



**HAL**  
open science

# RECHERCHE DE FACTEURS LIMITANT LA SYNTHÈSE DE BIOCÉRAMIQUES À PROPRIÉTÉS CONTROLÉES

Alain Marcati, Luisa Martins, Gholamreza Djelveh, J.-M. Nedelec

► **To cite this version:**

Alain Marcati, Luisa Martins, Gholamreza Djelveh, J.-M. Nedelec. RECHERCHE DE FACTEURS LIMITANT LA SYNTHÈSE DE BIOCÉRAMIQUES À PROPRIÉTÉS CONTROLÉES. CoFrROCA 2012, Jun 2012, Bacau, Roumanie, Roumanie. <hal-04603929>

**HAL Id: hal-04603929**

**<https://hal.science/hal-04603929v1>**

Submitted on 6 Jun 2024

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

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



HAL Authorization

# RECHERCHE DE FACTEURS LIMITANT LA SYNTHÈSE DE BIOCÉRAMIQUES À PROPRIÉTÉS CONTROLÉES

*Luisa MARTINS GARCIA<sup>1</sup>, Alain MARCATI<sup>2</sup>, Gholamreza DJELVEH<sup>3</sup>, Jean-Marie NEDELEC<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Clermont Université, ENSCCF ; Institut Pascal, CNRS, UMR 6602 ; F-63177 Aubière ; luiza.martins-garcia@ensccf.fr

<sup>2</sup>Clermont Université, ENSCCF ; Institut Pascal, CNRS, UMR 6602 ; F-63177 Aubière ; alain.marcati@ensccf.fr

<sup>3</sup>Clermont Université, ENSCCF ; Institut Pascal, CNRS, UMR 6602 ; F-63177 Aubière ; gholamreza.djelveh@ensccf.fr

<sup>4</sup>Clermont Université, ENSCCF ; ICCF, CNRS, UMR 6296 ; F-63177 Aubière ; j-marie.nedelec@ensccf.fr

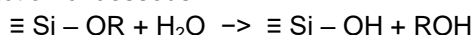
Mots-clés : sol-gel, dispersion gaz-liquide, biocéramiques, porosité contrôlée.

## Objectifs :

Depuis une quinzaine d'années, l'ingénierie tissulaire osseuse se pose comme une alternative de choix pour le développement de substitut osseux [1]. Elle s'appuie sur des supports inorganiques ayant une structure poreuse similaire à celle de l'os. Bien que ces supports présentent des résultats biologiques intéressants [2], il est encore aujourd'hui difficile de les produire de façon reproductible et avec une maîtrise de la porosité. L'objectif de ces travaux est de comprendre les facteurs limitant la dispersion du gaz pour obtenir des biocéramiques à porosité contrôlée et de façon reproductible. En effet les biocéramiques doivent avoir des pores interconnectés avec un diamètre de pore proche de 200 microns afin de permettre la prolifération cellulaire.

## Matériels et méthodes :

Ces biocéramiques sont synthétisées par méthode sol-gel avec dispersion de gaz pendant la phase de transition sol-gel. Le sol est préparé à partir de tétraéthylorthosilicate (TEOS) hydrolysé avec de l'eau distillée en présence d'acide chlorhydrique (HCl) 2M avec les ratios molaires (eau-TEOS-HCl) suivants 12 : 1 : 0,07. L'hydrolyse conduit à la formation de groupement silanol et d'éthanol d'après la réaction ci-dessous :



La cinétique de cette réaction est étudiée par spectroscopie infrarouge.

Après ajout de tensioactif (Teepol 610S) et d'un catalyseur (acide fluorhydrique 5% volume), l'incorporation de gaz dans le sol est effectuée par agitation vigoureuse jusqu'à gélification. Le système d'agitation est composé d'un moteur tournant à 1500 tours/min et d'un mobile constitué d'éléments à pales droites qui possède un bon pouvoir distributif et dispersif [3]. La mousse est recueillie dans un moule en téflon avant son point de gélification. Le gel poreux obtenu subit alors différents traitements thermiques pour le vieillissement (3 jours, 60°C), le séchage (2 jours, 130°C) et la consolidation de la structure (700°C, 1 jour).

Les bioverres obtenus sont ensuite caractérisés en termes de masse volumique par pesée et mesure de volume, de distribution de taille de pores par microscopie optique et électronique à balayage.

## Résultats et discussions :

En suivant le protocole expérimental, plusieurs synthèses ont conduit aux constatations suivantes : une difficulté à détecter le point de gélification, un temps de gélification variable, une structure de mousse non homogène. Le pouvoir moussant des différents composés a donc été testé en ajoutant le tensioactif dès le début de la synthèse. La solution eau-HCl présente une mousse relativement stable mais dès l'ajout de TEOS en solution, aucune mousse n'est obtenue. Le TEOS présente donc un pouvoir anti-moussant important. Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, l'hydrolyse de TEOS conduit à la formation d'éthanol. Or, une série d'expériences réalisée sur des mélanges eau-éthanol a montré la forte activité anti-moussante de ce composé. En conclusion, il semble qu'il faut d'une part s'assurer que l'hydrolyse du TEOS est complétée et d'autre part envisager l'élimination de l'éthanol avant de procéder à l'introduction du gaz. Ainsi une série d'expérience a permis de fixer le temps d'hydrolyse du TEOS à 15 min. Le suivi cinétique par infrarouge de l'hydrolyse du TEOS a montré que l'hydrolyse

du TEOS est totale : les bandes d'absorption à  $1047\text{ cm}^{-1}$  et  $880\text{ cm}^{-1}$  de l'éthanol sont bien présentes et la bande d'absorption Si-O-C du TEOS, localisée à  $965\text{ cm}^{-1}$  a presque disparu.

La stœchiométrie de la réaction conduit à une formation de 30% massique d'éthanol. Or, en faisant mousser des solutions eau-éthanol de composition massique variable, des mousses stables ne sont obtenues qu'en dessous de 10% en masse. L'évaporation sous vide de l'éthanol est alors envisagée. Elle est conduite à température ambiante à l'aide d'une trompe à eau (15-20 mbar), 10 mL d'eau distillée sont ajoutés afin de ne pas gélifier la solution pendant l'évaporation. Avant et après évaporation, la quantité d'éthanol est dosée par chromatographie liquide haute pression.

Tableau 1. Effet de l'élimination de l'éthanol sur les propriétés des mousses de silice

Temps d'évaporation	Ethanol restant	$\text{Vol}_{\text{mousse}}/\text{Vol}_{\text{initial}}$	Taille moyenne des pores	Masse volumique
Sans évaporation	30% mq.	3,6	150 $\mu\text{m}$	0,24 $\text{g}/\text{cm}^3$
20 minutes	6% mq.	8,5	250 $\mu\text{m}$	0,11 $\text{g}/\text{cm}^3$

Le tableau 1 montre l'évolution des résultats obtenus sur les mousses sans évaporation et avec une évaporation de 20 minutes. Le premier effet de l'élimination de l'éthanol est la réduction du temps de gélification à quantité de catalyseur constante. Le gel est obtenu au bout de 25 minutes sans évaporation et au bout de 4 minutes après 20 minutes d'évaporation. Au bout de 20 minutes d'évaporation la proportion d'éthanol restant n'est plus que de 6% massique. Ceci a un impact direct sur l'incorporation d'air dans le gel obtenu puisque le rapport volume initial de sol sur volume final de gel a doublé. Les mousses avec évaporation sont donc plus aérées comme en témoigne la masse volumique des biocéramiques obtenues après traitement thermique. L'éthanol a également un impact sur l'homogénéité de la structure. Les mousses obtenues sans élimination l'éthanol présentent à la fois des pores de faible diamètre (<100 microns) et de grand diamètre (>500 microns) alors que la répartition des pores est plus homogène après évaporation pour un diamètre moyen environ de 250 microns (Figure1). L'inter-connectivité des pores semble également accrue.

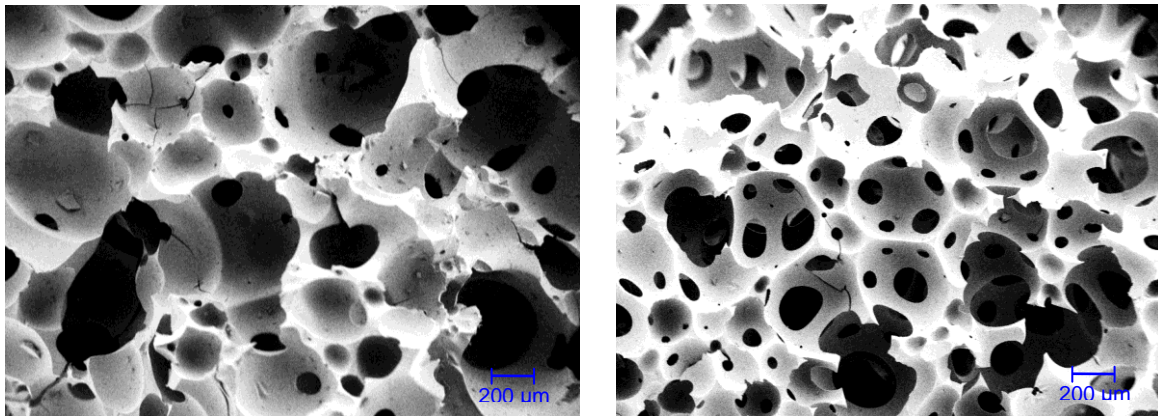


Figure 1. Photos de mousses de silice au microscope électronique à balayage : à gauche, sans évaporation ; à droite, avec 20 minutes d'évaporation

#### Conclusions :

Cette étude montre les étapes permettant d'obtenir des biocéramiques de façon contrôlée. Cela nécessite un meilleur contrôle de la préparation du sol puis une élimination de l'éthanol formé. Ce dernier nuit à l'obtention de mousses stables et perturbe la dispersion de gaz. Les biocéramiques ainsi obtenues présentent une distribution de pores plus homogène et une inter-connectivité accrue. Dans la suite de ce travail nous envisageons de réaliser des expériences en présence des agents épaississants pour accroître le contrôle de la porosité et pour stabiliser les mousses. Le passage en continu permettra également la maîtrise de la quantité d'air incorporé.

#### Références

1. Hench L.L., *Journal of the American Ceramic Society*, **1991**, 74 (7) 1487-1510.
2. Chen, Q.Z., Thouas, G.A., *Acta Biomaterialia*, **2011**, 7(10), 3616-3626.
3. Souidi, K., Mardaru, A., Roudet, M., Marcati, A., Della Valle, D., Djelveh, G., *Chemical Engineering Science*, acceptée le 1er Mars 2012