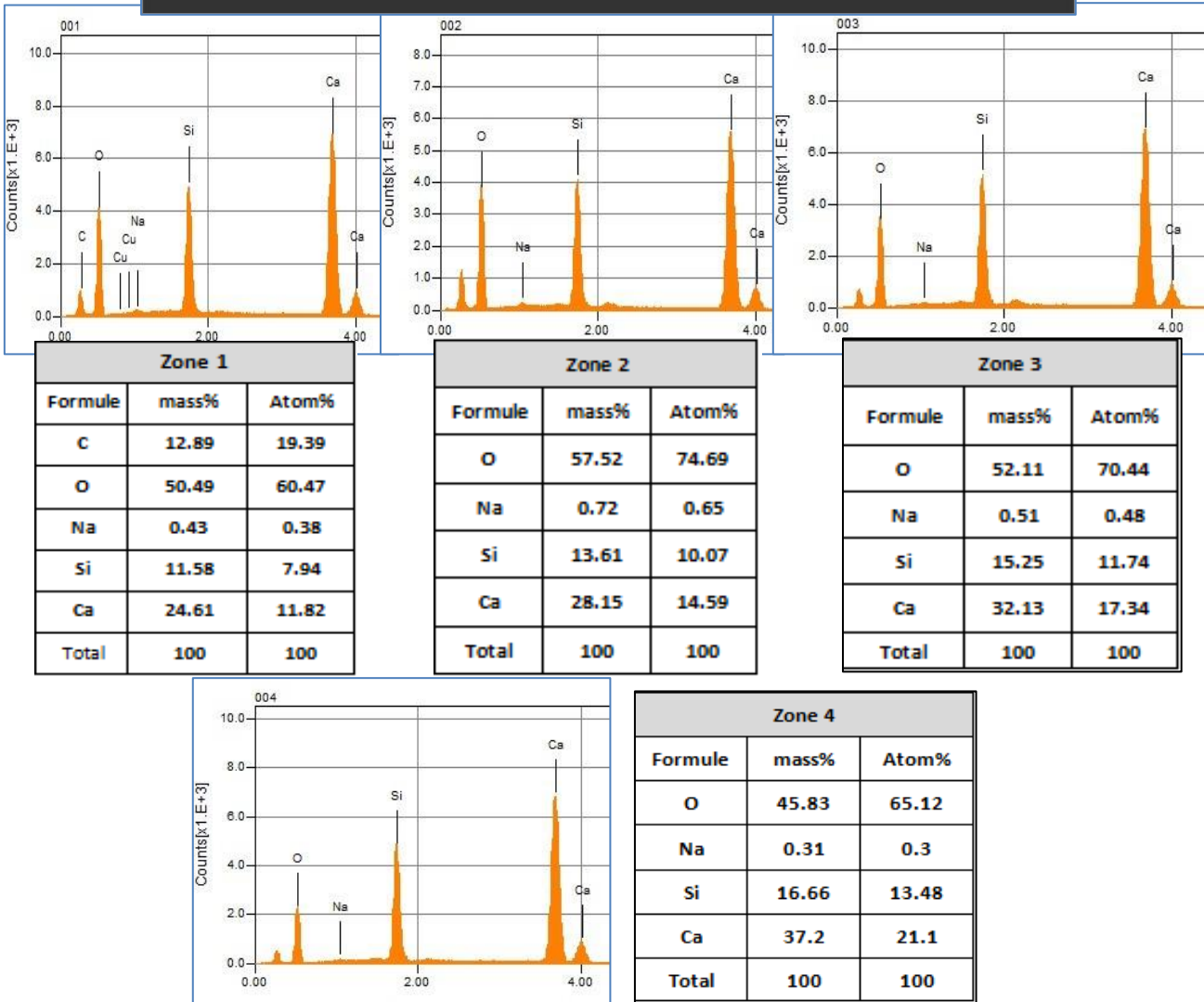
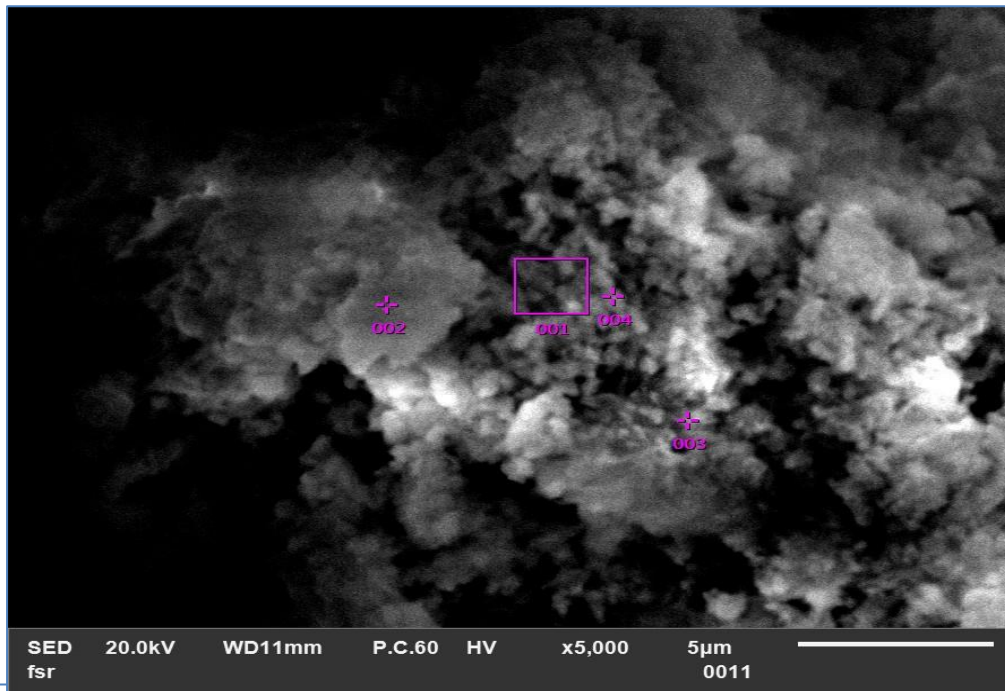


Figure III. 10. Analyse de MEB/EDS de  $C_2S$  hydratés avec l'eau distillée ( $C_2S$ -W) à 90 jours.

Nous remarquons que pour l'échantillon hydraté avec du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , la présence de particules de forme sphérique et de fins cristaux de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de forme hexagonale, à l'âge de 7 jours (Figure III.9), en plus de minuscules cristaux fibreux qui ont été précipités à la surface de l'échantillon à l'âge de 28 jours. L'observation de ces cristaux s'améliore avec le temps et leurs quantités augmentent depuis l'âge de 28 à 90 jours (Figure III.11). Nous avons également observé la présence d'un petit gel fin à la surface de l'échantillon hydraté qui grandit et devient plus dispersé et couvre toute la surface, ce type de gel est associé au gel C-N-S-H tel que la pectolite  $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$  [133, 134].

Pour l'échantillon hydraté avec de l'eau de lavage de verre, nous observons des particules de forme sphérique irrégulière avec un gel semblable au gel observé lors de l'hydratation avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à l'âge de 28 jours (Figure III.9), qui a été interprété dans la littérature [131], comme une polymérisation à la surface du matériau à partir de l'âge de 90 jours (Figure III.12).

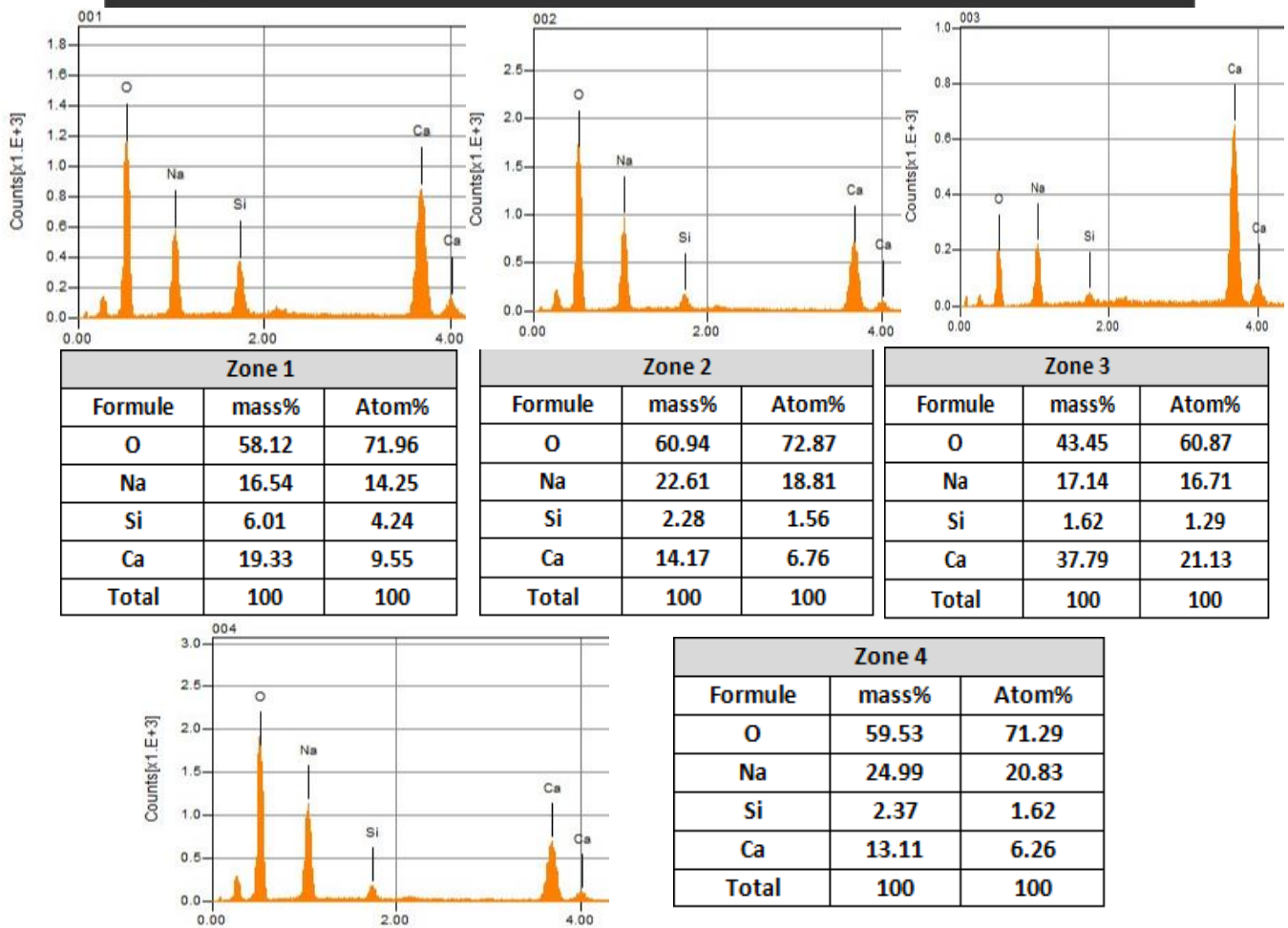
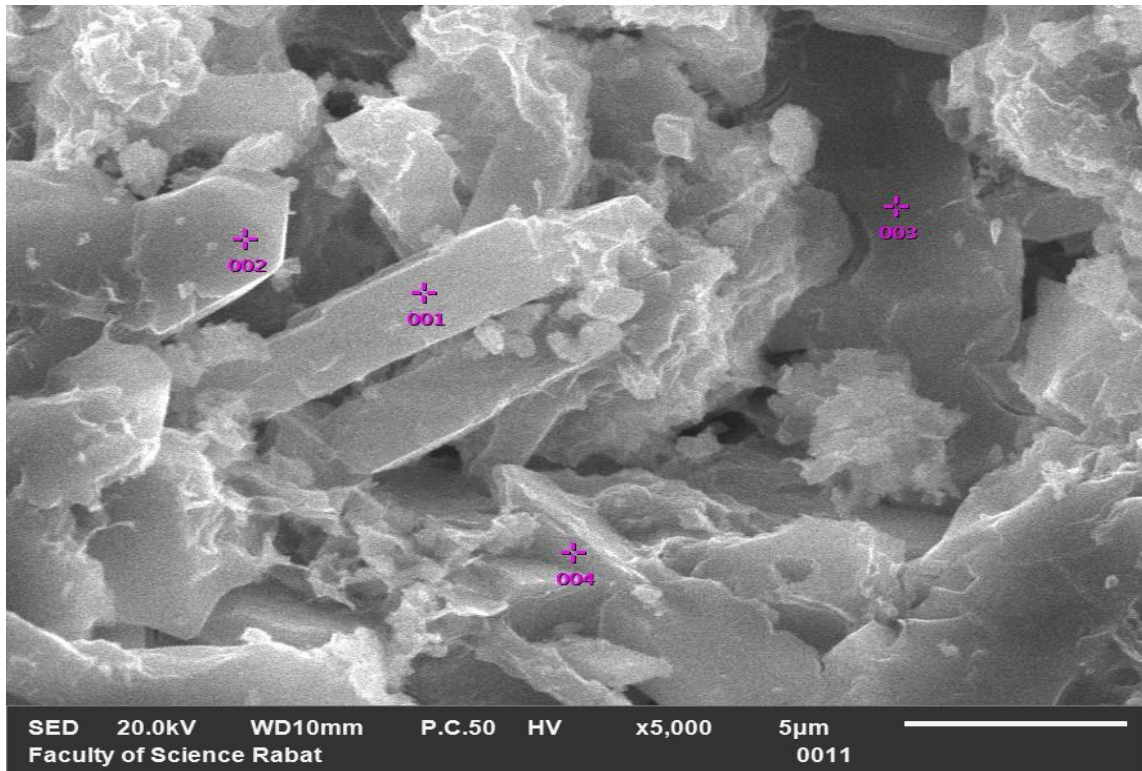
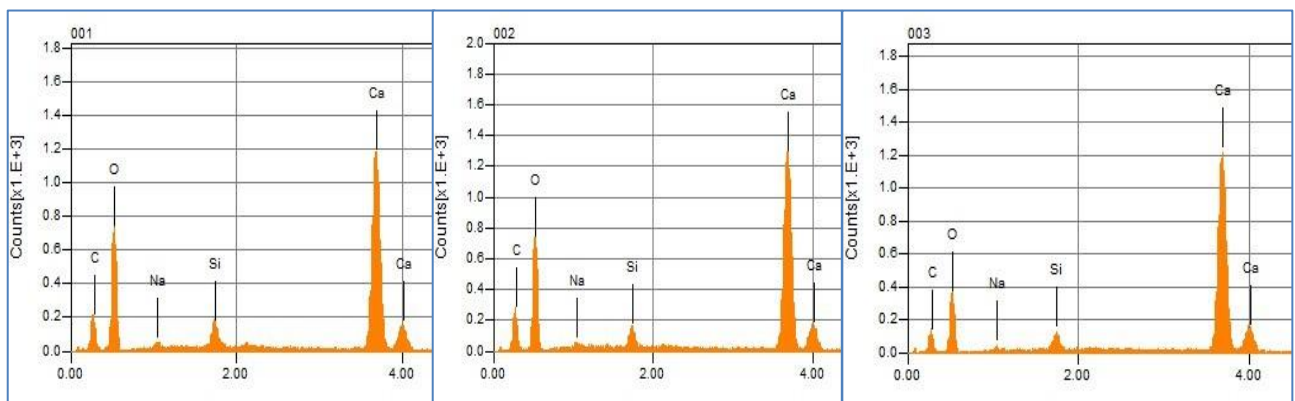
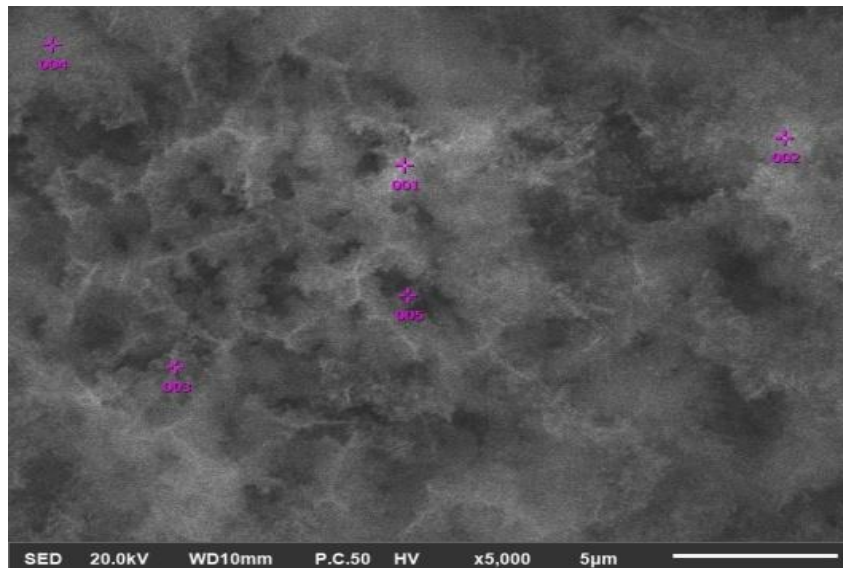


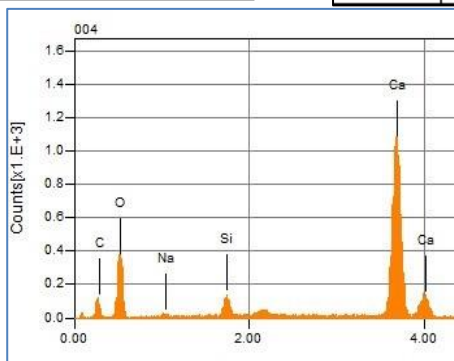
Figure III. 11. Analyse de MEB/EDS de  $C_2S$  hydratés avec  $Na_2CO_3$  ( $C_2S-Na_2CO_3$ ) à 90 jours.



Zone 1		
Formule	mass%	Atom%
C	11.46	17.71
O	58.02	67.29
Na	1.22	0.98
Si	2.28	1.51
Ca	27.02	12.51
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Zone 2		
Formule	mass%	Atom%
C	13.15	20.16
O	56.80	65.38
Na	0.91	0.72
Si	1.75	1.15
Ca	27.39	12.59
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Zone 3		
Formule	mass%	Atom%
C	9.70	16.38
O	48.84	61.91
Na	0.73	0.64
Si	2.18	1.57
Ca	38.55	19.50
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>



Zone 4		
Formule	mass%	Atom%
C	9.14	15.15
O	51.76	64.44
Na	0.97	0.84
Si	2.95	2.09
Ca	35.18	17.48
<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Figure III. 12. Analyse de MEB/EDS de C<sub>2</sub>S hydratés avec l'eau de lavage de verre (C<sub>2</sub>S-WG) à 90 jours.

Ces observations de MEB/EDS complètent et confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X (XRD) de pâte hydratée avec et sans activateurs après 2, 7, 28 et 90 jours d'hydratation. L'échantillon sans activateur présente des phases de Portlandite, de larnite et de C-S-H telles que la rosenhanite et le Reinhardbraunsite. La présence de ces phases dans les échantillons avec activateurs est similaire à celle de l'échantillon témoin. Cependant, l'intensité du pic de Portlandite a diminué avec l'ajout de l'eau du drainage de verre et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . L'intensité relative des pics de Portlandite est plus faible dans les mélanges avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , mais elle est présente dans tous les mélanges. Cela démontre que le développement de la phase amorphe C-S-H était limité par la présence de silicate soluble dans le mélange et que l'excès de calcium était précipité sous forme de phase Portlandite dans l'échantillon hydraté avec de l'eau de lavage de verre (Figure III.12) [64].

#### **III.2.2.4. Résistance à la compression**

La figure III.13 illustre les valeurs de résistance à la compression des échantillons  $\text{C}_2\text{S-W}$ ,  $\text{C}_2\text{S-Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{C}_2\text{S-WG}$  à 28 et 90 jours. Les résultats obtenus montrent que la résistance de tous les échantillons augmente avec le temps de durcissement. Les échantillons hydratés avec l'eau distillée ( $\text{C}_2\text{S-W}$ ) présentent la plus faible résistance à 28 jours cependant ils présentent la résistance la plus grande à 90 jours. Pour les échantillons hydratés avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{C}_2\text{S-Na}_2\text{CO}_3$ ) ils présentent la plus grande valeur de résistance à 28 jours mais la valeur de résistance à 90 jours est plus faible que les échantillons hydratés par l'eau ( $\text{C}_2\text{S-W}$ ). La résistance mécanique des échantillons hydratés en présence des activateurs ( $\text{C}_2\text{S-Na}_2\text{CO}_3$ ) et ( $\text{C}_2\text{S-WG}$ ) présente donc des valeurs plus grandes que celle de l'échantillon témoin ( $\text{C}_2\text{S-W}$ ) à 28 jours mais ces valeurs plus faibles à 90 jours avec les activateurs.

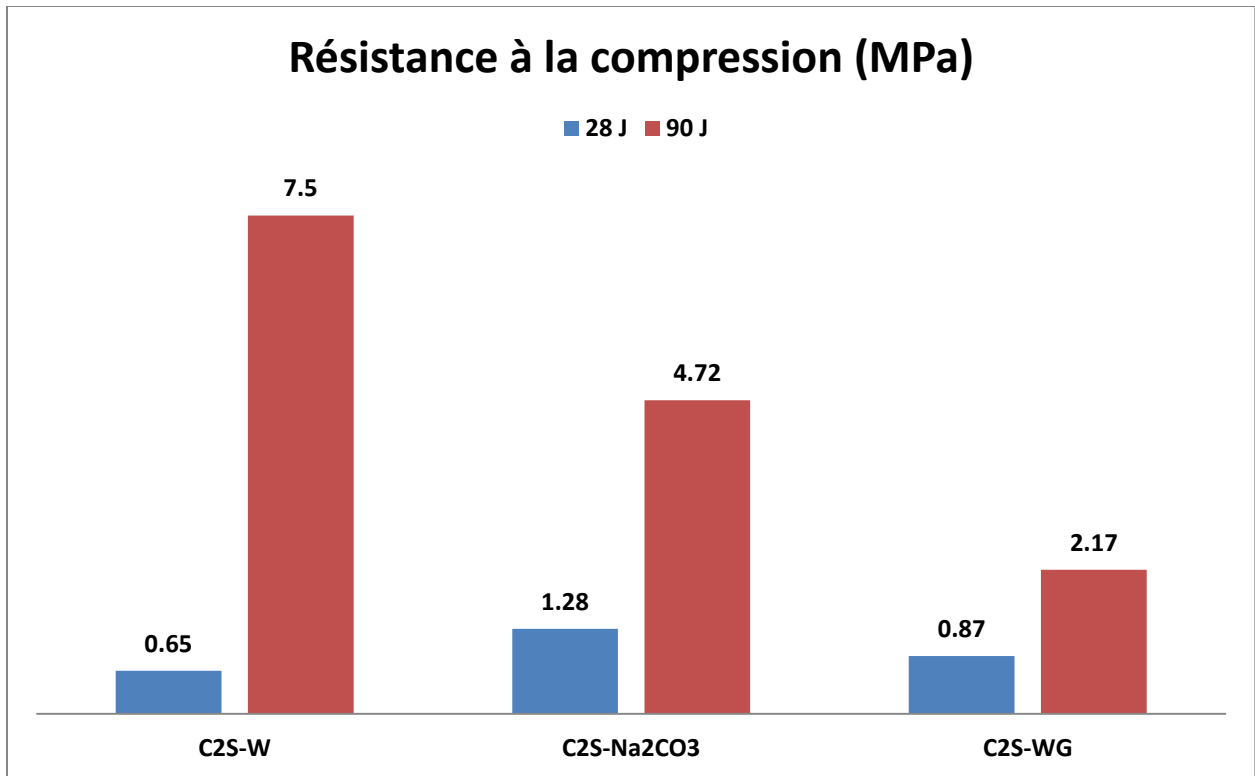


Figure III. 13. Résistance à la compression des pâtes de C<sub>2</sub>S hydratée avec l'eau distillée (C<sub>2</sub>S-W), (C<sub>2</sub>S-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et l'eau de lavage de verre (C<sub>2</sub>S-WG).

### III.2.2.5. Discussion

Les résultats décrits ci-dessus montrent que les deux activateurs alcalins utilisés dans cette étude (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et l'eau de lavage de verre (WG)) n'affectent pas l'hydratation du silicate bicalcique (C<sub>2</sub>S) de la même manière. Alors que Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> accélère l'hydratation, le comportement calorimétrique des pâtes C<sub>2</sub>S hydratées en présence de l'eau de lavage de verre WG était similaire à celui des pâtes hydratées à l'eau. Maria José et al. [131] ont attribué la non similarité de ces résultats à la différence des valeurs de pH initiales (dans notre cas, respectivement 9,25 et 11,50 pour l'eau de drainage de verre et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) et plus précisément au pH presque neutre du milieu. Néanmoins, Ces résultats suggèrent que les observations pourraient être dues aux groupements générées par les réactions lors de l'hydratation du silicate de calcium en présence de sels alcalins. Janotka et al,[133] ont donné plus d'explications ils suggèrent que l'activation par Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> peut modifier considérablement la microstructure et la porosité du matériau, affectant ainsi sa résistance mécanique. Les mêmes auteurs ont également observé que la résistance mécanique diminuait progressivement avec le temps en raison de la carbonatation ultérieure.

Pour les matériaux à 28 jours, les valeurs de résistance les plus élevées ont été observées pour les pâtes hydratées avec du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Cela réside essentiellement dans les caractéristiques du gel C-S-H. Selon de nombreux travaux, les propriétés du ciment sont étroitement associées aux forces exercées sur la surface du gel C-S-H. Les particules de ciment se lient entre elles en raison de la formation de nanoparticules de gel C-S-H. Pendant l'hydratation, la précipitation du gel C-S-H se déclenche simultanément avec la formation de la Portlandite. Cette dernière fait diminuer le pH dans le milieu, provoquant l'ionisation des groupes silanol dans le gel. Les particules C-S-H portent des charges négatives, compensées par la fixation aux ions calcium. Cette augmentation de la densité de charge à la surface induit une forte attraction entre les nanoparticules C-S-H, augmentant ainsi la cohésion de la pâte de ciment. La présence d'ions dans le milieu peut modifier les caractéristiques du gel C-S-H, de nombreuses études ont porté sur l'effet de l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$  sur le gel C-S-H. La stabilité du gel est modifiée par la présence de carbonates nécessitant du  $\text{Ca}^{2+}$  pour équilibrer la charge négative. Par conséquent, l'interaction de l'anion  $\text{CO}_3^{2-}$  avec la surface du gel C-S-H induit la formation de gels C-S-H plus polymérisés (apparentés à la tobermorite) et donc une meilleure résistance mécanique. Une analyse de la précipitation de gel dans de telles conditions a révélé l'existence de gels de type C-(N)-S-H dans lesquels  $\text{Na}^+$  remplace le calcium dans la structure, compensant ainsi la charge des groupes OH [131].

Ces résultats montrent donc que le comportement de  $\text{C}_2\text{S}$  en présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou l'eau de lavage de verre, a subi des modifications considérables. Le contact de la poudre avec le liquide durant l'hydratation est influencé par la présence des alcalins. Cette influence est clairement observée dans les âges précoces d'hydratation celle-ci devient plus rapide ce qui va affecter les propriétés mécaniques des pâtes de ciment. En général on note une augmentation de la résistance à la compression à court terme et une diminution à long terme [65].

En résumé cette étude porte spécifiquement sur le  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  synthétisé qui est hydraté par l'eau déionisé (W) ou par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2M) ou par l'eau de lavage de verre (WG). Le silicate bicalcique a été préparé à partir de produits commerciales ; carbonate de calcium et le gel de silice. Les activateurs de sels ont été dissous dans de l'eau et ajoutés au  $\text{C}_2\text{S}$  en poudre, puis hydratés à différentes périodes de 2 à 90 jours. L'échantillon hydraté a été caractérisé par diffraction des rayons X (DRX), calorimétrie isothermique et microscopie électronique à balayage (MEB), tandis que la résistance mécanique des échantillons est mesurée à 28 et 90 jours.

Les résultats prouvent la faisabilité de synthétiser un clinker bélitique à l'état solide par pyrotraitement à 1050 °C. L'hydratation des échantillons montre que le contact du ciment bélitique avec le milieu liquide est fortement influencé par l'existence d'alcalis. Souvent, l'hydratation précoce est accélérée par l'ajout de l'activateur. En général, on observe une augmentation de la résistance initiale et une diminution de la résistance à long terme, cette résistance est influencée par le type d'activateur utilisé.

### **III.3. Elaboration de briques écologiques à partir des déchets de charbon de la mine de Jerada**

L'ancienne mine de charbon de Jerada a causé des quantités énorme de rejets, des montagnes de gangue de charbon sont stockés dans des décharges non-régulées, présentent un impact environnemental néfaste pour la faune et la flore et aussi pour les habitants de cette région. Le but de cette étude est d'utiliser la gangue de charbon de la mine de Jerada pour synthétiser un ciment qui peut être utilisé comme liant pour la fabrication de briques écologiques.

#### **III.3.1. Caractérisation de la gangue de charbon**

La composition chimique de la gangue de charbon (CW) est obtenue par FX (fluorescence X), le tableau III.4 donne cette composition ; elle est riche en SiO<sub>2</sub> et présente une faible teneur en CaO. La composition minéralogique est obtenue par DRX (diffraction de rayons X), cette composition est représentée par le diffractogramme de rayons X de la figure III.14.

Tableau III. 4. Composition chimique de la gangue de charbon de Jerada

<b>Eléments</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>MgO</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>MnO</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>PF</b>
<b>Composition % en masse</b>	52.18	21.59	4.66	0.56	0.97	0.99	2.95	0.08	0.09	14.22



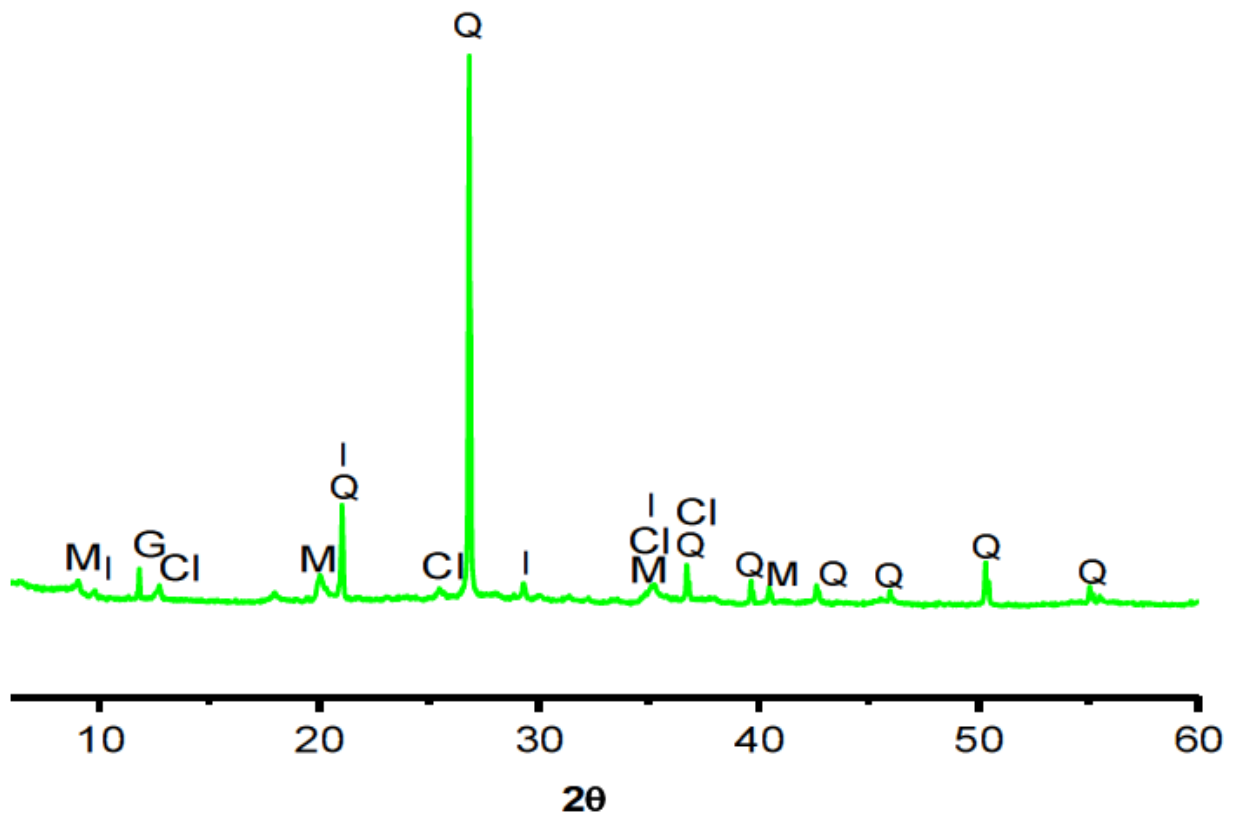


Figure III. 14. Diffractogrammes des rayons X de la gangue CW: Q= quartz; M = Muscovite; G= gypse; Cl= Clinocllore; I= Illite.

Selon l'analyse minéralogique de CW, on peut noter la phase majoritaire est le quartz avec une proportion de 65,5%. Les autres phases cristallines présentes sont la muscovite, l'illite, le clinocllore et le gypse en proportion mineure [8].

Les analyses thermiques par ATD (Analyse thermique différentielle) et ATG (Analyse thermogravimétrique) sont illustrées par la figure III.15.

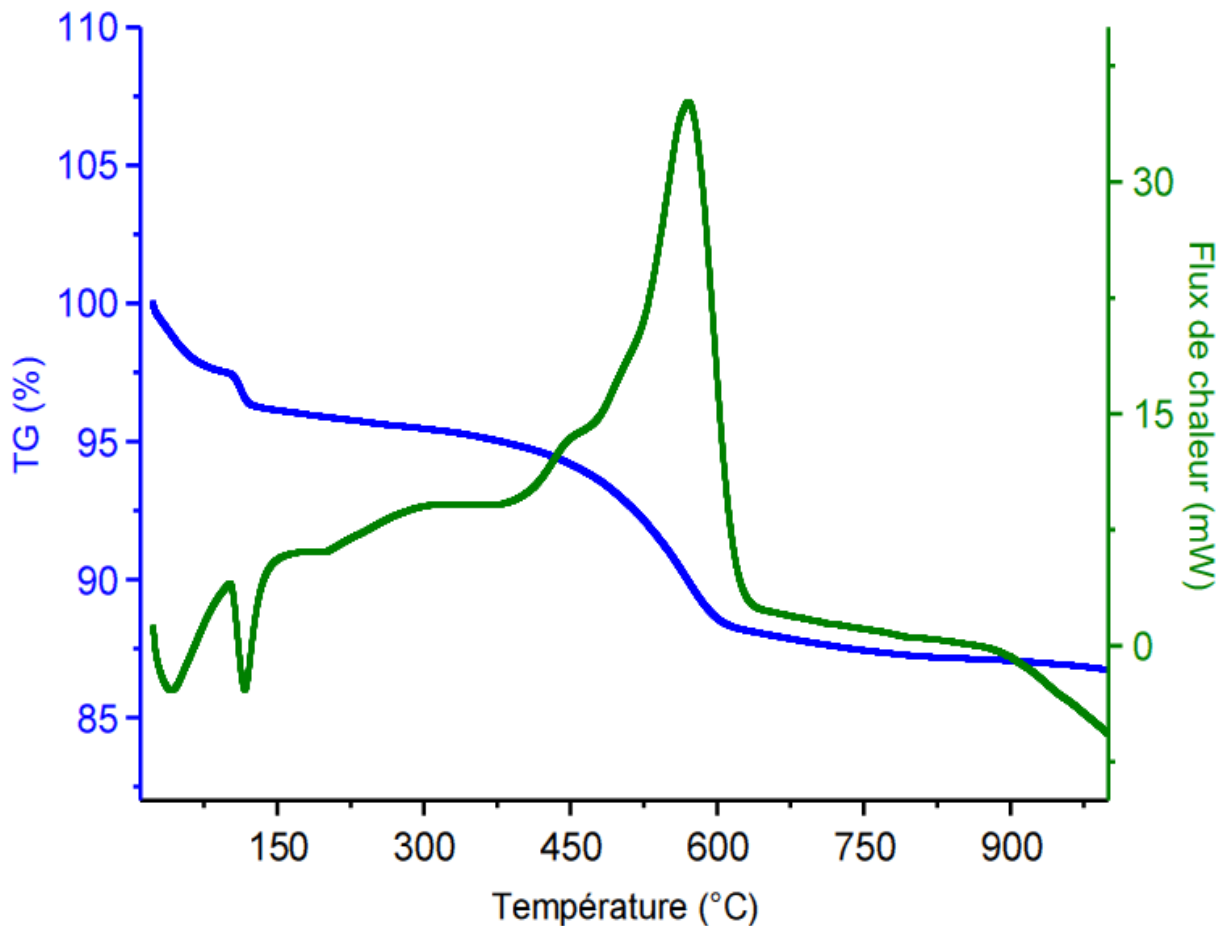


Figure III. 15. Courbe de DSC/TG pour l'échantillon CW sous atmosphère d'air-  
vitesse de chauffe : 10°C/min

D'après les analyses thermiques on peut noter que dans l'intervalle de température 20-650°C, nous notons deux étapes de base :

- ✓ Une première région avec deux phénomènes endothermiques: entre 23 et 150°C, attribuées à l'évaporation de l'eau libre et probablement l'eau liée au gypse, avec une quantité thermique de 92,66 J / g.
- ✓ Une région exothermique entre 400 et 650°C attribuée à deux pertes de chaleurs dues respectivement à la combustion de la matière organique entre les températures 420°C et 470°C et à la transition  $\alpha$ - $\beta$  du quartz à 573°C [8].

### III.3.2. Elaboration du liant & moulage des échantillons

#### III.3.2.1. *Elaboration du liant*

L'élaboration du liant et la fabrication des briques se fait selon le processus suivant : la première étape consiste au concassage, broyage, tamisage et cuisson à 650 °C de la gangue de charbon (CW) (Coal Waste) pendant 2 heures tout on ajoutant une petite quantité de chaux

pour augmenter la réactivité du liant élaboré (LTCW). La deuxième étape consiste à mélanger la poudre traitée de la gangue (TCW) avec des proportions bien précises des matériaux suivants : déchets de marbre, sable (< 2 mm) et graviers (< 4 mm) (tableau III.5) et de l'eau. La troisième étape consiste à presser le mélange et le laisser durcir à une température ambiante. Après durcissement nous obtenons des briques écologique à l'échelle de laboratoire. La résistance à la compression de cette brique ainsi que ces propriétés thermiques seront déterminées [135]. On note que le traitement thermique de la gangue a été réalisé à une température qui ne dépasse pas 650°C d'une part pour obtenir un liant hydraulique qui va jouer le rôle de ciment lors de la fabrication des briques et d'autre part ce procédé nous permet de détruire la matière organique et conserver les minéraux argileuses.

Tableau III. 5. Composition du liant élaboré (LTCW)

<b>Composition du liant</b>	<b>TCW</b>	<b>CaO</b>	<b>Marbre</b>
<b>% en masse</b>	70	15	15

### III.3.2.2 Moulage des échantillons

Nous avons préparé deux types d'échantillons à base du liant élaboré (LTCW); des mortiers de forme cylindrique (7.5 mm Ø × 16mm) pour les tests de résistance mécanique, et des éprouvettes de briques de forme parallélépipède (70×70×10 mm) destinés aux tests thermiques. Ces échantillons sont comparés à des échantillons élaborés à partir de ciment commercial CPJ35. Les proportions des différents échantillons sont résumées dans le tableau III.6.

Tableau III. 6. Composition des échantillons de mortiers et briques

	<b>Proportion (% masse)</b>	<b>CPJ35</b>	<b>Liant élaboré (LTCW)</b>	<b>Sable</b>	<b>Graviers</b>
<b>Mortiers</b>	<b>MCPJ-20</b>	20	-	80	-
	<b>M4-20</b>	-	20	80	-
	<b>M4-30</b>	-	30	70	-
	<b>M4-40</b>	-	40	60	-
<b>Briques</b>	<b>BCPJ-20</b>	20	-	30	50
	<b>B4-20</b>	-	20	30	50
	<b>B4-30</b>	-	30	25	45

Les mélanges sont bien homogénéisés avec des quantités de l'eau adéquate pour une bonne consistance, le bloc est ensuite pressé avec une presse hydraulique utilisant une pression de 5 Mpa. Les échantillons sont séchés à la température ambiante jusqu'au jour de tests. La résistance mécanique des échantillons de forme cylindrique est mesurée après 7, 28 et 56 jours utilisant l'appareil DY.22.

Les propriétés thermiques des blocs sont mesurées après 6 mois par l'appareil CT-mètre. Cette mesure est basée sur le suivi de l'augmentation de la température pendant une durée de mesure de 300 secondes à l'aide d'un capteur annulaire dans lequel un élément chauffant est associé à un capteur de température. Afin de fournir un excellent contact thermique, le capteur à anneau ayant un rayon de 15 mm doit impérativement être pris en sandwich entre des faces planes de deux blocs parallélépipédiques identiques.

### III.3.3. Résultats et discussion

Les tests mécaniques et thermiques des échantillons ainsi préparés sont résumés dans la figure III.16 et 17.

#### III.3.3.1. Résistance à la compression

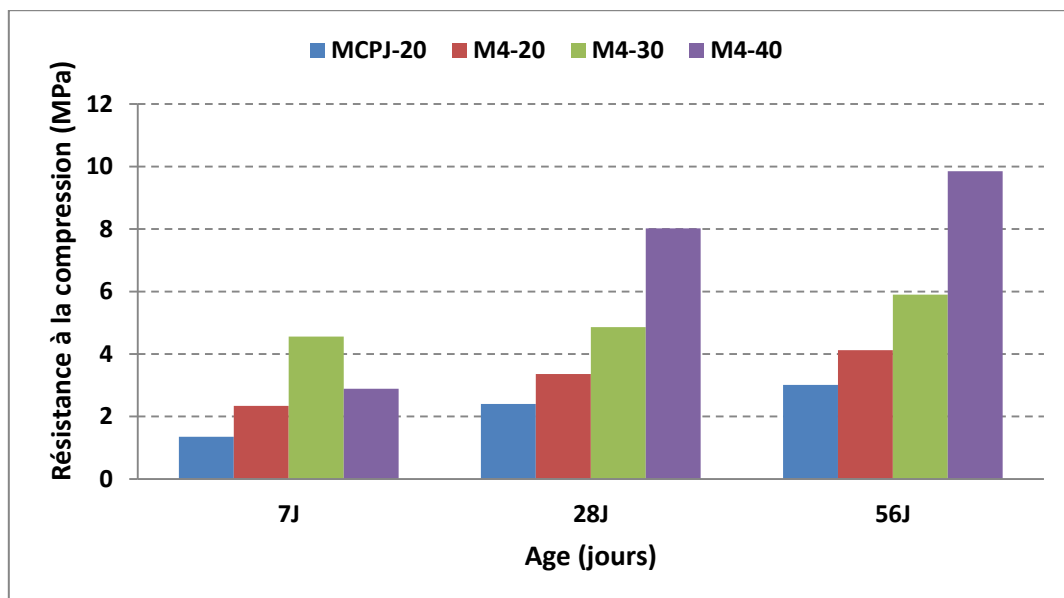


Figure III. 16. Résistance à la compression de différents échantillons

D'après ces résultats on note que la résistance à la compression des échantillons de mortiers élaborés est plus grande que celle de la référence dans les différents âges. On note aussi que la résistance augmente avec l'augmentation du pourcentage du liant. Le mortier M4-40 présente la meilleure résistance après 28 et 56 jours. Cette augmentation peut être due à l'activité

pouzzolanique et à la porosité du matériau. S. Chhaiba [8] a montré que la gangue de charbon traitée joue un rôle très important dans l'activité pouzzolanique due à la conversion de la kaolinite à la métakaolinite et aussi à la présence des phases réactives de carbonates. La métakaolinite favorise l'activité pouzzolanique par contre le carbonate de calcium remplis les pores et rend le matériau plus compact. D'autre part le carbonate de calcium du marbre peut aussi favoriser la nucléation et la croissance des produits d'hydratation C-S-H, ce qui va contribuer positivement à l'augmentation de la résistance.

### ***III.3.3.2. Propriétés thermiques***

Les propriétés thermiques sont étudiées sur les éprouvettes de forme parallélépipédique préparées (70×70 x10 mm) après 6 mois de séchage à la température ambiante (Figure III.17). Le transfert de chaleur est mesuré entre les faces des briques parallélépipédique de surface (70×70 mm) sur une épaisseur de 10 mm. Plus un matériau aura un caractère isolant important plus sa conductivité thermique sera faible.

D'après les résultats des études thermiques rassemblées dans la figure III.17, les échantillons préparés à partir du liant élaboré LTCW sont plus isolant que l'échantillon élaboré à partir du ciment CPJ35. l'échantillon BCPJ-20 contenant 20% de ciment CPJ35 présente la plus haute conductivité thermique avec une valeur de 0.61 W/m.K, suivie par l'échantillon B4-30 d'une conductivité de 0.548 W/m.K et finalement l'échantillon B4-20 (le plus isolant) présente la valeur la plus faible de conductivité 0.517 W/m.K.

L'augmentation du pourcentage du liant élaboré (LTCW) de 20% à 30% conduit à une augmentation de la conductivité thermique et une diminution du caractère isolant, cette augmentation de la conductivité peut être due à l'effet de l'activité pouzzolanique de la gangue traitée TCW et aussi à la porosité. Cependant, la porosité se comporte comme une barrière contre le flux de chaleur [135]. L'utilisation d'une teneur élevée en TCW et en poudres de marbre peut entraîner une porosité inférieure et une augmentation de la conductivité thermique des blocs (c.à.d. une diminution du caractère isolant). Rahman et al [136] ont rapporté que plus on ajoute de la poussière de charbon de pétrole dans les échantillons plus la résistance mécanique et la conductivité thermique augmentent.

La capacité calorifique volumétrique des blocs briques B40-20 contenant 20% du liant LTCW présente la valeur la plus élevée (1402 kJ / m<sup>3</sup>.K) par rapport à celle du témoin BCPJ-20 et

des blocs contenant 30% de liant ( $1328\text{kJ} / \text{m}^3.\text{K}$  et  $1299\text{kJ} / \text{m}^3.\text{K}$  respectivement). La valeur élevée est considérée comme une propriété souhaitable en raison de la capacité associée à stocker de la chaleur et elle combine la capacité thermique spécifique à la densité du matériau, influencée par le contenu et les types de matériaux utilisés [135]. Par conséquent, on peut en conclure que l'utilisation d'une forte teneur en liant LTCW élaboré peut améliorer la résistance mécanique tout en détériorant l'isolation thermique des briques élaborées. Le principal défi consiste donc à trouver un équilibre entre les propriétés thermiques et mécaniques souhaitées.

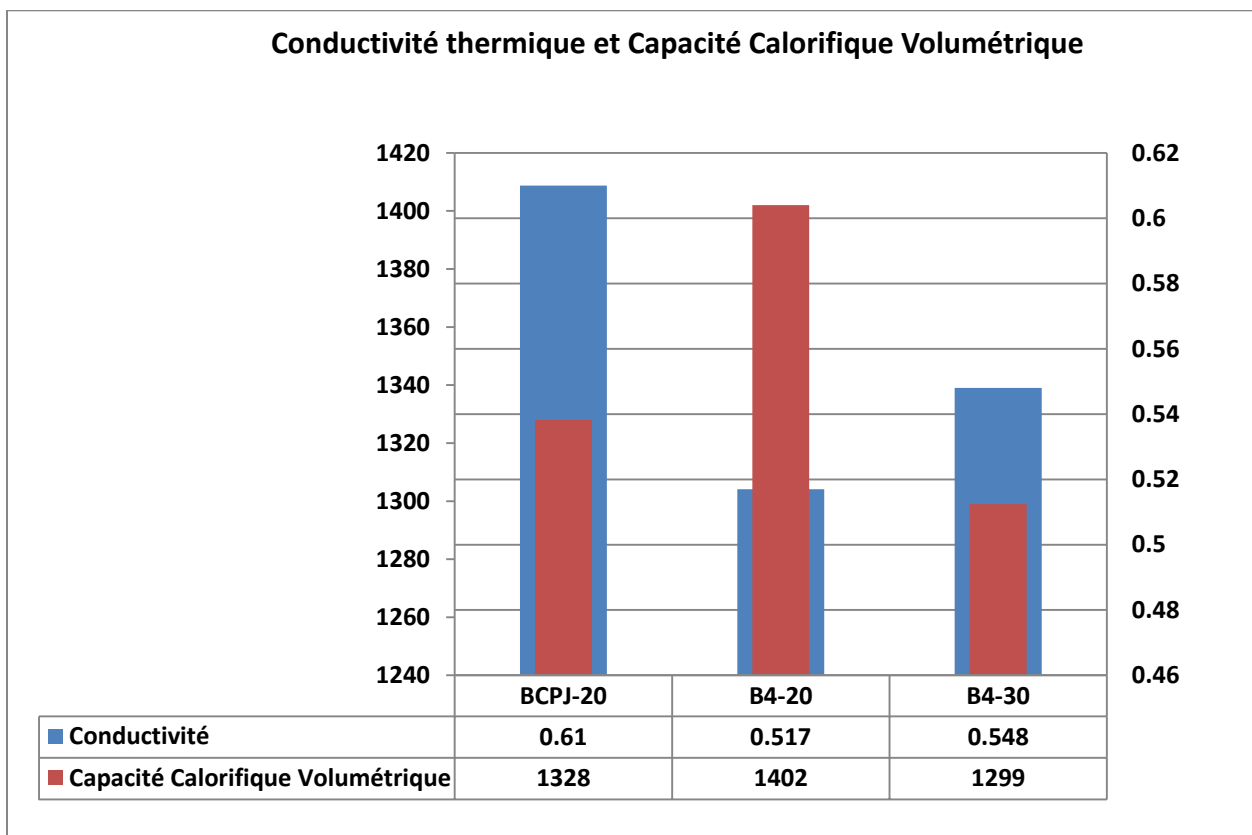


Figure III. 17. Conductivité thermique et capacité calorifique volumétrique des blocs brique

En conclusion, les résultats de cette étude montrent que les déchets de charbon peuvent être utilisés comme principale matière première pour produire des briques écologiques ayant des propriétés mécaniques et thermiques importantes. Cela peut contribuer au développement durable des ressources minérales et aussi à la diminution et la minimisation de l'impact environnemental des déchets de la mine de Jerrada. Les déchets de charbon peuvent être utilisés comme principale matière première pour surmonter l'impact environnemental de ces

déchets. Cette étude a montré l'un des moyens de transformer les déchets de charbon en déchets solides pour produire des briques écologiques. Les déchets de charbon traités mélangés avec la poudre de marbre peuvent augmenter la résistance mécanique durant le temps de durcissement. La résistance mécanique élevée des échantillons contenant une quantité élevée de ce liant est attribuée à l'activité pouzzolanique des déchets de charbon traités et à l'effet de charge de la poudre de marbre qui peut améliorer le réseau poreux et conduire à une augmentation de la résistance. Cependant, l'augmentation de l'addition de liant élaboré entraîne une augmentation de la conductivité thermique c-à-d une diminution de caractère isolant des matériaux. Le principal défi consiste donc à trouver un équilibre entre les propriétés thermiques et mécaniques souhaitées.

**Chapitre IV : Bioactivité de matériaux à base de silicates et phosphates de calcium  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  et  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**



## **Introduction**

Dans ce chapitre nous rassemblons nos travaux de recherche et résultats réalisés sur le comportement bioactif d'une poudre de silicate bicalcique (synthétisée à partir de coquillage et de poudre de verre) dans un milieu biologique, exemple : la salive artificielle (SA) synthétisée au sein de laboratoire et le sang humain obtenu du centre de transfusion sanguine de rabat tout en respectant tous les précautions nécessaires avant, durant et après utilisation. Par la suite nous présentons les résultats concernant la synthèse de la silicocarnotite à partir de la poudre de C<sub>2</sub>S et le β phosphate tricalcique et nous suivons l'évolution de cette phase lorsqu'elle est immergée dans la salive artificielle durant différentes périodes.

L'hydroxyapatite (HAp) (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) est le matériau céramique polycristallin biocompatible qui possède une composition chimique et une structure cristalline similaires à celles de l'os et des dents humains [137]. L'HAp peut provenir de sources naturelles, telles que des os de bovins ou des coraux marins, par transformation hydrothermale, ou bien être préparée par synthèse [138]. Les matériaux à base d'hydroxyapatite ont suscité un vif intérêt auprès des chercheurs car ils sont largement utilisés comme matériaux biomédicaux, notamment comme agents de comblement osseux et comme des revêtements bioactifs [139]. La diversité d'utilisation de l'HAp et due à leur excellente biocompatibilité, leurs propriétés ostéoconductrices et la similitude avec le composant inorganique des os humains [140].

### **IV.1. Formation d'hydroxyapatite dans le sang humain complet à partir de silicate bicalcique**

#### **IV.1.1. Préparation des échantillons**

La poudre de C<sub>2</sub>S est synthétisée par la même procédure citée dans le chapitre III. Tout en utilisant la poudre de verre comme source de SiO<sub>2</sub> et la poudre de coquilles des moules comme source de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>. Le mélange (30 % et 70% respectivement) subira par la suite un traitement thermique à 1050 °C pendant 4 heures. On obtient alors les mêmes résultats que celle du chapitre III, à savoir la formation de la phase β-C<sub>2</sub>S.

#### **IV.1.2. Le test de bioactivité**

Pour reproduire entièrement le milieu de vie, il faut non seulement un plasma synthétique, mais également la température corporelle normale. Pour cela, on utilise un bain-marie thermostatique réglé à une température de 37°C, il correspond à un thermostat à immersion dans lequel sont placés, pendant différentes durées de 2 heures à 5 jours, des tubes en verre de

5 ml (type K3EDTA), contenant du sang humain et de la poudre C<sub>2</sub>S. Après le trempage, les échantillons sont filtrés et séchés à l'air. Ensuite, ils sont soumis à la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) pour contrôler et surveiller les phases présentes dans le matériau en fonction du temps d'immersion.

#### **IV.1.3. Résultats et discussion**

Après immersion et séchage à l'air, chaque échantillon a été analysé par (XRD) et (FT-IR). La figure IV.1 montre l'apparition des pics de l'hydroxyapatite après 20 heures d'immersion dans le sang humain. La présence de pics moins intenses et plus larges peut s'expliquer par le fait qu'une grande partie de l'hydroxyapatite (HAp) reste sous sa forme amorphe. Nous avons noté également que les pics caractéristiques de C<sub>2</sub>S diminuaient pendant le trempage dans le sang humain, alors que les pics caractéristiques de l'HAp apparaissaient après 20 heures et augmentaient jusqu'à 5 jours [16]. Nous avons également noté l'apparition d'un nouveau pic de la phase Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.2H<sub>2</sub>O après 6 heures qui disparaît après 1 jour de trempage. L'apparition de ce pic s'explique par l'hydratation de Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> et la formation intermédiaire de cette phase de silicate de calcium hydraté.

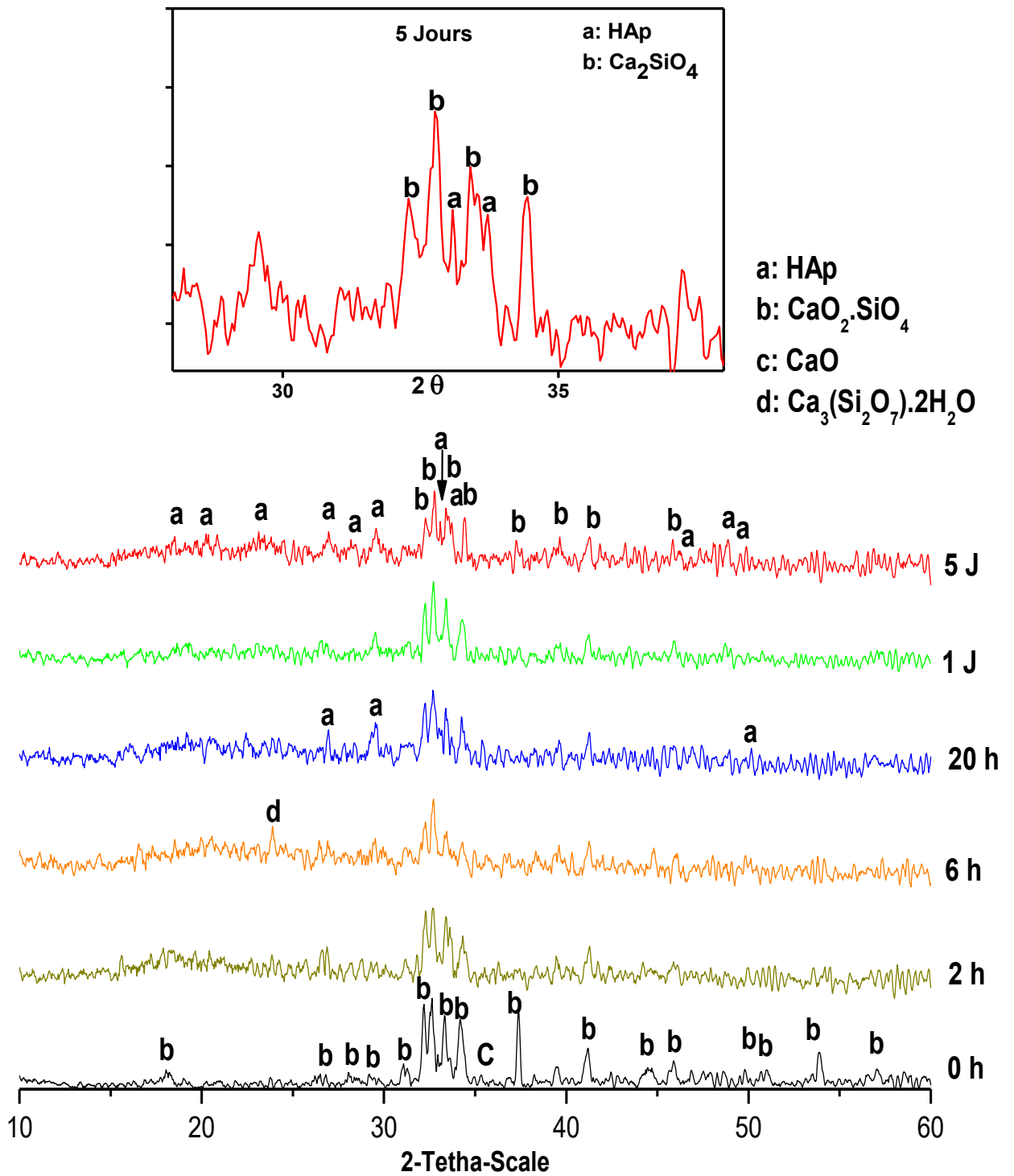


Figure IV. 1. Spectres DRX de la poudre de  $\text{C}_2\text{S}$  avant et après immersion dans le sang humain complet

Les spectres FTIR (Figure IV.2) montrent que la bande d'absorption de la liaison Ca-O identifiée à  $3637 \text{ cm}^{-1}$  disparaît au cours des deux premières heures de trempage, également

lorsque le temps de trempage augmente l'intensité des bandes d'absorption de  $C_2S$  diminue. Dans le même temps, une nouvelle bande d'absorption est observée autour de  $609\text{ cm}^{-1}$  après un jour de trempage, cette bande est connue et peut être attribuée à la vibration de flexion P-O ( $\nu_4$ ) dans un tétraèdre  $PO_4$ . La vibration d'étirement P-O ( $\nu_3$ ) de  $PO_4$  a été également observée autour de  $996\text{ cm}^{-1}$ . Etant donné que cela se superpose à la forte vibration de la liaison Si-O ( $\nu_3$  dans le  $SiO_4$ ), il est difficile de distinguer la vibration P-O de la vibration Si-O au début de la réaction [141]. Les bandes à  $609$  et  $996\text{ cm}^{-1}$  sont toutes caractéristiques des cristaux d'HAp, ce qui est en concordance avec le début de la formation d'HAp sur la couche superficielle de poudres de  $Ca_2SiO_4$  après un trempage dans du sang humain pendant 6 heures [141]. De plus, les étirements C-O des groupes  $CO_3^{2-}$  ont été détectés autour de  $872$ ,  $1400$  et  $1438\text{ cm}^{-1}$ . Enfin, une très large bande d'absorption OH<sup>-</sup> est observée autour de  $3700$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$ , les bandes à  $1632$  et  $3290\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à ( $\nu_2$ )  $H_2O$  dans l'eau intermoléculaire incorporée [16].

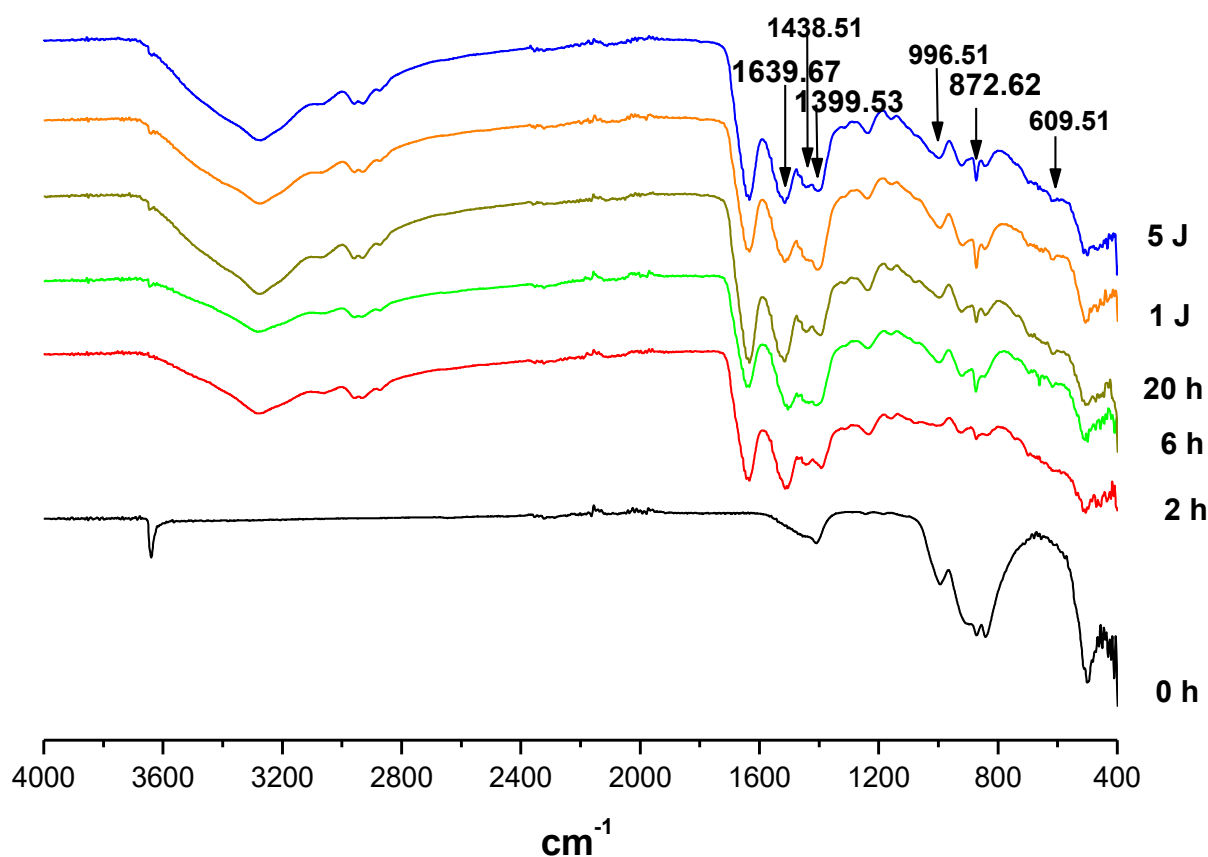


Figure IV. 2. Spectres IR de la poudre de  $C_2S$  avant et après immersion dans le sang humain complet

D'après les résultats décrits ci-dessus, la poudre de  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ( $\text{C}_2\text{S}$ ) pourrait développer une couche d'hydroxyapatite par une série de réactions comprenant des échanges d'ions, une dissolution et une précipitation, lors de l'immersion de la poudre de  $\text{C}_2\text{S}$  dans du sang humain.

Le trempage de la poudre  $\text{C}_2\text{S}$  dans des tubes contenant du sang humain a montré une forte hydratation favorable à la formation d'hydroxyapatite. Nos tests ont montré que l'hydroxyapatite peut apparaître à 20 heures et croître avec le temps. Un trempage accompagné d'une diminution des pics de  $\text{C}_2\text{S}$  montrant qu'elle s'est dissoute pour favoriser la croissance de l'hydroxyapatite.

L'utilisation des coquilles et du verre apportera une amélioration très significative aux propriétés mécaniques et physiques de l'HAp; par conséquent, cette étude ouvre la possibilité à d'autres études portant sur les propriétés mécaniques et physiques de l'HAp synthétisée en immergeant la poudre  $\text{C}_2\text{S}$  élaborée à partir d'un mélange de coquilles et de verre dans un milieu biologique.

## **IV.2. Modification d'un ciment $\beta$ -silicate bicalcique par un $\beta$ -phosphate tricalcique : bioactivité in vitro et résistances mécaniques**

Dans cette étude Le ciment de silicate de calcium à base de silicate bicalcique ( $\text{C}_2\text{S}$ ) a été synthétisé par voie solide. Le bêta-phosphate tricalcique ( $\beta\text{-C}_3\text{P}$ ) a été ajouté à  $\text{C}_2\text{S}$  pour obtenir un mélange de  $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$ . L'oxyde de zinc et l'oxyde de bismuth ont été incorporés dans le mélange avec de petites quantités pour préparer un ciment radio-opaque. Par la suite, la bioactivité et la résistance mécanique du ciment synthétisé ont été étudiées. Le test in vitro a été réalisé par immersion de pastilles de ciment dans la salive artificielle et pendant différentes durées allant de 4 heures à 30 jours. La résistance mécanique de certains échantillons a été mesurée à 28 et 72 jours. Les échantillons sont caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge (FT-IR) et par microscope électronique à balayage (MEB).

### **IV.2.1. Préparation des échantillons**

Le phosphate tricalcique a été obtenu par calcination de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  à 900 °C pendant 3 heures pour obtenir du  $\beta\text{-C}_3\text{P}$ . L'oxyde de zinc et l'oxyde de bismuth utilisés dans cette étude sont des produits de sigma Aldrich.

Quatre échantillons ont été préparés en utilisant les matériaux de départ qui sont rassemblés dans le tableau IV.1 puis caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), par la transformée de Fourier Infrarouge (FT-IR) dans la plage de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , et par microscope électronique à balayage (MEB) en utilisant FEI FEG 450 pour l'étude de la morphologie des matériaux obtenus. La résistance mécanique est évaluée sur des éprouvettes cylindriques (1 \* 2.5 cm) à 28 et 72 jours, hydratée avec un rapport Eau/Solide égal à 0.5.

Tableau IV. 1. Pourcentage massique des matériaux de départs dans les échantillons utilisés

<b>Echantillons</b>	<b>C<sub>2</sub>S</b>	<b>C<sub>3</sub>P</b>	<b>ZnO</b>	<b>Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>
<b>C<sub>2</sub>S</b>	100	-	-	-
<b>C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P</b>	90	10	-	-
<b>C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P-ZnO</b>	74	10	16	-
<b>C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P-Zn/Bi</b>	74	10	8	8

La figure IV.3 montre les diffractogrammes de rayons X des poudres de départ. Les pics aigus et les faibles bruits de fond suggèrent que la poudre C<sub>2</sub>S est hautement cristalline. Les réflexions correspondantes ont été indexées à l'aide de la carte n° 01-070-0388 (JCPDS) du Centre international de données de diffraction (ICDD) affectées à la phase  $\beta$ -C<sub>2</sub>S avec de petits pics de Wollastonite-2M, conformément à la carte JCPDS. N° 00-027-0088. De plus, le C<sub>3</sub>P polymorphe obtenu était le  $\beta$ -C<sub>3</sub>P selon la carte JCPDS N ° 01-072-7587. De plus, les diffractogrammes XRD de ZnO et Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont hautement cristallins et correspondent aux cartes JCPDS n ° 01-070-8070 et 01-070-8243 respectivement.

Les Images de MEB (Figure IV.4) montrent la morphologie des échantillons étudiés : C<sub>2</sub>S, C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P et C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P-Zn/Bi. Il convient de noter que les constituants des matériaux obtenus présentent une grande similitude sur le plan morphologique. Cependant, en ajoutant les composés de ZnO et de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous remarquons quelques taches lumineuses, comme indiqué sur l'image MEB.

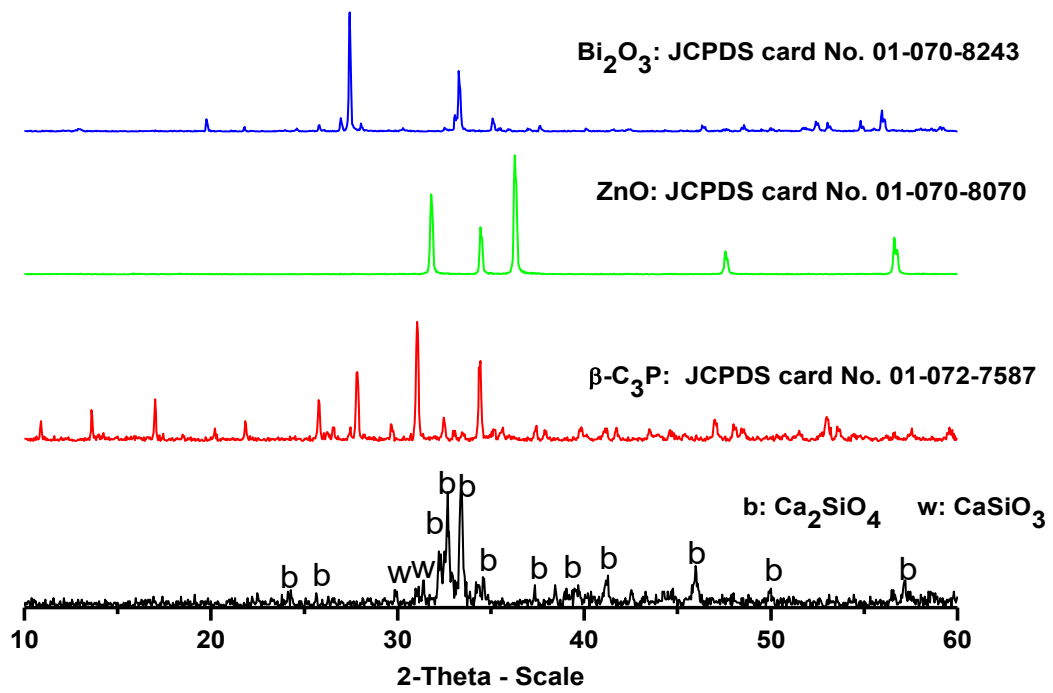


Figure IV. 3. DRX des matériaux de départ.

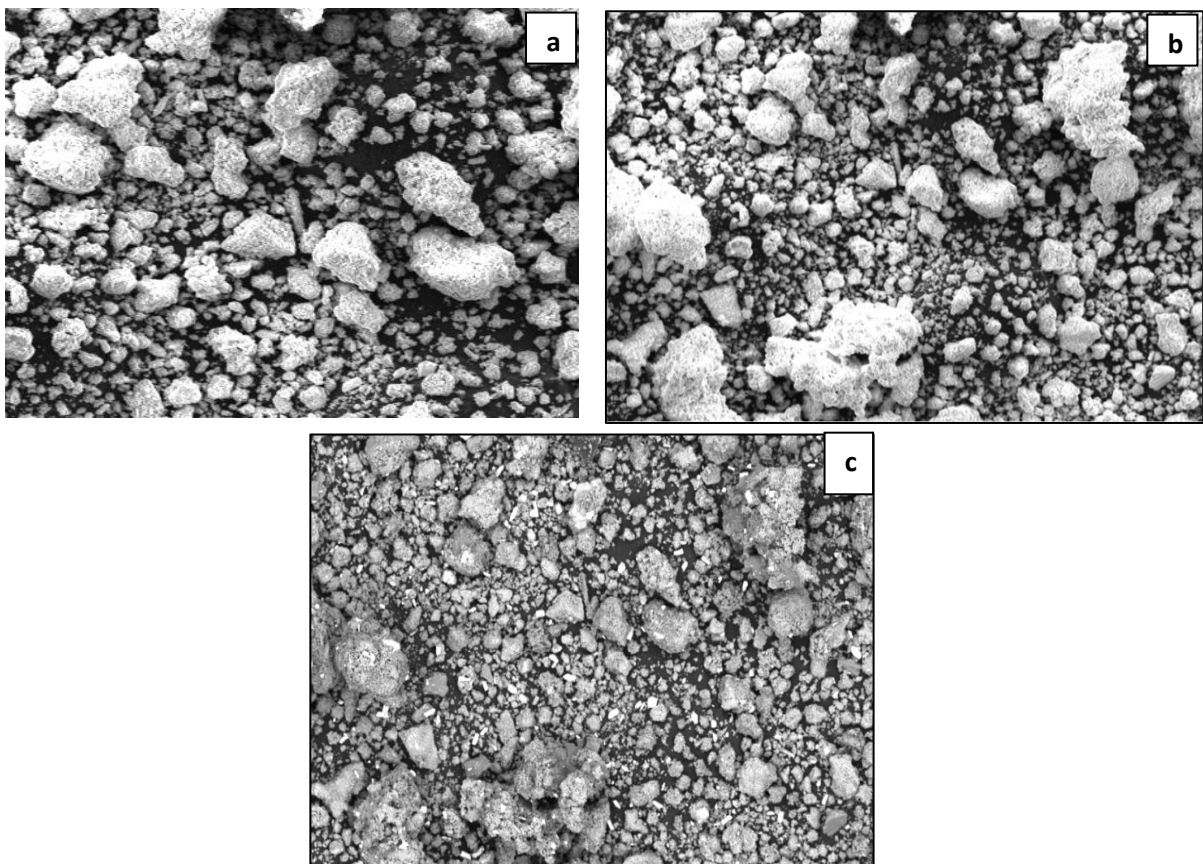


Figure IV. 4. Image de MEB des échantillons : C<sub>2</sub>S (a), C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P (b) et C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P-Zn/Bi (c) (100µm)

## IV.2.2. Test In vitro dans la salive artificielle

La capacité de cristallisation d'apatite des échantillons obtenus a été évaluée en trempant une petite pastille (13 \* 1 mm) préparée à partir de la poudre synthétisée, dans la salive artificielle (AS) pendant différentes durées allant de 2 heures à 30 jours. La solution d'AS a été préparée comme décrit dans le chapitre 3 en utilisant le type de salive de SAGF. Cette préparation consiste en une dissolution de produits chimiques (Pro Analyssi) dans de l'eau ultra pure à un pH de 6,8 en ajoutant de l'acide chlorhydrique (Pro Analyssi) (1 M) pour réguler le pH. Le pH de la solution a été fixé à environ 6,8 car cette valeur est proche du pH de la salive buccale [142]. Chaque échantillon (pastille) a été immergé dans un flacon en polyéthylène contenant 10 mL de salive et conservé jusqu'à 30 jours sans agitation dans un incubateur à 37°C (Température normale du corps humain). Après immersion dans des solutions de salive artificielle pendant différentes périodes, le pH de la solution a été mesuré avant le retrait de chaque échantillon de la solution (Tableau IV.2) ensuite l'échantillon est placé dans une solution d'acétone pendant au moins 24 heures dans le but d'arrêter les réactions d'hydratation, puis séché à l'air. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par DRX et FT-IR pour suivre le développement des phases présentes dans le matériau pendant le temps de trempage. L'évaluation de la bioactivité a été ensuite testée pour les échantillons C<sub>2</sub>S et C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P.

Tableau IV. 2. Evolution de pH durant l'immersion des pastilles dans la salive artificielle

Temps d'immersion (h)	4	24	120	720
pH	7.51	8.21	8.55	9.92

## IV.2.3. Résultats et discussion

### IV.2.2.1. Résultats

#### ✓ Diffraction des Rayons X (DRX)

Après immersion, mesure du pH et séchage à l'air, les échantillons de C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P ont été analysés séparément par (DRX). La figure IV.5 montre les phases résultantes identifiées après immersion du C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P synthétisé dans la salive artificielle. Les pics caractéristiques du matériau diminuent, en raison d'une forte hydratation et d'une dissolution des échantillons favorables à la formation des produits d'hydratation et des phases intermédiaires. On note



également la formation d'une phase cristalline correspondant au phosphate octa-calcique (OCP =  $(Ca_8H_2(PO_4)_6(H_2O))$ ), alors que des pics caractéristiques de l'apatite apparaissent après 24 h et montrent le développement de cette phase avec le temps de trempage. Cela indique que la présence de phosphate tricalcique se décompose pour donner et accélérer la formation de l'HAp (Figure IV.6) [142].

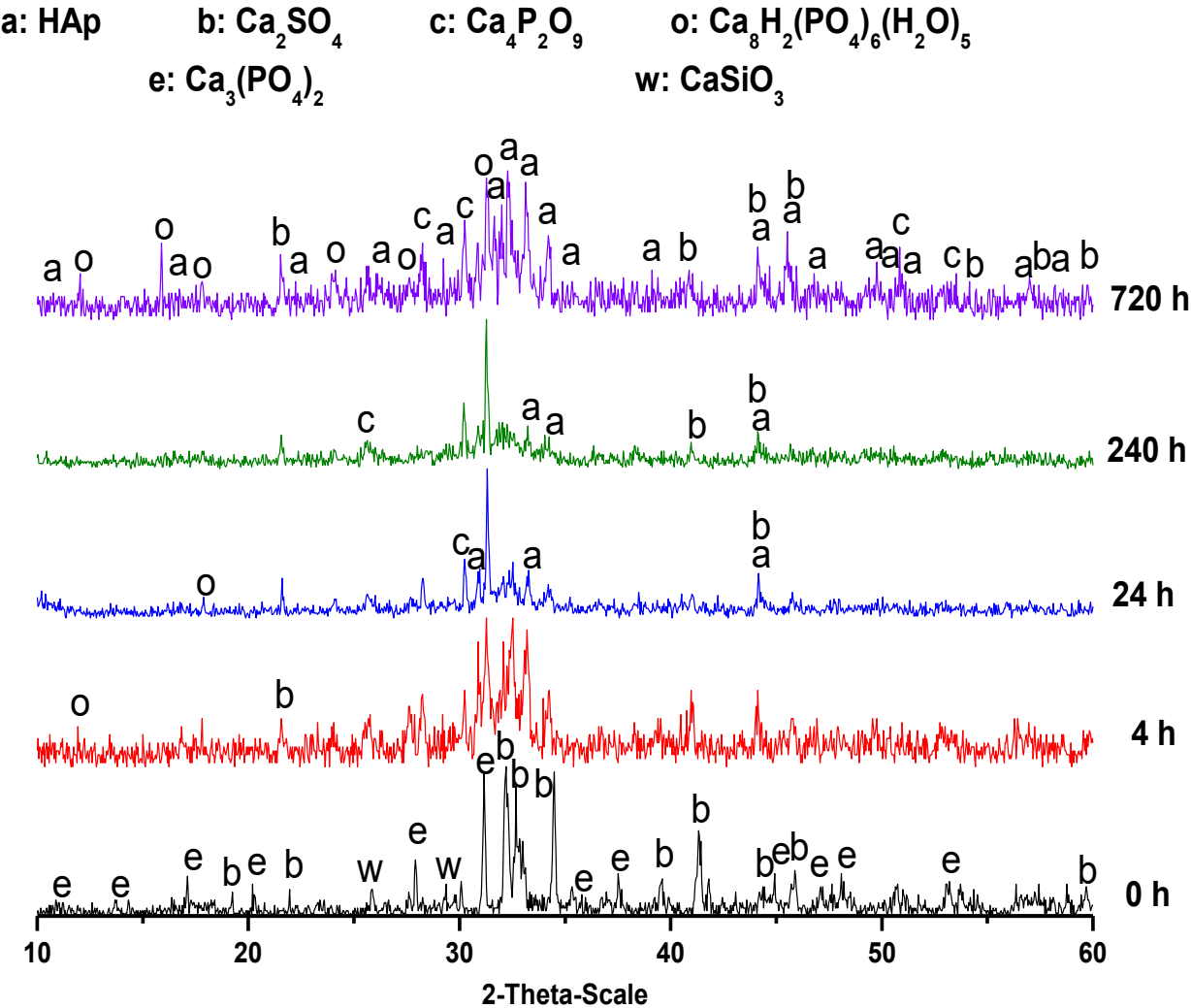


Figure IV. 5. Diffractogrammes DRX de  $C_2S - C_3P$  avant et après immersion dans la salive artificielle

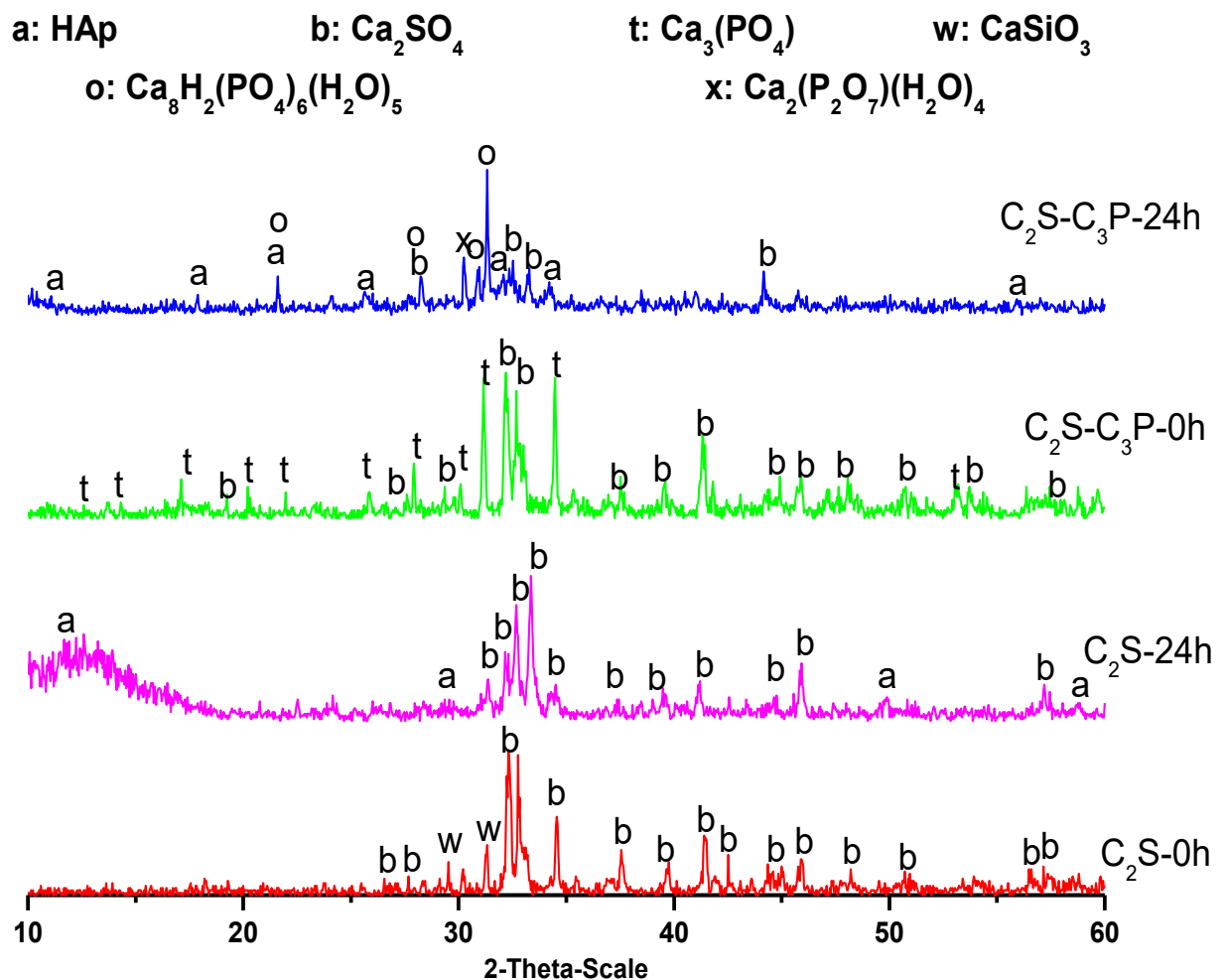


Figure IV. 6. Diffractogrammes DRX de C<sub>2</sub>S et C<sub>2</sub>S - C<sub>3</sub>P avant et après 24 heures d'immersion dans la salive artificielle

### ✓ *Spectroscopie Infrarouge*

Les figures IV.7-8 présentent les spectres FTIR du C<sub>2</sub>S et du C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P avant et après 24 heures de trempage dans de la salive artificielle, respectivement. Les bandes principales correspondant aux groupes silicates sont dues au tétraèdre SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>. Selon Puertas et al. [18], les bandes d'absorption situées autour de 800-900 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à l'étirement symétrique (ν<sub>1</sub>) et les bandes d'absorption situées autour de 800-1000 cm<sup>-1</sup> sont attribuées à l'étirement antisymétrique (ν<sub>3</sub>) de SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, tandis que celles situées autour de 400-500 cm<sup>-1</sup> sont affectés à la liaison triplement dégénérée hors plan (ν<sub>4</sub>) de Si-O. On note également que les spectres de C<sub>2</sub>S et de C<sub>3</sub>P avant trempage présentaient de fortes similitudes; ils présentent des bandes intenses attribuées au PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> du phosphate et au SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> des silicates. Le groupement

$\text{PO}_4^{3-}$  est situé autour de:  $1010\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ );  $962\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ) et entre  $550$  et  $630\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) [143]. Les bandes caractéristiques de HAp observées autour de  $566$ ,  $601$  et  $1019\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux groupes  $\text{PO}_4^{3-}$  [143]. Deux larges bandes marquées à  $3300$  et  $1642\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées à la présence de groupes  $\text{OH}^-$ . Ces bandes ont été attribuées respectivement au mode de flexion des groupes  $\text{H-O-H}$  et au mode d'étirement  $\text{O-H}$ . Enfin, les bandes de  $\text{CO}_3^{2-}$  sont détectées à  $872\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ) et entre  $1410$  et  $1490\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ). Ces bandes indiquent que les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  ont partiellement substitué les groupes phosphates dans la structure cristalline d'HAp [143].

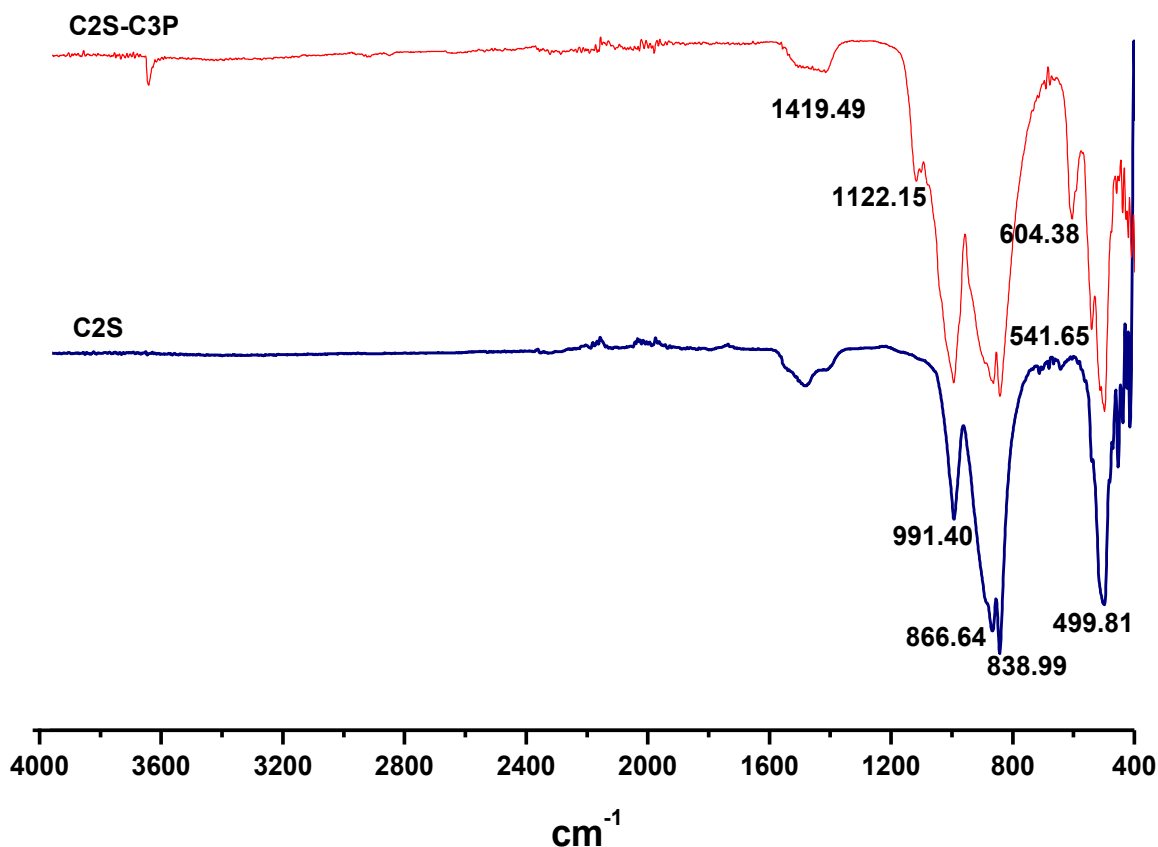


Figure IV. 7. Spectres Infrarouge (FT-IR) de  $\text{C}_2\text{S}$  et  $\text{C}_2\text{S-C}_3\text{P}$  avant immersion dans la salive artificielle

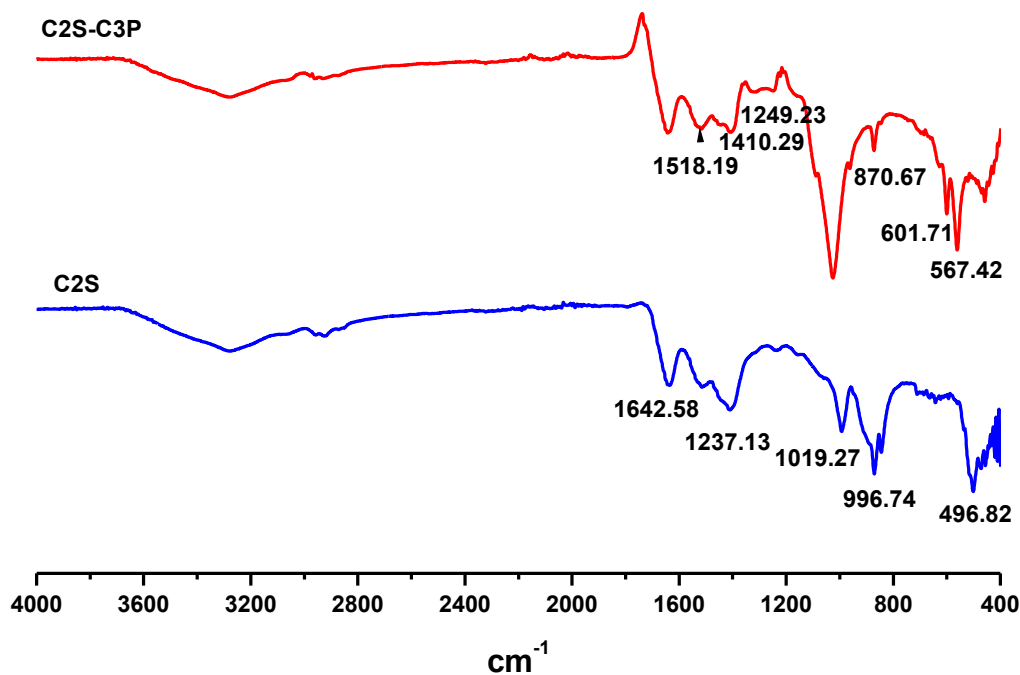


Figure IV. 8. Spectres Infrarouge FTIR de C<sub>2</sub>S et C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P après 24 heures d’immersion dans la salive artificielle.

✓ *Microscope électronique à balayage /EDS (MEB/EDS)*

L'analyse MEM / EDS (Figure IV.9) montre une morphologie fluorescente et compacte constituées de différentes tailles de grains entre 5 et 20  $\mu\text{m}$ . La différence dans les formes est difficile à détecter mais l'analyse EDS a permis de différencier entre les phases en présence et l'incorporation du Zn et du Bismuth dans ces phases. Le grain spectre 1 peut être attribué à une composition proche de silicate de calcium relativement carbonaté. Les grains spectres 2 et 4 sont très proches des compositions du silicate bicalcique sans Zn ni Bismuth. Le grain spectre 3 correspond à l'oxyde de Bismuth non incorporé, il présente une grande brillance. Il existe deux autres types de grains avec des points lumineux dispersés en surface du matériau; il s'agit du grain spectre 5 correspondant à (C<sub>2</sub>S-Zn) silicate bicalcique incorporant du Zn et l'autre type( grain spectre 6) correspond à (C<sub>3</sub>P-Zn) phosphate tricalcique incorporant du Zn. Antonio Húngaro Duarte a résumé la radio-opacité du ciment Portland associée à différents agents radio-opacifiants (tableau IV.3) [144], selon cette étude l'oxyde de zinc et l'oxyde de bismuth donnent une certaine radio-opacité au matériau. La radio-opacité du ciment Portland et du silicate de calcium est inférieure à celle de la dentine, tandis que tous les mélanges ciment / radio-opacifiants sont significativement plus radio-opaques que d'autres matériaux

(comme la dentine et le silicate de calcium et le ciment Portland seul). Le matériau contenant l'oxyde de bismuth présente des valeurs de radio-opacité plus élevées.

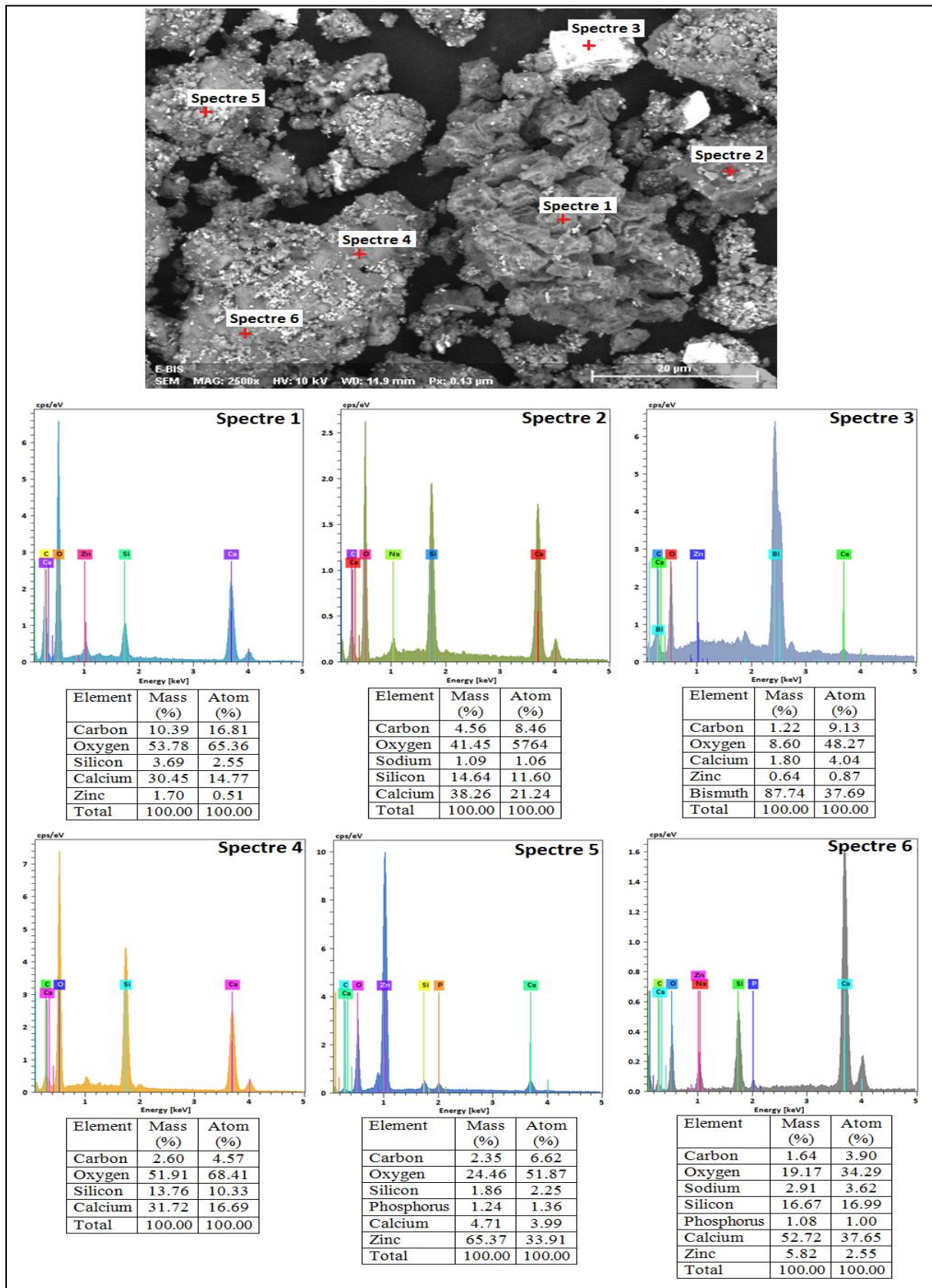


Figure IV. 9. Image de MEB/EDS de  $C_2S-C_3P-Zn/Bi$

Tableau IV. 3. Radio-opacité de différents matériaux [144]

Matériaux	Radio-opacité (mmAl)
Silicate bicalcique	1.1
Silicate bicalcique avec l'oxyde de Bismuth	7.3
Ciment Portland	1.01
Ciment Portland avec l'oxyde de Zinc	2.64
Ciment Portland avec l'oxyde de Bismuth	5.93
Dentine	1.74

#### ✓ Résistances mécaniques

La résistance mécanique est évaluée sur des éprouvettes cylindriques (1,5 \* 0,5 cm) à 28 et 72 jours (figure IV.10). Les valeurs des résistances mécaniques augmentent avec le temps pour tous les échantillons (figure IV.11). Les valeurs des résistances à 28 jours augmentent lorsqu'on ajoute C<sub>3</sub>P. L'échantillon C<sub>2</sub>S-C<sub>3</sub>P présente la valeur la plus élevée aussi à 72 jours. Il est à remarquer aussi que l'ajout du Zn et du Bi contribuent à l'augmentation des résistances mécaniques à 28 jours mais redeviennent plus faibles 72 jours.

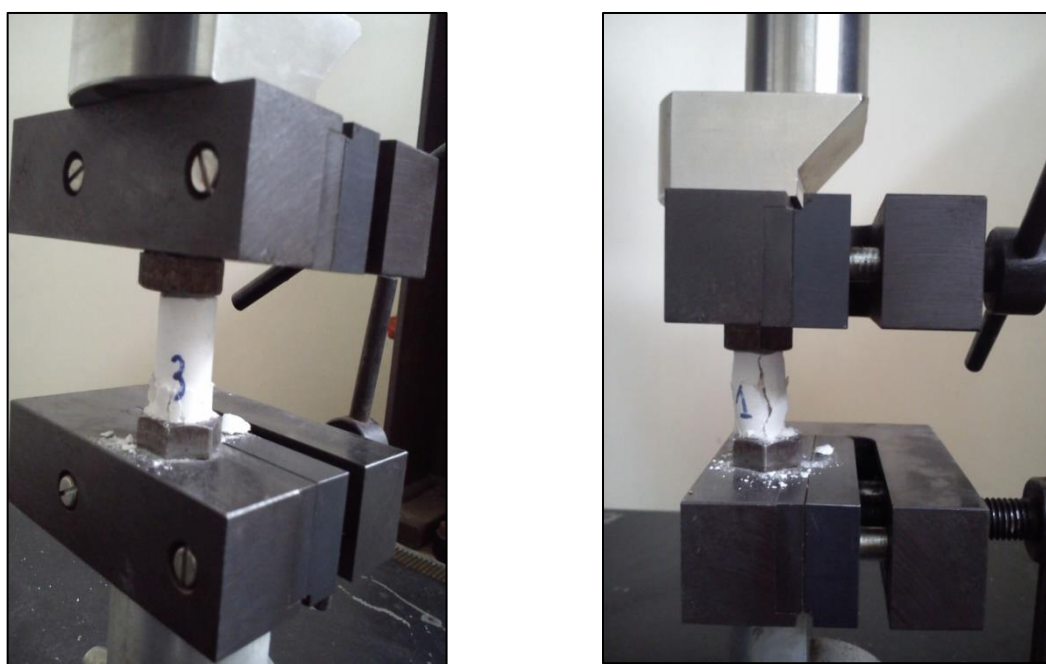


Figure IV. 10. Images des échantillons cylindriques durant les tests mécaniques

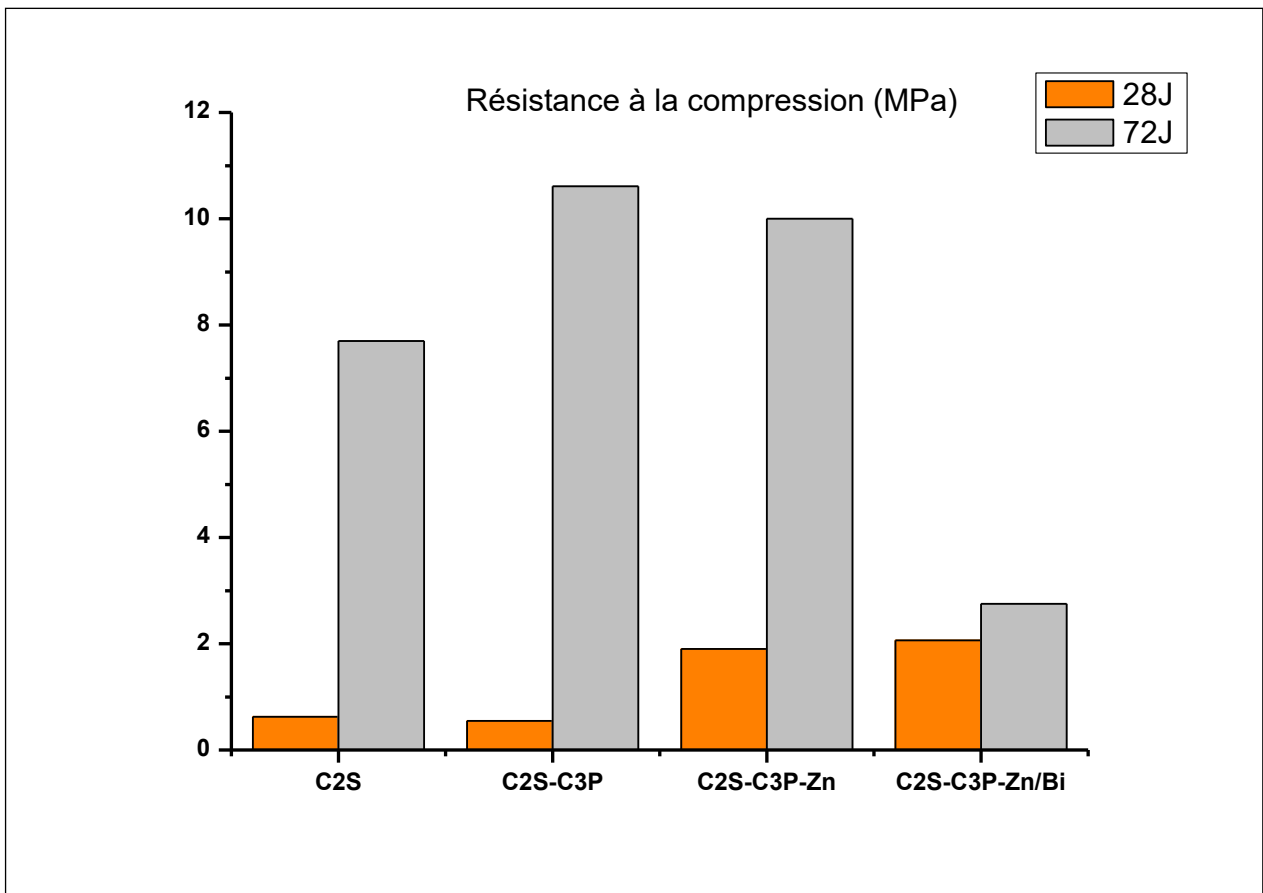


Figure IV. 11. Résistance à la compression des échantillons à 28 et 72 jours.

#### IV.2.2. 2. Discussion

Après immersion des échantillons dans la salive artificielle (AS), le pH de la solution salivaire augmente (Tableau IV.2), accompagné d'une diminution des pics caractéristiques de  $C_2S$  et  $C_3P$  expliquant une forte dissolution de ces phases, ce qui est favorable à la formation des produits d'hydratation et de phases intermédiaires. Nous notons également la formation d'une phase cristalline correspondant au phosphate octacalcique (OCP) qui se forme initialement lorsque le pH de la réaction ne dépasse pas 9, alors que des pics caractéristiques de l'apatite apparaissent après 24 h et commencent à croître avec le temps, à des pH plus élevés. Cela prouve que la phase OCP subit une transformation causée par la nucléation et le mécanisme de croissance, puis par l'hydrolyse de cette phase OCP en apatite plus stable. Ce résultat a été également observé par Deliormanli lors de leurs travaux sur les tests in vitro des silicates et les bioverres [145].

Selon Hench [146], l'HAp pourrait être formé par une série de réactions comprenant des échanges d'ions, une dissolution et une précipitation, nous pouvons attribuer ce processus à nos échantillons lors de l'immersion des trois poudres dans le milieu biologique. La dissolution et les échanges rapides entre l'AS et le matériau ont entraîné une augmentation du pH de l'AS qui favorise la formation de groupes silanols. Les valeurs de pH du milieu de trempage augmentent avec le temps d'incubation (7,51 et 9,92, après immersion pendant 4 heures à 720 heures (30 jours) respectivement), (tableau IV.2). Cette augmentation du pH du milieu biologique rompt la liaison Si-O-Si et provoque la libération du calcium et du phosphore, comme il a été indiqué par Deliormanli et al [145], à ce stade, plus de liaisons Si-OH sont formées, suivies d'une repolymérisation, ce qui en génère une surface pauvre en cations, principalement  $\text{Ca}^{2+}$ . Cette étape est suivie par une dissolution de la poudre et de la migration de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{PO}_4^{3-}$  vers la couche de  $\text{SiO}_2$  amorphe, créant une couche de phosphate de calcium amorphe jusqu'à la cristallisation des complexes calcium-phosphate en hydroxycarbonate apatite [145].

En résumé cette étude montre la possibilité d'élaborer un ciment de silicate de calcium bioactif élaboré principalement de silicate bicalcique ( $\text{C}_2\text{S}$ ) synthétisé à partir de coquilles des moules. Le test de bioactivité a été étudié en trempant les pastilles de ciment pendant une durée allant de 4 à 30 jours dans la salive artificielle. La résistance à la compression des échantillons a été mesurée à 28 et 72 jours. Les résultats montrent que l'ajout d'une petite quantité de phosphate tricalcique ( $\text{C}_3\text{P}$ ) (10%) peut améliorer la bioactivité. L'incorporation d'oxyde de zinc à 16% permet d'obtenir un matériau significativement radio-opaque avec une bonne résistance mécanique. Cependant, l'échantillon avec l'oxyde de bismuth présente la plus grande radio-opacité alors que sa résistance est inférieure à celle des autres échantillons.

Ces résultats démontrent donc la possibilité de combiner de petites quantités de  $\text{C}_3\text{P}$  et de  $\text{ZnO}$  avec  $\text{C}_2\text{S}$  pour obtenir un ciment d'excellente bioactivité, de bonnes résistances mécaniques et d'une radio-opacité significative, ce qui ouvre une nouvelle tendance d'utilisation de ce matériau comme biomatériau dans le domaine de la dentisterie et en orthopédie.

### **IV.3. Synthèse de la Silicocarnotite et sa bioactivité dans la salive artificielle**

Le but de cette étude est la synthèse et l'investigation de la réponse bioactive du silicophosphate cristallisé, la silicocarnotite monophasique qui a été élaborée par réaction à l'état solide à partir d'un mélange de bêta-phosphate tricalcique et de silicate bicalcique à base de coquilles des moules selon le diagramme de phase du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Le test



de la bioactivité est basé sur l'immersion des pastilles de la silicocarnotite synthétisée dans la salive artificielle pendant différentes périodes de 4 heures à 30 jours. Le matériau obtenu est caractérisé avant et après trempage afin de suivre l'évolution et le processus de réaction de la silicocarnotite avec la salive artificielle, ce qui nous aide à décrire la réponse de la silicocarnotite dans ces conditions.

### IV.3. 1. Préparation des échantillons

#### IV.3.1.1. Synthèse chimique

La silicocarnotite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$  (SC) est synthétisée par réaction à l'état solide en utilisant le phosphate tricalcique et le silicate bicalcique pré-synthétisé comme matériau de départ en se basant sur le diagramme de phase du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  (65% et 35% respectivement). Le bêta-phosphate tricalcique  $\beta\text{-C}_3\text{P}$  est obtenu par une simple calcination de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  à  $900^\circ\text{C}$  pendant 3 heures, le silicate bicalcique ( $\text{C}_2\text{S}$ ) est synthétisé par réaction à l'état solide comme c'est détaillé dans les travaux précédents.

Le mélange des poudres de  $\beta\text{-C}_3\text{P}$  et de  $\text{C}_2\text{S}$  est bien homogénéisé, finement broyé et traité selon un ensemble de traitements thermiques. Ce traitement thermique est effectué à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  de la température ambiante à  $1100^\circ\text{C}$  puis à une vitesse de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  de  $1100^\circ\text{C}$  jusqu'à  $1450^\circ\text{C}$  sans sortir l'échantillon du four. Une série d'échantillons a été traitée thermiquement pour observer et contrôler l'évolution et la formation des phases pour chaque température. L'analyse chimique des poudres de départ et des produits obtenues a été rassemblée dans le tableau IV.4

Tableau IV. 4. Analyse chimique des matériaux de départ et de la phase  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$  obtenue

Oxydes (%masse)	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$
<b>CaO</b>	<b>64.14</b>	<b>53.98</b>	<b>58.00</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>34.27</b>	-	<b>11.75</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>0.91</b>	<b>46.02</b>	<b>29.85</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.09</b>	-	<b>0.08</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>0.17</b>	-	<b>0.12</b>
<b>N<sub>2</sub>O</b>	<b>0.06</b>	-	<b>0.02</b>
<b>SO<sub>3</sub></b>	<b>0.15</b>	-	<b>0.08</b>
<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>0.12</b>	-	<b>0.06</b>
<b>MgO</b>	<b>0.09</b>	-	<b>0.04</b>

#### IV.3.1.2. Test de bioactivité

Le test de bioactivité in vitro est étudié par trempage, d'une petite pastille (13 \* 1 mm) préparée à partir de la silicocarnotite synthétisée, dans la salive artificielle (AS) pendant différentes périodes de 2 heures à 30 jours, conformément à nos travaux antérieurs cités ci-dessus. Le pH de chaque solution a été mesuré avant d'enlever les échantillons de la solution. Les échantillons sont ensuite trempés pendant au moins 24 heures dans une solution d'acétone pour arrêter la réaction d'hydratation. Après séchage à l'air, les échantillons ont ensuite été caractérisés par DRX et FT-IR pour contrôler et suivre les phases présentes dans le matériau pendant la durée de trempage.

Tableau IV. 5. Evolution du pH des solutions avec le temps d'immersion

Temps d'immersion (h)	4	24	120	720
pH	7.17	8.34	8.68	9.12

### IV.3. 2. Résultats et discussion

#### IV.3. 2.1. Caractérisation de la Silicocarnotite (DRX et FT-IR)

Les diagrammes de diffraction des rayons X et les spectres FT-IR des matériaux de départ sont illustrés dans les figures IV.12-13, respectivement. Les pics aigus et le faible bruit de fonds suggèrent que les poudres C<sub>2</sub>S et C<sub>3</sub>P sont bien cristallisées. Les réflexions correspondantes ont été indexées à l'aide des cartes ICDD (Diffraction Data). Nous avons identifié le polymorphe obtenu à partir du C<sub>3</sub>P est le β-C<sub>3</sub>P selon la carte JCPDS n°01-072-7587, et β-C<sub>2</sub>S correspondant à la carte ICDD) n°01-070-0388 (JCPDS) avec en plus de petits pics de Wollastonite-2M, conformément à la carte JCPDS n ° 00-027-0088.

Pour les spectres de FT-IR les bandes principales correspondant aux groupes silicates sont dues au tétraèdre SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup> comme c'est montré dans les travaux ci-dessus. Pour le C<sub>3</sub>P, les bandes intenses sont attribuées au PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Les groupes PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> sont situés autour de: 1010-1100 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>3</sub>); 962 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>1</sub>) et entre 550 et 630 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>4</sub>) [147].

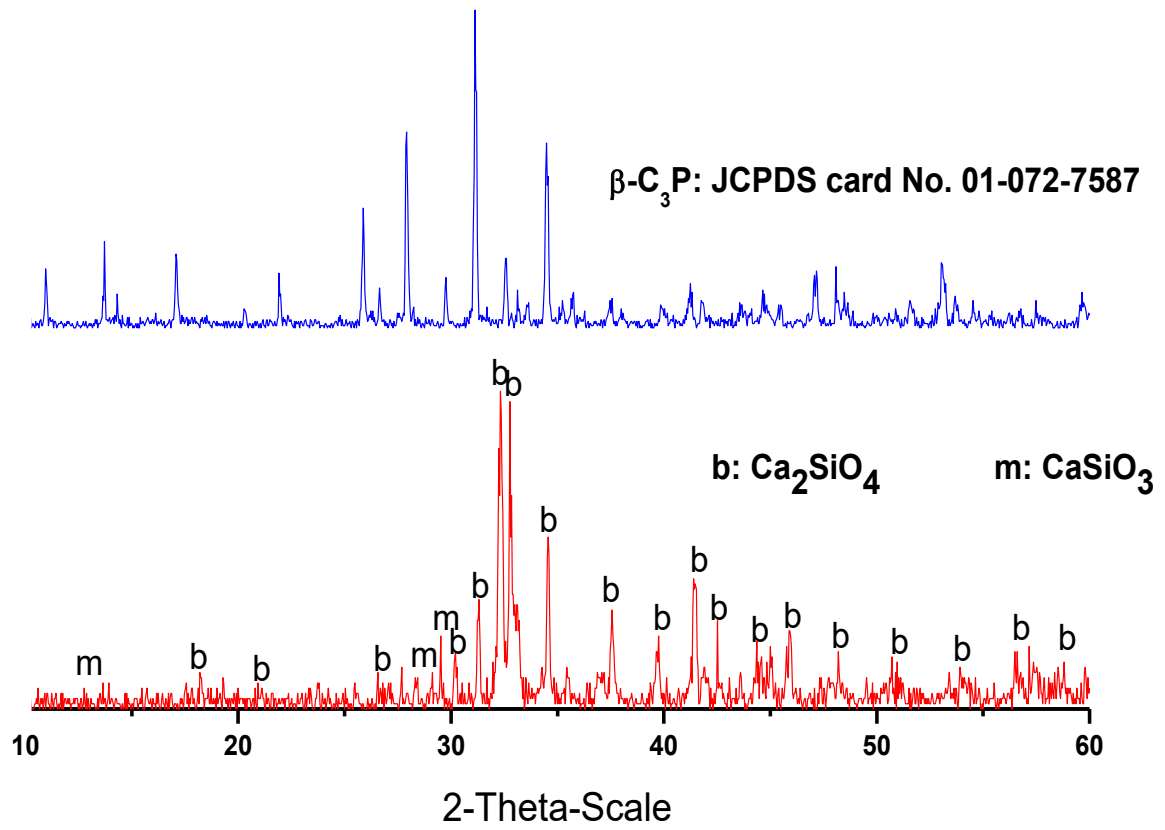


Figure IV. 12. Diffractogramme de RX des matériaux de départ ( $\beta\text{-C}_2\text{S}$  et  $\beta\text{-C}_3\text{P}$ )

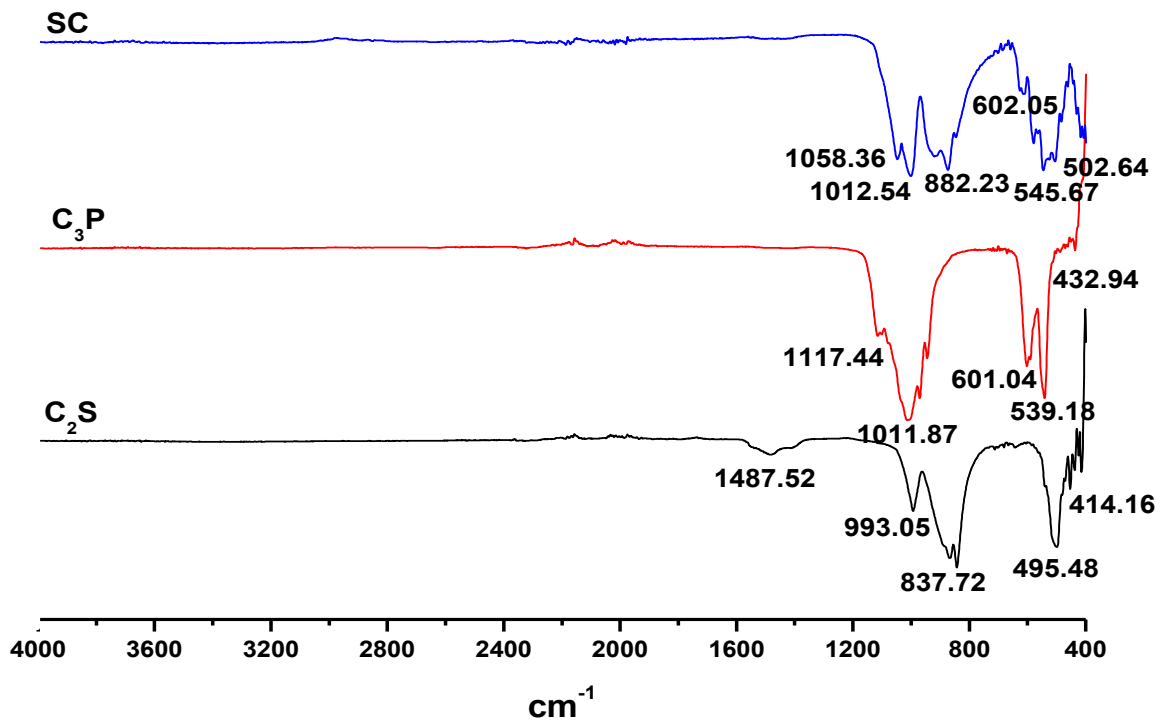
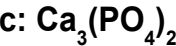
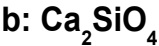


Figure IV. 13. Spectre de FT-IR des matériaux de départ ( $\beta$ -C<sub>2</sub>S,  $\beta$ -C<sub>3</sub>P) et la silicocarnotite (SC)

Le processus de réaction à l'état solide entre le phosphate tricalcique et le silicate bicalcique a été suivi par la diffraction de rayons X (DRX) (figure IV.14). Les spectres de diffraction de rayons X montrent que la silicocarnotite apparaît à 1200°C. Les mélanges de différents polymorphes de silicate bicalcique et de phosphate tricalcique apparaissent aussi en fonction de la température et disparaissent au fur et à mesure de l'augmentation de la température. Il est difficile d'assurer le suivi de la présence du polymorphe C<sub>2</sub>S dans les échantillons après 1200°C, en raison du chevauchement avec les pics de diffraction caractéristiques des autres phases, alors que le polymorphe C<sub>3</sub>P était clairement identifié dans l'échantillon jusqu'à 1400°C [148]. Enfin, les réflexions caractéristiques de la silicocarnotite ont été observées dans le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon traité à 1400°C et à 1450°C. Tous les pics de diffraction observés peuvent être affectés aux réflexions caractéristiques de Ca<sub>5</sub>SiO<sub>4</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> conformément à la fiche JCPDS n° 00-040-0393. La phase cristalline principale détectée et reconnue dans l'échantillon traité à 1400 et 1450°C était une silicocarnotite bien cristallisée. La phase obtenue à 1450°C a également été analysée par FT-IR (Figure IV.13). La silicocarnotite est identifiée par les bandes d'absorption extrême et intenses autour de 800-1100 cm<sup>-1</sup>. Les spectres de la silicocarnotite montrent une contribution

des groupements silicate et phosphate dans sa structure. L'interprétation de ces spectres n'est pas évidente compte tenu du recouvrement et de la combinaison de bandes correspondant aux groupes  $\text{SiO}_4$  et  $\text{PO}_4$  qui forment la structure principalement entre 500 et 700  $\text{cm}^{-1}$ .



x: JCPDS card No. 00-040-0393

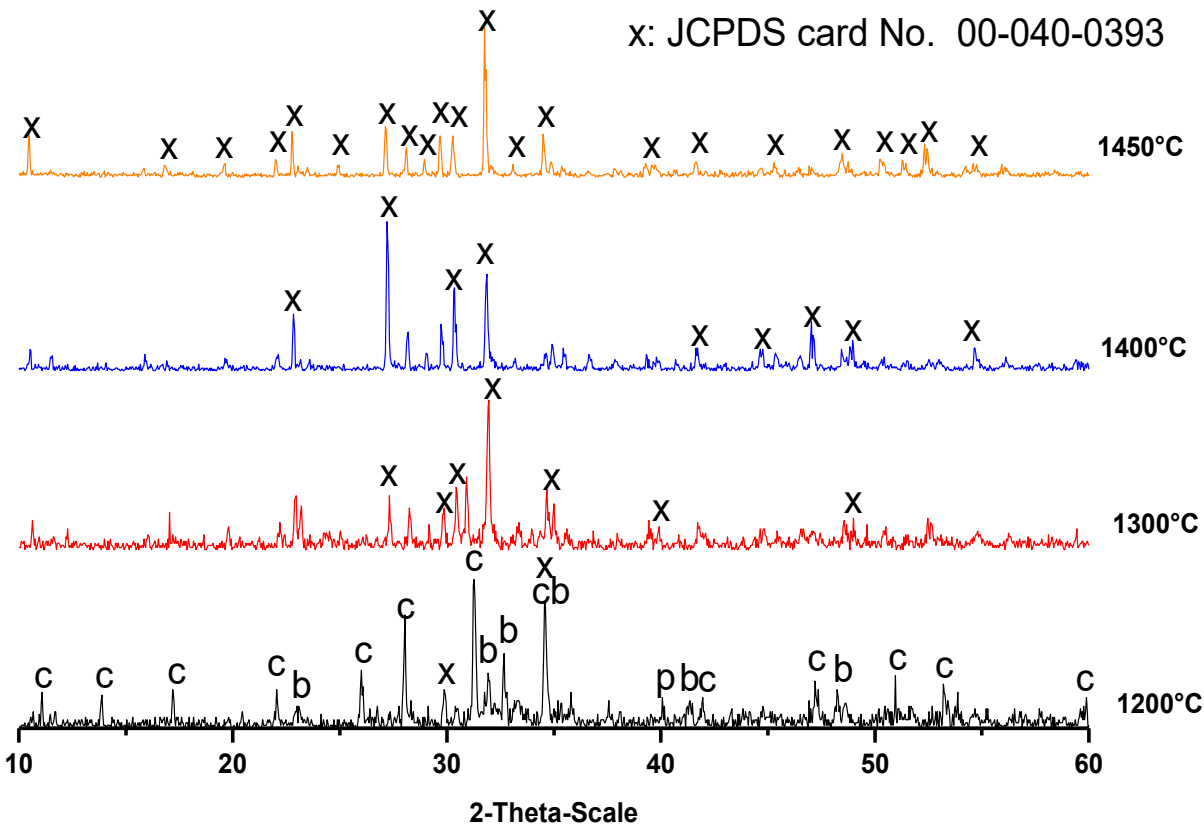


Figure IV. 14. Diffractogramme de DRX de la silicocarnotite synthétisée

La figure IV.15 illustre l'image de MEB de la surface de silicocarnotite synthétisée. Nous observons une dispersion des pores dans toute la surface des échantillons. La composition du matériau déterminée par analyse quantitative par EDS dans différentes zones de la surface de l'échantillon indique que la composition est très homogène sur toute la surface du matériau. Cette analyse montre aussi que la composition est proche de celle de la silicocarnotite déterminée par analyse chimique par spectrométrie à fluorescence X (FRX) ) et par diffraction de rayons X (DRX) [147].

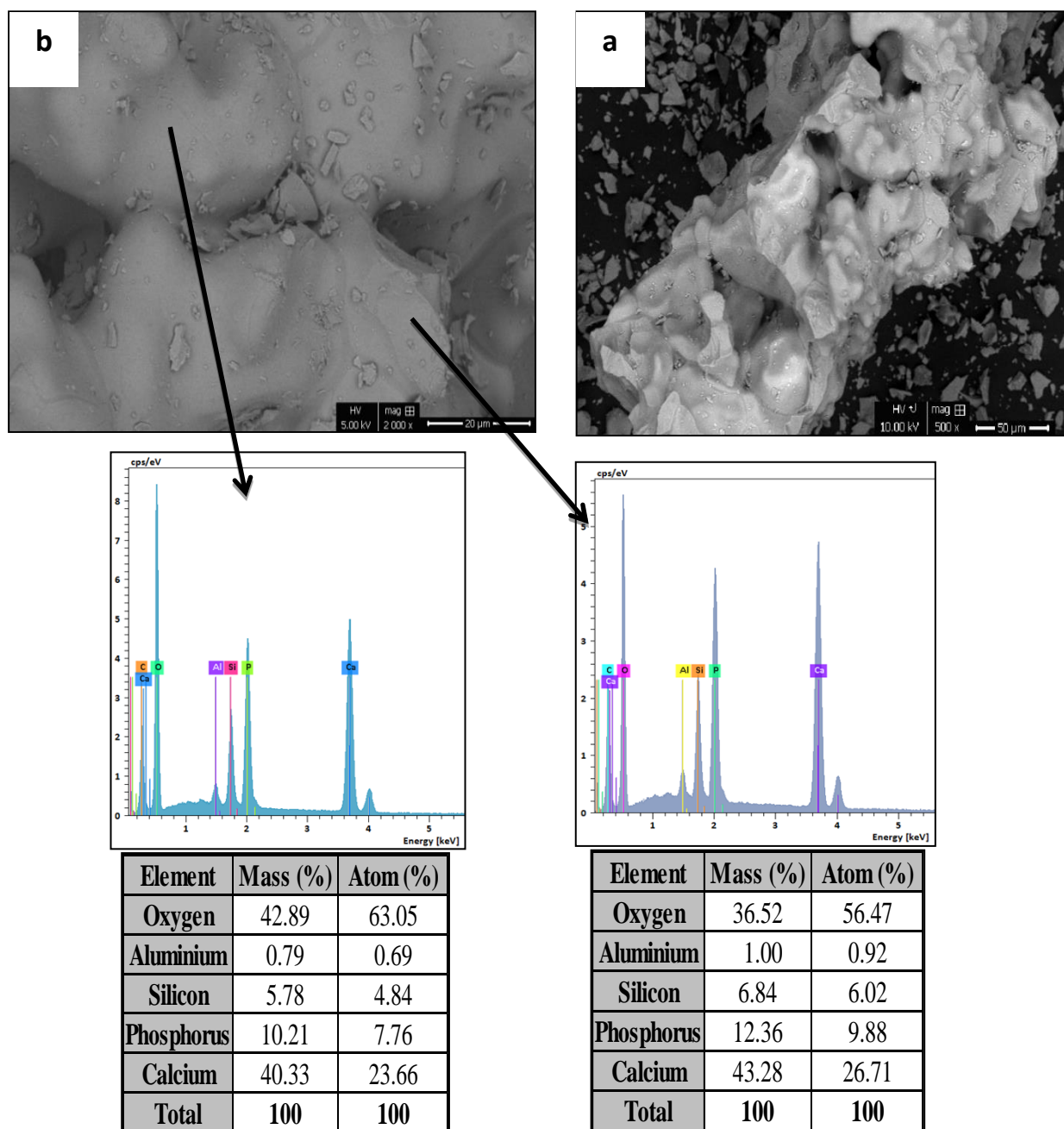


Figure IV. 15. Images de MEB et EDS de la silicocarnotite synthétisée ((a) \*500 and (b) \*2000)

### *IV.3. 2. 2. Evaluation biologique*

Pour l'évaluation biologique nous allons suivre la même procédure que les précédents tests. Cette procédure consiste à tremper la poudre de la silicocarnotite synthétisée dans la salive artificielle pendant différentes durées. Avant de retirer chaque échantillon de la solution (AS), le pH a été mesuré (voir tableau IV.5), puis les échantillons ont été séchés à l'air et caractérisés par DRX (Figure IV.16).

Après immersion, l'intensité des pics caractéristiques de la silicocarnotite diminue, cette diminution est accompagnée d'une augmentation de pH de la solution salivaire résultant d'une forte hydratation et d'une dissolution des échantillons qui favorise la formation des produits d'hydratation et de certaines phases intermédiaires. Nous notons également la formation des phases cristallines correspondantes au phosphate octa calcique (OCP =  $(Ca_8H_2(PO_4)_6(H_2O))$ ) et au Nagelschmidite ( $n = (2Ca_2SiO_4-Ca_3(PO_4)_2)$ ), alors que les pics caractéristiques de l'hydroxyapatite (HAp) et de Si-HAp apparaissent au bout de 4 heures et continuent de croître avec le temps de trempage.

Hench et al. ont proposé un mécanisme permettant d'expliquer la réponse bioactive de matériaux bioactifs à travers une série de réactions comprenant des échanges d'ions, une dissolution et une précipitation, lors de l'immersion du matériau dans le milieu biologique [146]. La dissolution se produit rapidement en raison d'échange d'ions rapide entre l'AS et le matériau qui favorise la formation de groupes silanols à l'interface matériaux-solution, accompagnée d'une augmentation du pH de la salive. Ces conditions induisent la dissolution de  $Si^{4+}$  et  $HPO_4^{2-}$  de la phase silicocarnotite, comme c'est illustré dans le diffractogramme de rayons X (Figure IV.16). La repolymérisation des groupes silanols entraînent la formation d'une couche riche en  $SiO_2$ . Nous notons également que l'augmentation du pH du milieu liquide biologique rompt les liaisons Si-O-Si et provoque la libération de calcium et de phosphate. À ce stade, il se forme davantage de liaisons Si-OH résultant de l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si causées par l'augmentation du pH, puis elles se polymérisent de nouveau, ce qui rend la surface pauvre en cations Ca. Par la suite  $Ca^{2+}$  et  $PO_4^{3-}$  migrent à la surface à travers la couche riche en  $SiO_2$  et les particules sphériques riches en Ca -  $P_2O_5$  se précipitent après de brefs temps de trempage. La présence de phase riche en  $SiO_2$  induit la croissance et la nucléation de l'apatite. Enfin, lors de la dernière étape de ce processus, se produit la cristallisation de CaO- $P_2O_5$  amorphe. Cette cristallisation est due à l'incorporation d' $OH^-$  ou de  $CO_3^{2-}$  à partir de la solution. Par conséquent, la surface du matériau est recouverte de

précipités de phase carbohydroxyapatite et Ca-Si-P-O-H, comme c'est identifié dans le diffractogramme de RX de la Figure IV.16.

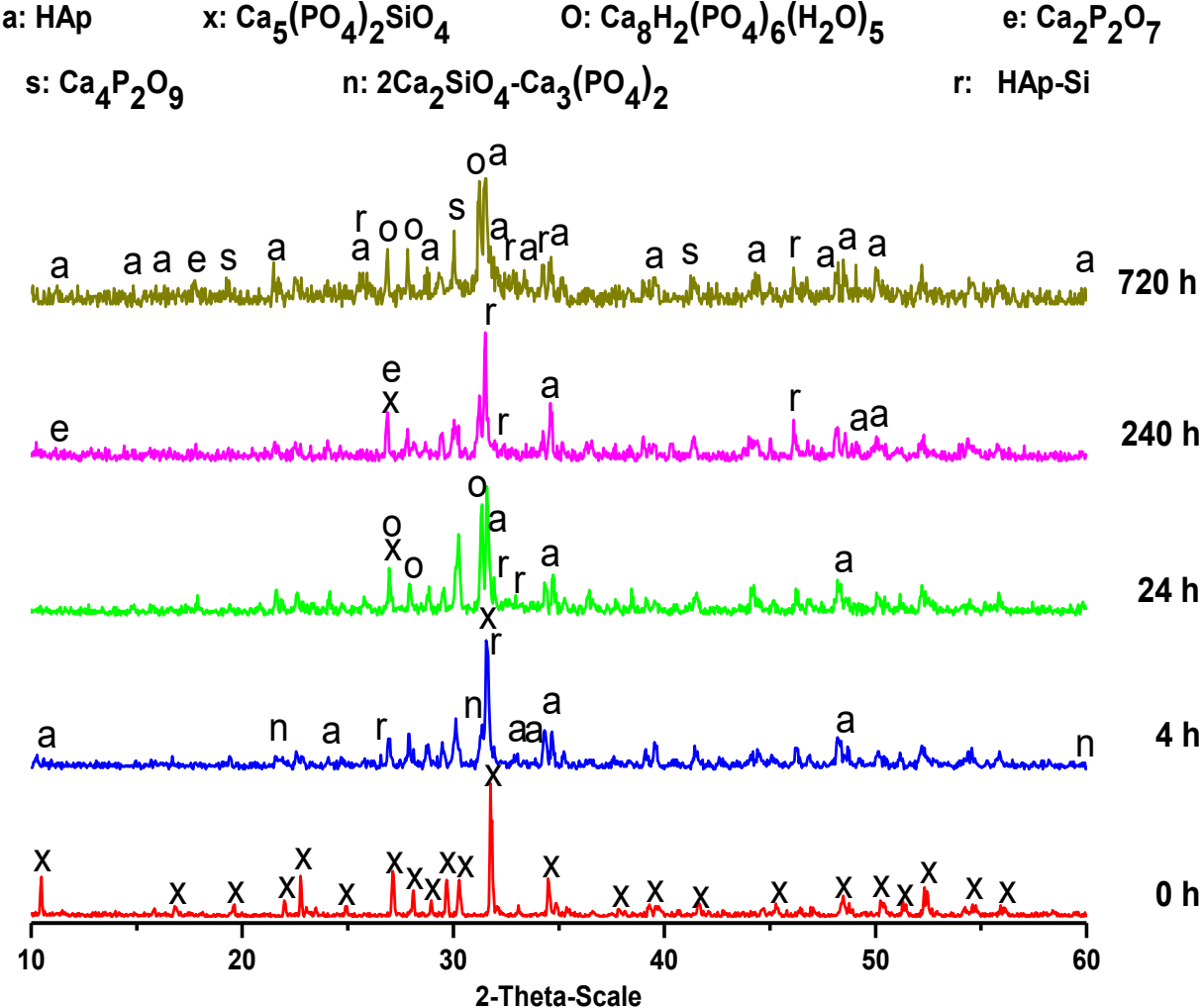


Figure IV. 16. Diffractogramme de RX de la silicocarnotite avant et après immersion dans la salive artificielle.



La figure IV.17 montre les images de MEB de la surface de la silicocarnotite après différents temps de trempage dans la salive artificielle (AS). Après une journée d'immersion dans l'AS, on peut observer de nouveaux agglomérats sphériques précipités sur des régions limitées de la surface de l'échantillon. Ces agglomérats se développent après 10 jours de trempage. Après un mois d'immersion en AS, on a observé une croissance très importante des précipités ainsi que la formation d'agglomérats. Au cours du processus de dissolution et de précipitation, la taille et le nombre des agglomérats ont augmenté, par conséquent la couche des agglomérats précipités est devenue plus dense et uniforme et couvrant toute la surface du matériau. L'analyse typique par EDS (Figure IV.17) des échantillons après immersion, principalement après 30 jours, a montré un mélange de phases de composition proche de la silicocarnotite et de l'hydroxyapatite silicatée.

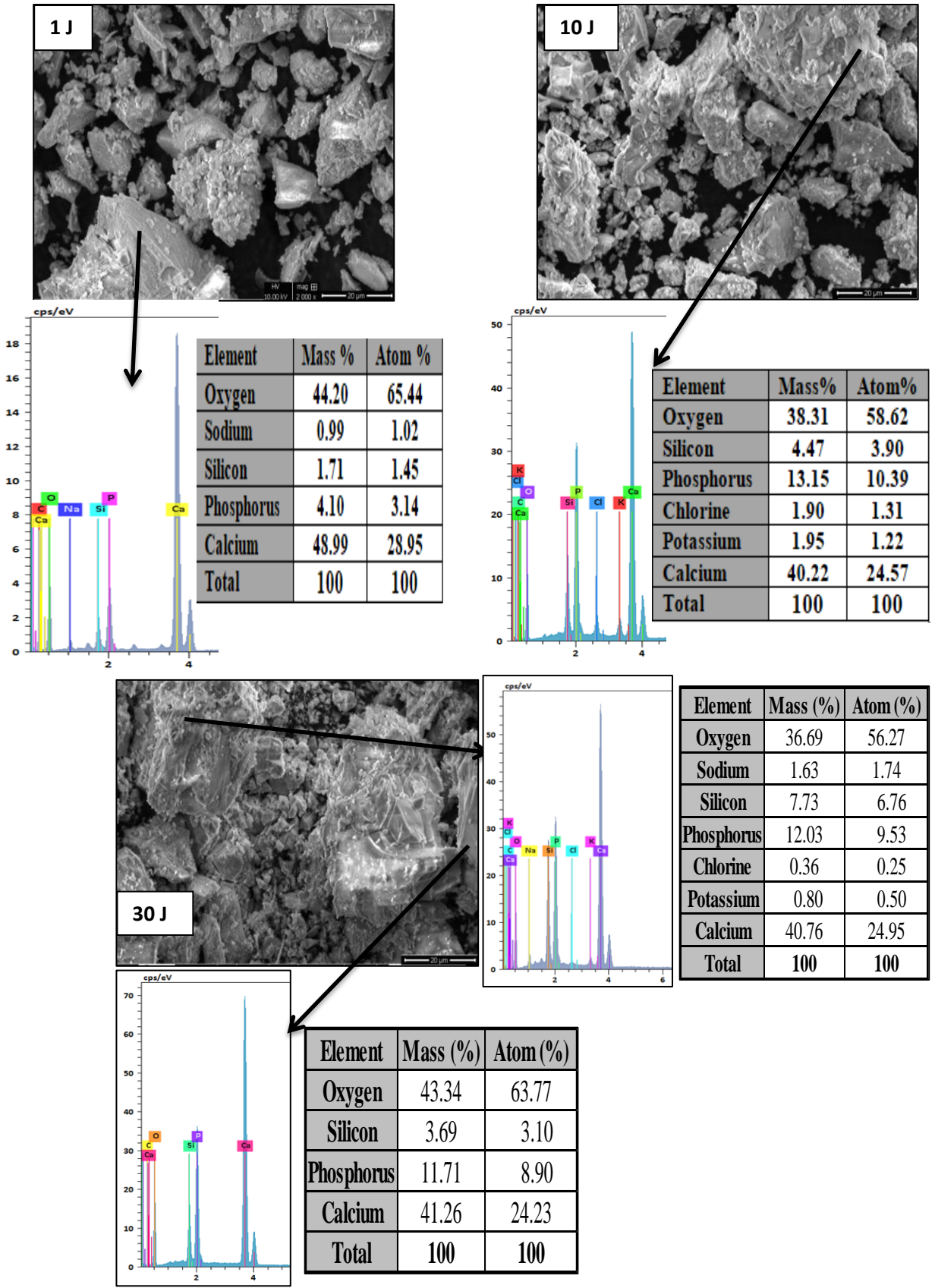


Figure IV. 17. Image de MEB et EDS de la silicocarnotite après immersion dans la salive.

En résumé la silicocarnotite monophasique a été synthétisée par réaction à l'état solide à partir d'un mélange de  $\beta$ -phosphate tricalcique (65%) et de  $\beta$ -silicate bicalcique à base de coquilles de moules (35%). Ces produits de départ ont été traités à 1450°C pour obtenir une silicocarnotite monophasique. Les résultats de ce travail ont prouvé que la phase cristalline principale silicocarnotite avait été détectée et reconnue dans l'échantillon chauffé à 1400 et 1450°C. En effet, les deux températures conduisaient à une silicocarnotite bien cristallisée. Le test de bioactivité, en milieu de salive artificielle, provoque la formation d'une couche réactionnelle à la surface des matériaux après 4 heures de trempage. Cette couche est formée d'agglomérats d'une phase amorphe silice-phosphate qui contient des précipités nanométriques de phase apatitique. L'analyse et la caractérisation des précipités à la surface du matériau ont confirmé expérimentalement la bioactivité in vitro de la silicocarnotite monophasique.

Les résultats de cette étude prouvent la possibilité de synthétiser l'hydroxyapatite en immergeant la poudre de  $C_2S$  élaborée à partir d'un mélange de coquilles et de verre dans un milieu biologique. Afin d'améliorer la performance de cette phase ( $C_2S$ ), nous avons ajouté de petites quantités de  $C_3P$  et de  $ZnO$  à la poudre de  $C_2S$  pour obtenir un ciment d'excellente bioactivité, de bonne résistance mécanique et d'une radio-opacité significative, ce qui ouvre une nouvelle tendance d'utilisation de ce matériau comme biomatériau dans la dentisterie et l'orthopédie. Les résultats montrent aussi la faisabilité de combiner  $C_2S$  et  $C_3P$  pour la synthèse de la silicocarnotite selon le diagramme du système  $Ca_3(PO_4)_2-Ca_2SiO_4$ . Cette phase présente une bioactivité supérieur à celle de  $C_2S$  et de  $C_2S-C_3P$ .

## Conclusion Générale

L'objectif principal de cette thèse est l'étude des propriétés liantes des silicates et phosphates de calcium. Les résultats obtenus montrent ; la possibilité de l'utilisation des coquilles des moules et la poudre de verre comme matériaux de départ pour la synthèse d'un clinker bélitique à l'état solide par activation thermique à 1050°C. Les résultats montrent aussi que le clinker élaboré est chimiquement et structurellement correspondant au composé  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , avec une bonne résistance mécanique. La présence des activateurs ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et l'eau de lavage de verre WG) modifient les caractéristiques liantes du matériau ce qui influence les propriétés mécaniques du matériau.

D'autre part, une application importante a été testée pour valoriser les déchets de la mine de charbon de Jerada. Les travaux réalisés ont prouvé que ce déchet minier peut être utilisé, comme principale matière première pour synthétiser une brique écologique. Les résultats ont montré que cette brique présente des propriétés mécaniques et thermiques importantes. Cela peut contribuer positivement au développement durable des ressources minérales et aussi à la diminution et la minimisation de l'impact environnemental des déchets des mines de charbon.

Par ailleurs L'hydroxyapatite (HAp) ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) est un matériau de composition chimique et structure cristalline similaires à celles de l'os et des dents humains. Vu l'importance de cette phase, beaucoup de recherches visent à synthétiser cette phase par différentes méthodes. Dans le même sens notre étude prouve la possibilité de synthétiser l'hydroxyapatite en immergeant de la poudre de  $\text{C}_2\text{S}$  élaborée à partir d'un mélange de coquilles et de verre dans un milieu biologique. Afin d'améliorer la performance de cette phase ( $\text{C}_2\text{S}$ ) nous avons ajouté de petites quantités de  $\text{C}_3\text{P}$  et de  $\text{ZnO}$  à la poudre de  $\text{C}_2\text{S}$  pour obtenir un ciment d'excellente bioactivité, de bonne résistance mécanique et d'une radio-opacité significative, ce qui ouvre une nouvelle tendance d'utilisation de ce matériau comme biomatériau dans la dentisterie et l'orthopédie. Les résultats montrent aussi la faisabilité de combiner le silicate de calcium  $\text{C}_2\text{S}$  et le phosphate de calcium  $\text{C}_3\text{P}$  pour la synthèse de la silicocarnotite selon le diagramme du système  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . Cette phase présente une bioactivité supérieure à celle de la phase obtenue à partir de  $\text{C}_2\text{S}$  seule.

Les résultats expérimentaux sont encourageants et ouvrent des perspectives pour une éventuelle amélioration et continuation de notre travail, nous devrions travailler sur trois axes distincts :

- ✓ L'activation alcaline :
  - Approfondir les tests sur le matériau activé surtout au niveau des propriétés mécaniques tout en utilisant des éprouvettes conformes à la norme ASTM.
  - Elargir l'étude pour d'autres activateurs.
- ✓ Synthèse d'hydroxyapatite et bioactivité :
  - Améliorer le mode opératoire pour des essais biologiques sur des poudres synthétisés.
  - Comprendre mieux le mécanisme réactionnel entre le matériau et le milieu biologique et essayer de faire des tests in vivo.

## Références

- [1] Mazouzi W. Kacimi L. Fabrication d'un ciment bélitique réactif par un procédé hydrothermal en utilisant une vase de barrage hydraulique. INVACO2: Séminaire International, INNOVATION & VALORISATION EN GENIE CIVIL & MATERIAUX DE CONSTRUCTION Rabat - Maroc 2011.
- [2] Ciuca S. AI, Molagic C. Biomatériaux – Bucuresti. Printech Editura 2001.
- [3] Hench LL. The challenge of orthopaedic materials,. Current Orthopaedics 2000;14:7-15.
- [4] CHETIBI L. Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO<sub>2</sub>/Ti: Thèse de doctorat, UNIVERSITE CONSTANTINE 1; Janvier 2014.
- [5] Gmira A. Etude structurale et thermodynamique d'hydrates modèle du ciment: Thèse de doctorat, Université d'Orléans; 2003.
- [6] European Cement Industry:Cembureau (Organisation of the Cement Industry in Europe). <http://www.cembureau.be>.
- [7] Noirfontaine M-ND. Etude structurale et cristallographie des composés du ciment anhydre: Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique X; 2000.
- [8] CHHAIBA S. Valorisation des schistes bitumineux de Timahdit et de la gangue de charbon de Jerada dans l'élaboration d'un clinker Portland à basse consommation énergétique: Thèse de doctorat, Faculté des Sciences Rabat - Université Mohamed V; 2019.
- [9] L. Xuanyong M. Morra, A. Carpi, L. Baoe Bioactive calcium silicate ceramics and coatings. Biomedicine & Pharmacotherapy 2008;62:526-9.
- [10] T. Nonami S. Tstaumi. Study of diopside ceramics for biomaterials. J Mater Sci Mater Med 1999;10:475-9.
- [11] Y.T. Xie X.B. Zheng, L.P. Huang, C.X. Ding. In vitro cytocompatibility of plasma-sprayed dicalcium silicate/zirconia composite coatings. Ceramics International 2013;39:4707-11.
- [12] S. Udagawa K.Urabe, M. Natsume, T. Yano. Refinement of the crystal structure of  $\gamma$ -Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Cement and Concrete Research 1980;10:139-44.
- [13] Mazouzi.W. Synthèse d'un nouveau ciment beletique fortement reactif a partir de melanges de dechets industriels et etude de ses proprietes hydrauliques: Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf; 2016.
- [14] Z.Gou J. Chang. Synthesis and in vitro bioactivity of dicalcium silicate powders. Journal of the European Ceramic Society 2004;24.
- [15] S.Jaiyen T. Naree, C.Ngamcharussrivichai. Comparative study of natural dolomitic rock and waste mixed seashells as heterogeneous catalysts for the methanolysis of palm oil to biodiesel. Renewable Energy 2015;74:433-40.
- [16] A. Bouregba and A.Diouri. Potential formation of hydroxyapatite in total blood and dicalcium silicate elaborated from shell and glass powders. Materials Letters 2016;183 405–7.
- [17] Jing Gao Xiang Wu, Shan Qin. The crystal chemistry and the compressibility of silicate-carbonate minerals: Spurrite, galuskinite and tilleyite. Geoscience Frontiers 2015;6:771-7.
- [18] F.Puertas and F.Triviño. Examinations by infra-red spectroscopy for the polymorphs of dicalgium silicate. CEMENT and CONCRETE RESEARCH 1985;15:127-33.

- [19] A.C. Emanuelson C.E. Solberg and S. Hansen. Crystal structure of cementitious compounds., *Zement- Kalk-Gips* 2001;54:234-41.
- [20] Damidot D, Sorrentino, D., Guinot, D. Factors influencing the nucleation and growth of the hydrates in cementitious systems: an experimental approach. Why does cement set? Second RILEM Workshop on Hydration and Setting, Dijon (France) 1997:161-97.
- [21] Jennings H. M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research* 2000;30:101-16.
- [22] Van Breugel K. Simulation of hydration and formation of structures in hardening cement-based materials. : Delft University of Technology 1991.
- [23] Taylor H.F.W. *Cement Chemistry*. 2 ème edition, Edition Thomas Telford, Londres 1997.
- [24] Gartner E.M. A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate. *Cement and Concrete Research* 1997;27:665-72.
- [25] MOUNANGA P. Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques: Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE NANTES FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES; 2003.
- [26] Lea F.M. *Lea's chemistry of cement and concrete*. Edité par PC Hewlett Londres : Wiley, John and Sons 1998:1092.
- [27] Morandau A. Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite: Thèse de doctorat, Université Paris-Est; 2013.
- [28] E. Gallucci and K. Scrivener. Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems. *Cement and Concrete Research* 2007;37:492-501.
- [29] T.C. Powers and T.L. Brownyard. Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. In *ACI Journal Proceedings* 1947; 43. ACI.
- [30] Nonat A. The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research* 2004;34:1521-8.
- [31] Richardson. I.G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research* 1999;29:1131-47.
- [32] Kjellsen K.O, Detwiler, R . Reaction kinetics of Portland cement mortars hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research* 1992;22:112-20.
- [33] Kjellsen K.O, Detwiler, R. Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research* 1991;21:179-89.
- [34] Regourd M. *L'hydratation du ciment Portland. Le béton hydraulique, connaissance et pratique*. Presses de l'ENPC 1982;193-222.
- [35] Sideris K.K. The stoichiometry in the paste hydration of C 3 S, alite and  $\beta$ -C<sub>2</sub>S cured at 5, 25 and 50°C. *Advances in Cement Research* 2000;12:113-20.
- [36] Jensen O. M, Freiesleben Hansen, P., Lachowski, E.E., Glasser, F.P. Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. *Cement and Concrete Research* 1999;29:1505-12.
- [37] Patel R.G, Killoh, D, Parrott, L.J, Gutteridge, W.A. Influence of curing at different relative humidities upon compounds reactions and porosity in Portland cement paste. *Materials and Structures* 1988;21:192-7.
- [38] Bentz D.P, Snyder, A., Stutzman, P. E. Hydration of Portland cement: the effect of curing conditions. 10 ème Congrès International sur la Chimie du Ciment, Göteborg (Suède) 1997;2:Disponible sur : <http://ciks.cbt.nist.gov/garboocz/10thicc/hydcure.html>.

- [39] Nonat A. Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate. *Materials and Structures* 1994;27:187-95.
- [40] Baroghel-Bouny V. Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyse, interprétations: ENPC : Paris; 1994.
- [41] Waller V. Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression: ENPC : Paris; 2000.
- [42] Yang M, Jennings, H.M. . Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste. *Advanced Cement Based Materials* 1995;2:70-8.
- [43] McCaffrey R. Climate change and the cement industry. *Global Cement and Lime Magazine. Environmental Special Issue* 2002.
- [44] J. Davidovits. Global warming impact on the cement and aggregates industries. *World Resource Review* 1994;6:263-78.
- [45] Chatterjee A.K. Future technological options: Part II. *Cement and Concrete Research* 1996;26:1227-37.
- [46] H. Harada T.T, S. Takahashi, S. Aoki. *JCP Proceedings of Cement and Concrete Research* 1993;47:326-31.
- [47] Provis J.L. Alkali-Activated Materials. State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AMM 2014.
- [48] Buchwald A, Kaps, C. and Hohmam, M. Alkali-activated binders and pozzolan cement binders- Complete binder reaction or two sides of the same story? the 11th International Conference on the Chemistry of cement. Durban, South Africa.2003. p. 1238-46.
- [49] Shi. C, Krivenko, P.V. and Roy, D.M. *Alkali-Activated Cements and Concrets*. Taylor & Francis, Abingdon, UK 2006.
- [50] Davidovits J. Geopolymers - Inorganic polymeric new materials. *J Therm Anal* 1991;37:1633-56.
- [51] Duxson P, Provis, J.L., Lukey, G.C., Separovic, F. and van Deventer, J.S.J. <sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. *Langmuir* 2005;21:3028-36.
- [52] Rahier H, Simons, W., van Mele, B. and Biesemans, M. Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses.3. Influence of the composition of the silicate solution on production, structure and properties. *J Mater Sc* 1997;32:2237-47.
- [53] Provis J.L, Lukey, G.C. and van Deventer, J.S.J. Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? - A reexamination of existing result. *Chem Mater* 2005;17:3075-85.
- [54] Provis J.L and van Deventer, J.S.J. *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Application*. Woodhead, Cambridge, UK 2009:50-71.
- [55] Duxson P, Fernández-Jiménez, A., Provis, J.L., Lukey, G.C., Palmo, A. and van Deventer, J.S.J. Geopolymer technology: The current state of the art. *J Acta mater Sc* 2007;42:2917-33.
- [56] Juenger M.C.G, Winnefeld, F., Provis, J.L. and Ideker, J. Advances in alternative cementitious binders. *Cem Concr Res* 2011;41:1232-43.
- [57] Zosin A.P, Priimak, T.I. and Avsaragov, K.B. Geopolymer materials based on magnesia-iron slags for normalization and storage of radioactive wastes. *Atomic Energy* 1998;85:510-4.
- [58] Komnitas K, Zaharaki, D. and Perdikatsis, V. Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. *J Mater Sc* 2007;42:3073-82.



- [59] Pacheco-Torgal F, Castro-Gomes, J. and Jalali, S. investigations about the effect of aggregates on strength and microstructure of geopolymeric mine waste mud binders. *Cem Concr Res* 2007;37:933-41.
- [60] Taylor M, Tam C. and Gielen D. Energy efficiency and CO<sub>2</sub> emissions from the global cement industry. International Energy Agency 2006.
- [61] Aleksandar Nikolov I.R, Henk Nugteren. Geopolymer materials based on natural zeolite. *Case Studies in Construction Materials* 2017;6:198–205.
- [62] Carolina Coelho Martuscelli J.C.d.S, Pablo Resende Oliveira, Túlio Hallak Panzera , Maria Teresa Paulino Aguilar, Carlos Thomas Garcia. Polymer-cementitious composites containing recycled rubber particles *Construction and Building Materials* 2018;170:446–54.
- [63] F.N.Okoye. Geopolymer binder: A veritable alternative to Portland cement. *Materials Today: Proceedings* 2017;4: 5599–604
- [64] Päärn Paiste M.L, Ivo Heinmaa, Signe Vahur, Kalle Kirsimäe. Alkali activated construction materials: Assessing the alternative use for oil shale processing solid wastes. *Construction and Building Materials* 2016;122:458-64.
- [65] Manuel Torres-Carrasco C.R.P, María del Mar Alonso, and Francisca Puertas. Alkali activated slag cements using waste glass as alternative activators. Rheological behaviour. *BOLETÍN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERÁMICA Y VIDRIO* 2015;54:45–57.
- [66] L. Zeghichi B.M, A. Merzougui. L'influence De L'activation Du Laitier Sur Le Comportement Mecanique Des Betons. *Lebanese Science Journal* 2007;8:105-13.
- [67] Shengyang Hu Y.W, Heyou Han Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production. *biomass and bioenergy* 2011;35:3627-35.
- [68] Jun Haslinda Shariffuddin M.I.J, Darrell Alec Patterson. Greener photocatalysts: Hydroxyapatite derived from waste mussel shells for the photocatalytic degradation of a model azo dye wastewater. *chemical engineering research and design* 2013;91 1693-704.
- [69] Currie J.A, Harrison, N.R., Wang, L., Jones, M.I., Brooks, M.S. A preliminary study of processing seafood shells for eutrophication control. *Asia-Pac. J Chem Eng Data* 2007;2:460-7.
- [70] Abeynaike A, Wang, L., Jones, M.I., Patterson, D.A. Pyrolysed powdered mussel shells for eutrophication control: effect of particle size and powder concentration on the mechanism and extent of phosphate removal. *Asia-Pac J Chem Eng* 2011;6:231-43.
- [71] D. Belkheiri A.Diouri, M. Taibi, O. Sassi, J. Aride, . *J Mater Environ Sci* 2015;6:1570-7.
- [72] Williams D.F. Tissue-biomaterial interactions. *Journal of Materials Science* 1987;22:3421-45.
- [73] Osborn J.F. Newesly H. Dynamic aspect of the implant bone interface. *Dental Implants* G Heinke Ed, Carl Hanser Verlag, Munich 1980;111:719-26.
- [74] X. Ranz. Développement et caractérisation de dépôts d'apatite obtenus par projection plasma sur prothèses orthopédiques: Thèse de l'I.N.P, Toulouse; 1996.
- [75] Hench L.L. Bioceramics: from concept to clinic. *J Am Ceram Soc* 1991;74:1487-510.
- [76] S.M. Best, A.E. Porter, E.S. Thian, J. Huang. Bioceramics: Past, present and for the future. *Journal of the European Ceramic Society* 2008;28:1319-27.
- [77] BORŞA R.N. Elaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux: Thèse de doctorat, Université de TOULOUSE; 2008.

- [78] L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen, T.K. Grenlee. Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials. *Journal of Biomedical Materials Research* 1971;5.
- [79] W. Cao, L.L.Hench. Bioactive materials. *Ceramics International* 1996;22:493-507.
- [80] C. Damia. Elaboration de poudres et de dépôts d'hydroxyapatite a haute et basse température pour applications biomédicales: Thèse de doctorat, Paul Sabatier-Toulouse III; 2005.
- [81] C. Zahraoui. Greffage de biomolécules sur un nouveau biomatériau à base d'hydroxyapatite – Application aux implants osseux, : Thèse de doctorat, U. P. S. Toulouse; 1999.
- [82] Zahi HJEZI. Biocéramiques phosphocalciques fonctionnalisées : étude de la silanisation de surface: Thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DE LIMOGES; Décembre 2008.
- [83] Sedel L. Janot C. Biomatériaux. Rapport INSERM 2005.
- [84] 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.
- [85] E. Zahidi. Etude du système phosphate de calcium -Amino, 2 éthyl phosphate de calcium, en milieu eau/éthanol: Thèse d'état INP, Toulouse; 1984.
- [86] Heughebaert J.C Montel G. Conversion of amorphous tricalcium phosphate into apatitic tricalcium phosphate. *Calcified Tissue International* 1982;34:103-8.
- [87] J. C. Elliot, P.E. Mackie, R. A. Young,. Monoclinic hydroxyapatite, Phosphorous: Chemistry, Biochemistry and technology. 6Th edition, Science 180 1973.
- [88] E.M. Carlisle. Silicon: A Possible Factor in Bone Calcification. *Science* 1970;167:279-80.
- [89] Schwarz K, Milne D.B. Growth-promoting Effects of Silicon in Rats. *Nature* 1972;239:333-4.
- [90] E.M Carlisle. Biochemical and morphological changes associated with long bone abnormalities in silicon deficiency. *J Nutr* 1980;110:1046-56.
- [91] Jugdaohsingh R, Tucker K.L, Qiao N, Cupples L.A, Kiel D.P, Powell J.J. Dietary Silicon Intake Is Positively Associated With Bone Mineral Density in Men and Premenopausal Women of the Framingham Offspring Cohort. *J Bone Miner Res* 2004;19:297-307.
- [92] Calomme M.R, Vanden Berghe D.A. Supplementation of calves with stabilized orthosilicic acid. Effect on the Si, Ca, Mg, and P concentrations in serum and the collagen concentration in skin and cartilage. *Biol Trace Elem Res* 1997;56:153-65.
- [93] Seaborn C.D, Nielsen F. Silicon deprivation decreases collagen formation in wounds and bone, and ornithine transaminase enzyme activity in liver. *Biol Trace Elem Res* 2002;89:251-61.
- [94] Hott M, De Pollal C, Modrowski D, Marie P.J. Short-term effects of organic silicon on trabecular bone in mature ovariectomized rats. *Calcif Tissue Int* 1993;53:174-9.
- [95] Arumugam M.Q, Ireland D.C, Brooks R.A, Rushton N, Bonfield W. The Effect Orthosilicic Acid on Collagen Type I, Alkaline Phosphatase and Osteocalcin mRNA Expression in Human Bone-Derived Osteoblasts In Vitro. *Key Eng Mater* 2006;309-11:121-4.
- [96] Reffitt D.M, Ogston N, Jugdaohsingh R, Cheung H.F.J, Evans B.A.J, Thompson R.P.H, et al. Orthosilicic acid stimulates collagen type 1 synthesis and osteoblastic differentiation in human osteoblast-like cells in vitro. *Bone* 2003;32:127-35.

- [97] Kim E.J, Bu S.Y, Sung M.K, Choi M.K. . Effects of silicon on osteoblast activity and bone mineralization of MC3T3-E1 cells. *Biol Trace Elem Res* 2013;152:105-12.
- [98] Tanizawa Y Suzuki T. Effects of silicate ions on the formation and transformation of calcium phosphates in neutral aqueous solutions. *J Chem Soc Faraday Trans* 1995;91:3499-503.
- [99] Damen J.J, Ten Cate J.M. Silica-induced precipitation of calcium phosphate in the presence of inhibitors of hydroxyapatite formation. *J Dent Res* 1992;71:453-7.
- [100] Gibson I.R Best S.M, Bonfield W. Chemical characterisation of silicon substituted hydroxyapatite. *Journal of Biomedical Materials Research* 1999;44:422-8.
- [101] Vallet-Regi M, Arcos D. Silicon substituted hydroxyapatites. A method to upgrade calcium phosphate based implants. *J Mater Chem* 2005;15:1509-16.
- [102] Arcos D, Rodriguez-Carvajal J, Vallet-Regí M. Silicon doped hydroxyapatites. *Structures and Phase Transitions* 2004:16-7.
- [103] Doreya Mohamed Ibrahim Amany A Mostafa, Sara Ibrahim Korowash. Chemical characterization of some substituted hydroxyapatites. *chemistry Central Journal* 2010;5:1.
- [104] Tang X.L. Xiao X.F, Liu R.F. Structural characterization of silicon substituted hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method. *Materials Letters* 2005;59:3841-6.
- [105] Ruys A.J. Silicon-doped hydroxyapatite. *Journal of Australasian Ceramic Society* 1993;29:79-80.
- [106] Arcos D, Rodriguez-Carvajal J, Vallet-Regi M. Silicon Incorporation in Hydroxylapatite Obtained by Controlled Crystallization. *Chem Mater* 2004;16:2300-8.
- [107] Gibson I.R Huang J, Best S.M., Bonfield W. Enhanced in vitro cell activity and surface apatite layer formation on novel silicon-substituted hydroxyapatites. *Bioceramics V12*, Nara, Japan 1999;12:191-4.
- [108] Fix W, Heymann H, Heinke R. Subsolidus Relations in the System  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ . *Journal of the American Ceramic Society* 1969;52:346-7.
- [109] Nurse R.W. Welch J.H, Gutt W. High Temperature Phase Equilibria in the System Dicalcium Silicate - Tricacium Phosphate. *Journal of Chemical Society* 1959;220:1077.
- [110] Steinke R.A. Sol-gel derived chemically bonded ceramics in the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ : The Pennsylvania State University 1989.
- [111] PALARD M. Synthèse et frittage d'hydroxyapatites phosphocalciques silicatées: Thèse de doctorat, UNIVERSITE DE LIMOGES; 2007.
- [112] HELFER Maxim. Etude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle: Thèse de doctorat, Université de Lorraine; 2012.
- [113] Gal J-Y, Fovet Y, Adib-Yadzi M. About a synthetic saliva for in vitro studies. *Talanta* 2001;53:1103-15.
- [114] Palard M, Combes J, Champion E, Foucaud S, Rattner A, Bernache-Assollant D . Effect of silicon content on the sintering and biological behaviour of  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$  ceramics. *Acta Biomater* 2009;5:1223-32.
- [115] Botelho C.M, Brooks R.A, Spence G, McFarlane I, Lopes M.A, Best S.M, et al. Differentiation of mononuclear precursors into osteoclasts on the surface of Si-substituted hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res Part A* 2006;78A:709-20.

- [116] Botelho C.M, Brooks R.A, Best S.M, Lopes M.A, Santos J.D, Rushton N, et al. Human osteoblast response to silicon-substituted hydroxyapatite. *J Biomed Mater Res A* 2006;79:723-30.
- [117] Patel N Best S.M, Bonfield W, Gibson I.R, Hing K.A, Damien E, et al. A comparative study on the in vivo behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules. *J Mater Sci Mater Med* 2002;13:1199-206.
- [118] Hing K.A, Revell P.A, Smith N, Buckland T. Effect of silicon level on rate, quality and progression of bone healing within silicate-substituted porous hydroxyapatite scaffolds. *Biomaterials* 2006;27:5014-26.
- [119] Hing K.A, Wilson L.F, Buckland T. Comparative performance of three ceramic bone graft substitutes. *Spine J Off J North Am Spine Soc* 2007;7:475-90.
- [120] Botelho C.M, Lopes M.A, Gibson I.R, Best S.M, Santos J.D. Structural analysis of Si-substituted hydroxyapatite: zeta potential and X-ray photoelectron spectroscopy. *J Mater Sci Mater Med* 2002;13:1123-7.
- [121] Balas F, Pérez-Pariente J, Vallet-Regí M. . In vitro bioactivity of silicon-substituted hydroxyapatites. *J Biomed Mater Res A* 2003;66A:364-75.
- [122] Nakata K, Kubo T, Numako C, Onoki T, Nakahira A. Synthesis and Characterization of Silicon-Doped Hydroxyapatite. *Mater Trans* 2009;50:1046-9.
- [123] Hayakawa S, Kanaya T, Tsuru K, Shirosaki Y, Osaka A, Fujii E, et al. Heterogeneous structure and in vitro degradation behavior of wet-chemically derived nanocrystalline silicon-containing hydroxyapatite particles. *Acta Biomater* 2013;9.
- [124] Guth K Buckland T, Hing K.A. Silicon Dissolution from Microporous Silicon Substituted Hydroxyapatite and its Effect on Osteoblast Behaviour. *Key Eng Mater* 2006.
- [125] Porter A.E, Patel N, Skepper J.N, Best S.M, Bonfield W. Effect of sintered silicate-substituted hydroxyapatite on remodelling processes at the bone. *Biomaterials* 2004;25:3303-14.
- [126] Porter A.E Botelho C, Lopes M.A, Santos J.D, Best S.M, Bonfield W. Ultrastructural comparison of dissolution and apatite precipitation on hydroxyapatite and silicon-substituted hydroxyapatite in vitro and in vivo. *J Biomed Mater Res Part A* 2004;69A:670-9.
- [127] Gibson I.R, Best S, Bonfield W. Effect of silicon substitution on the sintering and microstructure of hydroxyapatite. *J Am Ceram Soc* 2002;85:2771-7.
- [128] EZ-ZAKI Hassan. Valorisation de sous produits marins dans l'élaboration de mortiers composites a base de sediments et poudres de coquillage: Thèse de doctorat Université Mohamed V; 2016.
- [129] A. Bouregba, A. Diouri, F. Amor, H. Ez-zaki and O. Sassi. Valorization of glass and shell powders in the synthesis of Belitic clinker. *CMSS-2017. Rabat -Morocco: MTEC Web of Conferences*; 2018. p. 01021.
- [130] Bouregba A, Ez-zaki, H., Diouri, A., et al. Dicalcium silicate hydration behavior in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and water glass. *Asian J Civ Eng* 2019;20:857-567.
- [131] Sánchez-Herrero Maria Jose AF-Je Angel Palomon.  $\text{C}_3\text{S}$  and  $\text{C}_2\text{S}$  hydration in the presence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . *J Am Ceram Soc* 2017:1-11.
- [132] Nonat A. The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research* 34 (2004) 2004;34:1521-8.
- [133] I. J. Hydration of the cement paste with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  addition. *Ceram Silik* 2001;45:16-23.

- [134] L. Wang, S.H. Zhou, E. Chen, S.W. Tang. Hydration, mechanical property and C-S-H structure of early-strength low-heat cement-based materials. *Materials Letters* 2018;217 151–4.
- [135] H. Ez-zaki, A.Diouri, A. Bouregba, F. Amor, S. Chhaiba, O. Sassi and Y. El Rhaffari. Ecofriendly bricks elaborated from coal waste of Moroccan Jerrada Mining. CMSS-2017. Rabat-Morocco: MATEC WEB of Conferences; 2018. p. 01043.
- [136] M. H. Rahman M.T. Issam, I.T. Minhaj, M.A.K. Azad, M.M. Hasan, A.A.M.R. Haque. *Procedia Engineering* 2015;105.
- [137] S. Santhosh, Balasivanandha P. Thermal stability of nano hydroxyapatite synthesized from sea shells through wet chemical synthesis. *Materials Letters* 2013;97:121-4.
- [138] S. Daglilar, M.E Erkan. A study on bioceramic reinforced bone cements. *Materials Letters* 2007;61:1456-9.
- [139] M.Valletregi. Calcium phosphates as substitution of bone tissues. *Prog Solid State Chem* 2004;32:1-31.
- [140] Dorozhkin S. Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomedical engineering biology and medicine. *Materials* 2009;2:1975-2045.
- [141] L.N.Niu KJ, T.D.Wang, W.Zhang,J.Camilleri, B.E.Bergeron, H.L.Feng, J.Mao, J.H.Chen, D.H. Pashley, F.R. Tay. A review of the bioactivity of hydraulic calcium silicate cements. *journal of dentistry* 2015;42:517-33.
- [142] A. Bouregba, H.Ez-zaki, A. Diouri, O. Sassi.  $\beta$ -Dicalcium Silicate Cement Modified with  $\beta$ -Tricalcium Phosphate: In Vitro Bioactivity and Mechanical Strength. *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering* 2018;35:9.
- [143] I.M. Martínez , L. Meseguer-Olmo, A. Bernabeu-Esclapez, P.A. Velásquez, P.N. De Aza. In vitro behavior of  $\alpha$ -tricalcium phosphate doped with dicalcium silicate in the system  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . *materials characterization* 2012;63:47-55.
- [144] M. A. H. Duarte, G.D.O. El Kadre, R. R. Vivan, J. M. G. Tanomaru, M. T. Filho and I. G. de Moraes. Radiopacity of Portland Cement Associated With Different Radiopacifying Agents. *Journal of Endodontics* 2009;35.
- [145] Deliormanli. A.M. Investigation of in vitro mineralization of silicate-based 45S5 and 13-93 bioactive glasses in artificial saliva for dental applications. *Ceramics International* 2017;43:3531-9.
- [146] Hench L.L. Bioceramics. *J Am Ceram Soc* 1998;81:1705–28.
- [147] Adil Bouregba and Abdeljebbar Diouri. Silicocarnotite synthesis and bioactivity in artificial saliva medium. *Journal of Biomimetics, Biomaterials and Biomedical Engineering* 2018;38:38-46.
- [148] Serena S, Sainz M.A, Caballero A. Single-phase silicocarnotite synthesis in the subsystem  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ . *Ceramics International* 2014;40:8245-52.
- [149] Serena S, Caballero A, de Aza P.N, Sainz M.A. New evaluation of the in vitro response of silicocarnotite monophasic material. *Ceramics International* 2015;41:9411-9.