

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

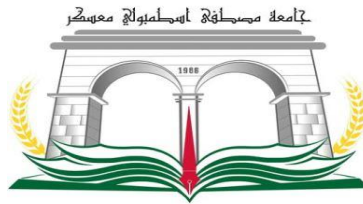
République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche Scientifique

جامعة مصطفى اسطمبولي معسكر

Université Mustapha STAMBOULI de Mascara



Faculté des Sciences et de la Technologie

Domaine : Sciences et Technologie

Département de Génie Mécanique

Filière : Génie Mécanique

THESE DE DOCTORAT EN VUE D'OBTENTION D'UN DIPLOME DE DOCTORAT
LMD EN GENIE MECANIQUE

THEME

**Biocomposites: propriétés mécaniques, structurelles et
thermiques**

Présentée par :

- Mr : YEROU Amine

Soutenue le ../.. /2026Devant le jury composé de :

Mr. Merdji Ali	Professeur	U. Mascara	Président
Mr. Bachir Bouiadjra Bel Abbes	Professeur	U.Sidi Bel abbes	Directeur de thèse
Mr. Bouziane Mohamed Mokhtar	Professeur	U. Saida	Co-Directeur de thèse
Mr. Ould Chikh El Bahri	Professeur	U. Mascara	Examineur
Mr. Sahli Abderrahmane	Professeur	U Sidi Bel Abbés	Examineur
Mme. Houari Hakima	MCA	U. Oran 1	Examineur

Année universitaire : 2025 / 2026

Dédicaces

E dédie ce modeste travail à mes chers parents Qui sont la joie de ma vie et qui me procurent tant de soutien, d'amour et d'affection, ma moindre réussite est le fruit de leur sacrifice, dévouement et persévérance, je leurs dédie ce Travail en signe d'une sincère reconnaissance et d'une gratitude éternelle. A mes chères sœurs et à mes frères et à tous les membres de ma famille Qui ont toujours été affectueux et serviables en témoignage de mon amour, je vous souhaite la bonne santé. À tous mes fidèles amis pour leur aide et leur encouragement. À tous ceux qui ont contribué à ma formation Que ce travail soit l'expression de ma vive gratitude et de mon profond attachement.

Remerciement

Tout d'abord, j'adresse mes vifs remerciements à Allah, tout puissant, de m'avoir donné force et sante pour réaliser ce travail.

Je suis très à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Professeur Bachir Buiadjra Bel abbes de l'université de sidi bel abbes, et Professeur Bouziane Mohamed Mokhtar de l'université de Saida, pour leur encadrement de grande qualité. Leur disponibilité, leurs conseils avisés et leur accompagnement rigoureux ont joué un rôle crucial dans l'accomplissement de ce travail, ainsi que pour leur encouragement constant tout au long de ce parcours doctoral.

Je remercie également et très sincèrement Monsieur le Professeur Elmeguenni Mohamed ainsi que Monsieur le Professeur Yahayaoui, pour leur aide précieuse et leur disponibilité lors de la réalisation des analyses.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes différents membres de jury qui ont eu l'amabilité de juger mon travail :

Le : Pr. Merdji Ali, Pr. Bel Abbes Bachir Bouiadjra, Pr. Bouziane Mohamed Mokhtar, Pr. Ould Chikh El Bahri, Pr. Sahli Abderrahmane, et la Dr. Houari Hakima.

Enfin, je remercie toute ma famille pour m'avoir soutenue durant toutes ces années et merci de m'avoir supporté et encouragé ces quatre dernières années.

Résumé

Ce travail de recherche porte sur l'élaboration de biocomposites destinés au domaine médical et dentaire, afin d'obtenir des matériaux dont les propriétés se rapprochent de celles de l'os et des dents naturelles. Il consiste d'abord en la synthèse de l'hydroxyapatite (HAp), suivie de sa caractérisation par différentes techniques analytiques telles que le FTIR, le DRX et d'autres méthodes physico-chimiques pour évaluer la qualité du produit obtenu. La préparation des composites PMMA/HAp et PMMA/Siwak a ensuite été réalisée, le PMMA étant utilisé comme matrice polymère en raison de ses bonnes propriétés mécaniques, tandis que la poudre de Siwak, matériau naturel aux propriétés antimicrobiennes reconnues, est intégrée pour améliorer la performance biofonctionnelle du composite. Enfin, les matériaux élaborés ont été caractérisés par des analyses thermiques (ATG, DSC), des observations microscopiques (MEB), des techniques spectroscopiques et structurales (FTIR, DRX, XRF), ainsi que par des essais mécaniques de traction et de compression afin d'évaluer leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques.

Abstract

This research focuses on the development of biocomposites for medical and dental applications, with the aim of obtaining materials whose properties are similar to those of natural bone and teeth. It consists first of the synthesis of hydroxyapatite (HAp), followed by its characterization using various analytical techniques such as FTIR, XRD, and other physicochemical methods to evaluate the quality of the product obtained. PMMA/HAp and PMMA/Siwak composites were then prepared, with PMMA being used as the polymer matrix due to its good mechanical properties, while Siwak powder, a natural material with recognized antimicrobial properties, was incorporated to improve the biofunctional performance of the composite. Finally, the materials developed were characterized by thermal analysis (TGA, DSC), microscopic observations (SEM), spectroscopic and structural techniques (FTIR, XRD, XRF), as well as mechanical tensile and compression tests to evaluate their physical, chemical, and mechanical properties.

الملخص

يركز هذا البحث على تطوير المركبات الحيوية للاستخدامات الطبية وطب الأسنان، بهدف الحصول على مواد تشبه في خصائصها العظام والأسنان الطبيعية. ويتضمن البحث أولاً تخليق الهيدروكسي اباتيت (HAp)، يليه تحليل خصائصه باستخدام تقنيات تحليلية متنوعة مثل (FTIR و XRD) بالإضافة إلى طرق فيزيائية-كيميائية أخرى لتقييم جودة المنتج الناتج. ثم تم تحضير المركبات (PMMA/HAp) و (PMMA/Siwak)، حيث استُخدم (PMMA) كمصفوفة بوليمرية نظرًا لخصائصه الميكانيكية الجيدة، بينما أُضيف مسحوق السواك، وهو مادة طبيعية ذات خصائص مضادة للميكروبات معترف بها، لتحسين الأداء الوظيفي الحيوي للمركب. وأخيرًا، تم توصيف المواد المطورة من خلال التحليل الحراري (DSC، TGA)، والملاحظات المجهرية (SEM)، والتقنيات الطيفية والهيكلية (FTIR، XRD، XRF) بالإضافة إلى اختبارات الشد والضغط الميكانيكية لتقييم خصائصها الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	I
DEDICACES	II
RESUME	III
ABSTRACT	IV
LISTE DES FIGURES	V
LISTE DES TABLEAUX	VIII
LISTE DES SYMBOLES	IX
INTRODUCTION GENERALE	1

CHAPITRE I

Généralités sur les matériaux utilisés

I.1.Introduction.....	5
I-2 Généralités sur l'HAP	7
1.Biomatériaux	7
1.1. Les matériaux bioactifs	10
1.2. Biocéramiques.....	11
1.3. phosphate de calcium	12
1.3.1 hydroxyapatite (HAP).....	14
2. Procédé de fabrication de la HAP : :	15
3. Méthodes de synthèses des phosphates apatitiques.....	15
3.1. Synthèse par co-précipitation.	15
3.2Synthèse par voie hydrothermale.	17
3.3 Synthèse par voie sol-gel.....	18
3.4 Synthèse par irradiation micro-ondes.	19

3.5 Synthèse par voie solide.	20
4. Propriétés et applications des HAp	21
4.1 Structure.....	21
4.2 Propriétés physico-chimiques de l'HAp.....	22
4.2.1 Propriétés thermiques.....	22
4.2.2 Propriétés chimiques	22
4.2.3 Comportement dans les milieux biologiques	23
4.3 Propriétés mécaniques de l'HAp	23
5. Domaines d'application.....	24
5.1 Implants dentaires et orthopédiques	24
5.2 domaines de traitement de l'eau	25
I-3 Généralités sur le siwak.....	26
1. Composition chimique structurale du siwak	27
2. Propriétés du siwak	29
2.1 Propriétés mécaniques et physiques	29
2.2 Propriétés biologiques	29
I-4 Généralités sur le PMMA	30
1. Structure chimique et composition.....	30
2. Propriétés du PMMA	31
3. Applications du PMMA.....	31
3.1 Restauration des prothèses dentaires	32
3.2 Regarnissage et réparation de prothèses dentaires	33
3.3 Prothèses dentaires synthétiques	35
I.5 Conclusion	35
Références	37

CHAPITRE II Méthodologie

II.1 Introduction	50
II.2 Préparation de la matière première (coquilles d'œufs).....	52
1. Collecte et nettoyage	52
2. Calcination.....	52
II.2.1 Synthèse de l'n-HAp par co-précipitation	53
b. Mode opératoire.....	53
II.2.2 Composites polymères/HAp	54
II.2.3 Composite PMMA/siwak	54
II.3 Caractérisations des matériaux	56
II.3.1 Composition et Granulométrie.....	56
1- XRF (Fluorescence des rayons X).....	56
2- Granulométrie	56
3- Diffraction des rayons X (DRX) de HAp	57
4- analyse FTIR	58
II.3.2 Caractérisation thermique	59
1. Analyse DSC.....	59
2. Analyse ATG	59
II.3.3 Caractérisation Mécanique.....	60
1. Essais de traction et compression.....	60
2. Essais de micro-dureté	62
II.3.4 Observation microscopique (MEB)	63
Référence.....	64

CHAPITRE III Elaboration et Caractérisation du Composite PMMA/HAP

III.1. Introduction	68
III.2 Résultats et discussions	71
III.2.1 Résultats du Composition et Granulométrie.....	71
1. XRF du CaO dérivé de la coquille d'œuf	71
2. Granulométrie de la poudre d'HAp synthétisée.....	72
3. FTIR du HAP	73
4. DRX du HAP	75
5. FTIR du PMMA/HAP	76
6. Résultats DRX PMMA/HAp	77
III.2.2 Caractérisation thermique.....	79
1. Analyse DSC du PMMA/HAp	79
2. Analyse TGA PMMA/HAp.	81
III.2.3 Caractérisation Mécanique	84
1. Résultats des essais mécaniques.....	84
III.2.4 Observation microscopique (MEB).....	87
III.3 Discussion.....	89
1. Évaluation des hypothèses de l'étude	92
III.4 Conclusion.....	93
Référence.....	95

Chapitre IV Elaboration et Caractérisation du Composite PMMA/Siwak

IV.1 introduction	100
IV.2 Résultats du la poudre de siwak	103
1. Résultats XRF	103
2 Analyse FTIR	104
3. Analyse ATG	105
4. Analyse DSC	107
IV.3 Analyse du composite PMMA/siwak.....	108
1 Analyse FTIR	108
2. Caractérisation thermique (Analyse ATG).....	109
2.1 Analyse ATG	109
3. Caractérisation Mécanique	111
3.1 Résultats de microdureté.....	111
3.2 Résultats des essais de traction	113
4. Observation microscopique (MEB).....	115
IV.3 Conclusion	117
References	118
Conclusion Générale et Perspectives.....	121

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I. 1 : Procédé de précipitation chimique pour la production de HAP.....	17
Figure I. 2 : Procédé de sol gel pour la production de HAP.....	19
Figure I. 3 : Structure de la maille d'hydroxyapatite, projection selon l'axe (001)	21
Figure I. 4 : a Implants dentaires, b Joint artificiel.....	24

Figure I. 5 : L'arbre de <i>Salvadora Persica</i>	27
Figure I. 6 : structure du MMA monomère et PMMA polymère.....	31
Figure I. 7 : Principales utilisations du PMMA : (a) dans divers domaines biomédicaux ; (b) porte-empreinte secondaire ; (c) dents artificielles en acrylique ; (d) prothèse dentaire avec dents en acrylique ; (e) prothèse partielle fixe provisoire et couronne ; (f) appareil orthodontique ; (g) attelle occlusale ; et (h) obturateur palatin pour le remplacement tissulaire après maxillectomie.....	34

CHAPITRE II

Figure II. 1 : Schéma présentant les étapes de préparation de la nano-HAp.....	54
Figure II. 2 : où (a) : monomère, (b) : poudre (PMMA) et (c) : HAp.....	55
Figure II. 3 : où (a) : monomère, (b) : poudre (PMMA) et (c) : particules de siwak.....	56
Figure II. 4: Photo de l'appareil Granulométrie.....	57
Figure II. 5 : Photo de l'appareil DRX.....	58
Figure II. 6 : Photo de l'appareil ATG.....	60
Figure II. 7 : Machine d'essai de traction ZwickRoell au laboratoire LMPM de l'université de Sidi Bel Abbes.....	61
Figure II. 8 : Schéma représentant : (a) les éprouvettes d'essai de traction ISO 527/2–5 A ; (b) les éprouvettes d'essai de compression selon la norme ISO 604. Toutes les dimensions sont exprimées en mm.....	62
Figure II.9 Photo du tester de microdureté.....	62

CHAPITRE III

Figure III. 2. Distribution granulométrique des particules de l'HAp élaboré.....	73
Figure III. 2 : Spectres FTIR des poudres de n-HAp calcinées à 500°C et 900°C.....	74
Figure III. 3 : Spectre XRD de HAp.....	75

Figure III. 4 : Spectres FTIR de composites PMMA/HAp avec différentes teneurs en HAp : 0, 10, 20 et 30 % en poids.....	77
Figure III. 5 : (a) Spectre XRD de l'HAp ; (b) Comparaison entre le spectre XRD du PMMA et celui d'un composite composé de PMMA + 30 % en poids d'HAp.....	79
Figure III. 6 : Courbes DSC : (a) PMMA pur ; (b) PMMA/10 % en poids HAp ; (c) PMMA/20 % en poids HAp ; (d) PMMA/30 % en poids HAp.....	81
Figure III. 7 : Courbes ATG : (a) PMMA pur ; (b) PMMA/10 % en poids HAp ; (c) PMMA/20 % en poids HAp ; (d) PMMA/30 % en poids HAp.....	83
Figure III. 8 : Courbes contrainte-déformation des composites PMMA/HAp avec différentes concentrations en HAp : 0, 10, 20 et 30 % en poids.....	85
Figure III. 9 : Courbes force-déplacement du composite PMMA/HAp.....	87
Figure III. 10 : (1) Micrographies SEM et (2) spectres EDS correspondants de : (a) PMMA pur ; (b) composite de PMMA renforcé avec 30 % en poids de HAp. Les zones d'analyse EDS sont indiquées par les encadrés jaunes en pointillés sur les images (1)	89

CHAPITRE IV

Figure IV. 1 : Composition minérale de la poudre de siwak.....	104
Figure IV. 2 : Spectre FTIR des fibres et de l'écorce du siwak.....	105
Figure IV. 3 : Courbes ATG de la poudre de siwak.....	106
Figure IV. 4 : Thermogramme de l'analyse DSC pour la poudre de siwak.....	107
Figure IV. 5 : Spectres FTIR des composites PMMA/siwak avec différentes teneurs en siwak: 0 %, 3 % et 7 % en poids.....	109
Figure IV. 6 : Courbes ATG : (a) PMMA pur ; (b) PMMA/7 % de siwak.....	111
Figure IV. 7 : Variation de la microdureté du remplissage au siwak.....	112
Figure IV. 8 : Courbes contrainte-déformation du composite PMMA/Siwak.....	114

Figure IV. 9 : Module d'Young du composite PMMA/siwak en fonction de la proportion de siwak.....115

Figure IV. 10 : Image SEM, (a) PMMA dentaire pur ; (b) PMMA dentaire renforcé avec 3 % de siwak.....116

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I. 1 : Les différentes classes des biomatériaux et leurs domaines d'application.....08

Tableau I. 2 : Composés de phosphate de calcium avec leur formule chimique et leur rapport Ca/P.....13

Tableau I. 3 : Comparaison des caractéristiques et des propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite (HA), de l'émail dentaire humain et du tissu osseux.....14

Tableau I. 4 : Phytochimiques présents dans *S. persica*.....28

Tableau I. 5 : Propriétés de la fibre de siwak.....29

Tableau I. 6 : Caractéristiques du PMMA utilisé.....32

CHAPITRE III

Tableau III. 1 : Analyse XRF du CaO extrait des coquilles d'œufs.....71

LISTE DES SYMBOLES

HAP	Hydroxyapatite
β -TCP	β -Phosphate tricalcique β -TCP
α -TCP	α -Phosphate tricalcique α -TCP
Ca/P	phosphate de calcium
Ti	Titane

PMMA	Polyméthylméthacrylate	
MMA	Méthacrylate de méthyle	
PU	Polyuréthane	
PP	Polypropylène	
LDPE, UHWPE	Polyéthylène	
PLA	Acides polyactiques	
PGA	polyglycoliques	
PET	Polyéthylène téraphthalate	
Ø	µm	La taille de particule
E	GPa	Module de Young
XRF	Fluorescence des rayons X	
DRX	Diffraction des rayons X	
FTIR	Spectroscopie Infrarouge a transformée de Fourier	
EDS	Spectroscopie de Rayons X à Energie Dispersive	
DSC	Calorimétrie à balayage différentiel	
ATG	Analyse Thermogravimétrique	
MEB	Microscopie Électronique à Balayage MEB	
cm ⁻¹	Centimètre inverse	
KV	Kilovolts	
Cp	Capacité calorifique	
TG	Transition vitreuse	
Hv	MPa	Dureté Vick

Introduction générale

Les biomatériaux dentaires occupent une place centrale dans la pratique clinique moderne, notamment dans la fabrication des bases prothétiques, des dispositifs provisoires et des matériaux de restauration. Parmi ces biomatériaux, le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) demeure l'un des polymères les plus utilisés en odontologie en raison de sa facilité de manipulation, de son coût relativement faible, de son esthétique satisfaisante et de sa biocompatibilité acceptable. Toutefois, malgré ses avantages, le PMMA présente des limitations importantes, notamment une résistance mécanique modérée, une faible résistance à l'usure, une fragilité à long terme et une absence de bioactivité intrinsèque.

Dans un contexte où la recherche biomédicale vise à développer des matériaux plus performants, plus durables et biologiquement actifs, l'amélioration des propriétés du PMMA par l'incorporation de charges fonctionnelles constitue une stratégie prometteuse. L'intégration de particules bioactives dans une matrice polymérique permet d'obtenir des composites capables de combiner propriétés mécaniques améliorées et interactions biologiques favorables avec les tissus environnants.

La nano-hydroxyapatite (nHAP), de formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, représente l'un des biomatériaux les plus étudiés en raison de sa similitude chimique et structurale avec la phase minérale de l'émail et de l'os. À l'échelle nanométrique, l'hydroxyapatite présente une surface spécifique élevée et une réactivité accrue, favorisant l'adhésion cellulaire, la bioactivité et l'ostéoconductivité. Son incorporation dans des matrices polymériques dentaires peut potentiellement améliorer la résistance mécanique, la dureté de surface et la bioactivité des composites.

Par ailleurs, dans une perspective de développement durable et d'économie circulaire, la valorisation des déchets biominéraux tels que les coquilles d'œufs suscite un intérêt croissant. Constituées majoritairement de carbonate de calcium (CaCO_3), les coquilles d'œufs représentent une source naturelle abondante et peu coûteuse de calcium pouvant être utilisée pour la synthèse de la nano-hydroxyapatite. Cette approche permet non seulement de réduire les coûts de production, mais également de limiter l'impact environnemental associé aux procédés industriels classiques.

INTRODUCTION GENERALE

En parallèle, l'utilisation de matériaux naturels d'origine végétale, tels que le siwak (*Salvadora persica*), offre des perspectives intéressantes dans le domaine des biomatériaux dentaires. Traditionnellement utilisé pour l'hygiène bucco-dentaire, le siwak possède des propriétés antibactériennes, anti-inflammatoires et reminéralisantes attribuées à sa richesse en composés bioactifs tels que les fluorures, les silicates, les alcaloïdes et les composés soufrés. L'incorporation de poudre de siwak dans une matrice de PMMA pourrait conférer aux composites des propriétés antimicrobiennes et biologiquement actives, tout en maintenant des performances mécaniques acceptables.

Ainsi, la combinaison d'un polymère largement utilisé en dentisterie (PMMA) avec des charges naturelles bioactives telles que la nano-hydroxyapatite issue de coquilles d'œufs et la poudre de siwak s'inscrit dans une approche innovante et durable. Cette stratégie vise à développer des biocomposites dentaires présentant une amélioration simultanée des propriétés mécaniques, biologiques et fonctionnelles.

La présente thèse s'inscrit dans cette dynamique de recherche et a pour ambition d'élaborer et de caractériser la nano-hydroxyapatite synthétisée à partir de coquilles d'œufs, puis d'évaluer son incorporation dans une matrice de PMMA. Par ailleurs, elle vise à développer des biocomposites alternatifs à base de PMMA et de poudre de siwak afin de comparer leurs performances mécaniques et biologiques. L'étude approfondie de la microstructure, des propriétés physicochimiques et du comportement mécanique de ces matériaux permettra d'identifier les formulations optimales susceptibles d'améliorer les performances des biomatériaux dentaires.

En définitive, ce travail contribue à la valorisation de ressources naturelles et à la conception de biomatériaux dentaires plus performants, durables et potentiellement bioactifs, répondant aux exigences croissantes de la dentisterie contemporaine.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique consacrée aux matériaux investigués. Il aborde l'hydroxyapatite (HAp), ses méthodes d'élaboration et ses principales propriétés physicochimiques et biologiques, en soulignant son intérêt comme renfort minéral bioactif. Le chapitre traite également du *Salvadora persica* (siwak), matériau naturel reconnu pour ses propriétés antimicrobiennes et bioactives, ainsi que du polyméthacrylate de méthyle

INTRODUCTION GENERALE

(PMMA), polymère largement utilisé en prothèse dentaire. L'objectif de ce chapitre est de justifier scientifiquement l'incorporation de l'HAp et du siwak dans une matrice de PMMA en vue d'améliorer ses performances mécaniques et biologiques.

Le deuxième chapitre décrit la méthodologie expérimentale adoptée. Il présente les protocoles de synthèse de la nano-hydroxyapatite issue des coquilles d'œufs ainsi que la préparation de la poudre de siwak. Il détaille également les étapes d'élaboration des composites PMMA/HAp et PMMA/Siwak, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées, notamment la XRF, la FTIR, la DRX, la granulométrie, la DSC, l'ATG, les essais mécaniques et l'observation par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette méthodologie constitue le cadre scientifique garantissant la fiabilité des résultats obtenus.

Le troisième chapitre présente les résultats relatifs à la synthèse et à la caractérisation de l'hydroxyapatite ainsi qu'à l'étude du composite PMMA/HAp. Les analyses physicochimiques et structurales ont permis de confirmer la pureté, la cristallinité et la morphologie de l'HAp synthétisée à partir des coquilles d'œufs. Les propriétés thermiques, mécaniques et morphologiques du composite PMMA/HAp ont également été évaluées afin d'analyser l'influence de l'incorporation de la charge minérale sur les performances du matériau.

Le quatrième chapitre est consacré au développement et à la caractérisation du composite PMMA/Siwak. Les analyses physicochimiques, thermiques, morphologiques et mécaniques ont permis d'évaluer l'effet de l'incorporation de la poudre de siwak sur les propriétés du PMMA. Ce chapitre met en évidence l'intérêt potentiel de l'utilisation d'un matériau naturel bioactif comme agent de renforcement dans les applications dentaires.

L'ensemble de ces travaux vise à proposer des biocomposites dentaires innovants, durables et performants, susceptibles d'améliorer les propriétés mécaniques et fonctionnelles du PMMA destiné aux applications prothétiques.

CHAPITRE I

Généralités sur les matériaux utilisés

I.1.Introduction

L'hydroxyapatite [HA, $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$] est un minéral naturel présent dans les os et les dents. C'est un matériau bioactif de premier choix dont la structure et la composition chimique ressemblent étroitement à celles des éléments minéraux présents dans les dents et les os naturels [1]. Il stimule l'ostéointégration et le développement osseux quand il est appliqué dans les domaines dentaire, orthopédique et maxillo-facial. Habituellement, les revêtements d'HA sont utilisés sur des implants métalliques faits d'alliage de titane/acier inoxydable pour corriger les anomalies et accroître la masse osseuse. L'HA est évalué sur la base de trois propriétés clés : la bioactivité (sa capacité à générer un matériau semblable à l'apatite osseuse), l'ostéoconductivité (son aptitude à créer un support adéquat) et la biocompatibilité (sa capacité à entrer en contact sans provoquer d'effet néfaste sur l'organisme vivant) [2]. On peut diviser le HAP en céramiques poreuses, céramiques denses, revêtements de céramique. Les céramiques HAP compactes présentent des propriétés mécaniques supérieures par rapport aux céramiques poreuses, ce qui les rend un substitut privilégié pour les os solides [3].

De nombreuses techniques de synthèse ont été détaillées pour la production de l'HA. Malgré le développement de multiples techniques de synthèse pour obtenir de l'HA aux caractéristiques particulières, cela demeure ardu à cause du risque d'apparition de produits intermédiaires toxiques. On peut synthétiser l'HA par différentes méthodes, notamment la réaction hydrothermique, la méthode sol-gel, la coprécipitation et les techniques mécano-chimiques [4,5].

Les caractéristiques ostéoconductrices, ostéogéniques et ostéoinductrices sont cruciales puisqu'elles interviennent de manière primordiale dans la restauration et la régénération du tissu osseux. L'ingénierie tissulaire osseuse, qui vise à créer un os artificiel, utilise la combinaison de biomatériaux composites avec des cellules et des facteurs de croissance pour obtenir ces propriétés dans le substitut osseux.

C'est une méthode actuellement en développement pour produire toute sorte de tissu osseux synthétique, basée sur l'association d'une matrice faite de céramiques, de polymères, de métaux, de matériaux carbonés et de facteurs de croissance ou cellules, voire leur combinaison [6,7].

L'augmentation de la demande pour des matériaux économiques ayant un rapport résistance/poids relativement élevé a poussé les scientifiques à explorer les fibres naturelles. Actuellement, les fibres naturelles sont couramment choisies pour leur utilisation dans la production de composites [8].

Dans ce cadre, la *Salvadora persica*, également connue sous les noms de Siwak ou Miswak, traditionnellement employée comme brosse à dents naturelle et riche en phytochimiques, a été choisie en raison de ses vertus antibactériennes, antioxydantes, antifongiques et anti-inflammatoires. Elle libère aussi du calcium et du phosphate, qui peuvent contribuer à la reminéralisation de l'émail [9].

Le siwak renferme divers agents antimicrobiens capables de freiner les bactéries Gram-positives et Gram-négatives liées à la maladie parodontale. En plus de l'isothiocyanate de benzyle, qui est le principal agent antibactérien du siwak [10], on trouve d'autres éléments bioactifs tels que l'acide ellagique, le N-benzyl-2-phénylacétamide, les flavonoïdes sulfatés, des composés soufrés, la butanediamine, le chlorure et le fluorure [11,12]. Le Siwak contient du calcium, des alcaloïdes (salvadorine) et de la triméthylamine, qui participent à son action antimicrobienne à large spectre. Ces composés bioactifs ont un effet synergique qui non seulement stoppe la prolifération bactérienne, mais aussi perturbe la création de biofilm. Cela met en évidence le potentiel du Siwak comme option naturelle pour combattre les infections buccales et son rôle potentiel dans la lutte contre les agents pathogènes résistants à plusieurs médicaments [10,13].

Les nanocomposites polymères ont suscité beaucoup d'intérêt dans le domaine de la science des matériaux en raison de leur potentiel à combiner les propriétés uniques des nanomatériaux avec la facilité de mise en œuvre et la polyvalence des polymères. Parmi eux, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est largement utilisé en optique, en biomédecine et en ingénierie en raison de sa transparence, de sa légèreté et de sa facilité de fabrication. Cependant, leur résistance mécanique et leur stabilité thermique relativement faibles limitent leur utilisation dans des applications à haute performance [14]. Pour remédier à ces limites, les chercheurs ont exploré l'incorporation de matériaux de renforcement à l'échelle nanométrique tels que les nanotubes de carbone, le graphène et les oxydes métalliques dans les matrices de PMMA. Ces dernières années, une catégorie de matériaux est devenue idéale

pour améliorer les propriétés des polymères en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques, de leur surface spécifique élevée et de leur chimie de surface ajustable [15,16,17].

I-2 Généralités sur l'HAP

1.Biomatériaux

On appelle biomatériau les matériaux artificiels conçus pour la fabrication de prothèses ou d'autres dispositifs médicaux destinés à être implantés dans le corps humain. Ils sont conçus pour entrer en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques afin de traiter, remplacer ces tissus ou modifier la forme, dans le but de répondre aux critères fonctionnels de la partie qu'ils suppléent sans provoquer de réactions de rejet. Les matériaux destinés à être utilisés comme biomatériaux doivent répondre à un ensemble de critères tels que la biocompatibilité et l'ostéo-intégration. [18,19]. Il faut qu'ils soient biocompatibles, c'est-à-dire aptes à fonctionner in vivo sans engendrer une réaction insupportable dans le corps, que ce soit localement ou de manière systémique. Des biomatériaux adéquats doivent être aptes à tenir face à l'environnement généralement hostile du corps humain et disposer de caractéristiques comme la résistance à la corrosion et à la décomposition, afin que l'environnement interne n'impacte pas de manière négative les propriétés du matériau tout au long de la durée de vie escomptée de l'implant. Les biomatériaux ont aussi une grande importance en ce qui concerne les propriétés mécaniques, surtout pour les implants destinés à supporter des charges [20].

En fonction de leur composition, les biomatériaux (tels que les métaux, polymères céramiques, et composites) possèdent des caractéristiques spécifiques. Les métaux sont fréquemment employés en tant que biomatériaux en raison de leurs excellentes caractéristiques mécaniques, tandis que les céramiques, bien qu'elles soient fragiles, présentent une grande résistance à la corrosion. Selon leur comportement biologique dans un environnement physiologique, les biomatériaux peuvent être divisés en trois principales catégories : bioinertes, bioactifs et biorésorbables. Le tableau I-1 présente les diverses catégories de biomatériaux et leurs secteurs d'utilisation.

GENERALITES SUR LES MATERIAUX UTILISES

Tableau I. 1 : Les différentes classes des biomatériaux et leurs domaines d'application
[21,22]

Groupe	Matériau	Domaine d'application
Métaux	- Titane Ti-6Al-V4 - Acier inoxydable 316L - Alliages chrome-cobalt - Alliages nickel-chrome et nickel-titane	- Implants articulaires et dentaires, plaques et vis d'ostéosynthèse, pacemaker, élément de chirurgie reconstructive. - Pacemaker (électrodes), plaques et vis d'ostéosynthèse, agrafes diverses, implants articulaires. - Implants articulaires, implants dentaires, valves cardiaques. - Réparation dentaire.
Polymères	- Polyméthylméthacrylate (PMMA) - Polyuréthane (PU) - Polypropylène (PP) - Polyéthylène (LDPE, UHWPE) - Polyamide - Acides polyactiques (PLA) et polyglycoliques (PGA) - Silicone	- Lentilles intraoculaires, ciment orthopédique. - Urologie, implants mammaires, valves cardiaques, pacemaker (isolant). - Sutures, ligaments. - Sutures, chirurgie faciale et dentaire, tendons, prothèses de hanches et genoux. - Sutures. - Sutures, implants biodégradables (vis, agrafes, broches, matrice pour reconstruction cellulaire), support de médicaments

GENERALITES SUR LES MATERIAUX UTILISES

	- Polyester - Polytétrafluoroéthylène - Polyéthylène tétraphthalate (PET)	implantables. - Implants mammaires, urologie, implants testiculaires, pacemaker (isolant), chirurgie faciale, chirurgie de la main - Sutures, implants vasculaires. - Implants vasculaires, chirurgie faciale, régénération tissulaire guidée. - Implants vasculaires, ligaments, chirurgie du tube digestif.
Matériau naturelle	- Chitosane - Allogreffes - Hétérogreffes, xénogreffes - Collagène - Os autogène - Cellulose - Acide hyaluronique - Corail	- Biogels (cicatrisation et délivrance contrôlée de principes actifs) - Dons d'organes, de moelle. - Greffes vasculaires, valves cardiaques, tendons, ligaments, substituts osseux. - Remplacements tissulaires (tissus durs et mous), cornée, cicatrisation. - Substituts osseux. - Système de libération (excipient), tampon hémostatique, oblitération d'anévrisme. - Protections oculaires (lubrifiant), fluide synovial. - Substituts osseux.
Verres et	- Phosphates de calcium	- Implants orthopédiques, ciments, support de

GENERALITES SUR LES MATERIAUX UTILISES

céramiques	- Zircone ZrO_2 - - Alumine Al_2O_3 - Bioverres	médicaments implantables, chirurgie maxillofaciale, comblement osseux. - Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses de hanches, osselets de l'oreille moyenne, implants dentaires. - Prothèses articulaires, ongles, têtes et cotyles pour prothèses de hanches, osselets de l'oreille moyenne, pacemaker (isolant). - Implants orthopédiques et dentaires, disques vertébraux, prothèses de genoux.
Autres	- Carbone	-Valves cardiaques, ligaments.

1.1. Les matériaux bioactifs

L'utilisation de matériaux bioactifs dans les procédures de régénération osseuse s'explique en grande partie par leur aptitude à favoriser l'ostéointégration. Les phosphates de calcium bioactifs et les verres à base de silice se distinguent par leurs propriétés remarquables comme greffons osseux dans les utilisations non porteuses, favorisant la vitesse de régénération osseuse. Pour leur emploi en tant que revêtements métalliques, l'une des techniques fréquemment employées est l'application de phosphates de calcium sur des alliages titaniques, le métal sous-jacent fournissant la solidité structurelle tandis que la couche céramique externe offre des caractéristiques bioactives. En outre, l'utilisation de revêtements biocéramiques empêche la corrosion du substrat métallique. Les revêtements biocéramiques sont souvent fabriqués par projection plasma, grâce à leur taux de dépôt rapide et à leur coût modique [23].

1.2. Biocéramiques

Actuellement, les biocéramiques constituent l'une des principales catégories de biomatériaux employés pour les interventions de régénération osseuse. L'origine de leur histoire peut être tracée jusqu'au début des années 1920, lorsqu'on a pour la première fois reconnu le potentiel ostéogénique des matériaux à base de phosphate de calcium (CaP) [24]. Avant les années 1980, le Ca/P était perçu comme un matériau innovant potentiellement applicable dans la correction des anomalies osseuses, envisagé dans le cadre de la dentisterie et de la reconstruction orofaciale.

Toutefois, durant les années 1980, l'attention des chercheurs s'est tournée vers la dégradabilité (résorption) de la biocéramique, ainsi que sa relation avec la densité et la microporosité [25]. Durant les années 1980 et 1990, plusieurs vitrocéramiques bioactives ont été examinées comme matériaux possibles pour les implants en vue de la réparation osseuse et la reconstruction, y compris le Bioglass, le Biocoral, le HAP microsize, le tricalcium phosphate à porosité magnétique et les céramiques de mica-apatite. Durant le début des années 1990, les vitrocéramiques ont été employées avec succès dans plus de 10 000 interventions de restauration osseuse, bien que leur solidité mécanique à long terme n'ait pas encore été totalement examinée [26]. À l'aube du nouveau millénaire, les scientifiques ont commencé à se concentrer non seulement sur la substitution des déficiences osseuses par des implants, mais aussi sur l'application de l'implant pour favoriser la régénération osseuse grâce aux caractéristiques intrinsèques du L'avènement du 21^e siècle a signalé une transition vers l'élargissement des caractéristiques bioactives des biocéramiques et des techniques sophistiquées d'ingénierie tissulaire. Dès leur mise en place, l'accent a été mis sur la maîtrise de la morphologie et de la cristallinité des biocéramiques à base de CaP. Cela visait à élaborer une apatite dont le niveau de carbonate et l'agencement du réseau 3D sont biologiquement comparables à ceux de l'os naturel. Des études ont examiné les propriétés d'ostéoconduction et de liaison osseuse du phosphate tricalcique bêta (β TCP), une céramique résorbable, qui présente une capacité de d'ostéoconduction et résorption supérieure par rapport à l'HAP. L'intégration du β -TCP a élargi les horizons de la recherche et du développement vers. On utilise des matériaux biphasés CaP, constitués de HAP et de β -TCP dans des ratios ajustables,

pour maîtriser la résorbabilité en fonction des caractéristiques désirées pour les applications in vivo correspondantes [27].

1.3. Phosphate de calcium

Les biocéramiques polyvalentes, telles que les céramiques à base de phosphate de calcium, sont couramment employées dans la reconstruction des tissus osseux grâce à leurs propriétés de surface qui encouragent l'ostéoconduction. Par ailleurs, il a été précédemment établi que les CaP exercent une influence significative sur la stimulation osseuse et attirent les cellules stromales de la moelle osseuse pour induire la formation osseuse.

Les matériaux de la famille des CaP ont été parmi les premiers à être examinés dans le domaine des biocéramiques. Le CaP, notamment le HAP, représente la phase minérale dominante de l'os, constituant 65% de sa masse. À présent, on utilise fréquemment les matériaux à base de CaP, qui se déclinent en différentes sortes présentant une ostéoconductivité, une résistance physique et des taux de dissolution variables. Cependant, il est crucial de souligner que les différentes formes de CaP possèdent des propriétés physicochimiques qui peuvent varier. Bien que la plupart de ces formes encouragent le développement osseux, seules quelques catégories précises ont le pouvoir de provoquer la formation osseuse. Les différences dans leur aptitude à induire la différenciation des ostéoblastes sont liées à des divergences dans les propriétés physiques et chimiques. Des attributs chimiques, comme la chimie de surface, peuvent influencer des processus biologiques tels que l'adsorption des protéines. Cela peut par conséquent favoriser la croissance ostéoblastique au moyen d'interactions entre les cellules et la matrice extracellulaire. De plus, la rugosité de la surface pourrait favoriser la différenciation cellulaire en agissant sur l'adhésion des cellules. Cette partie aborde les céramiques CaP couramment employées, notamment le HAP, le β -TCP et le phosphate octacalcique [28,29].

GENERALITES SUR LES MATERIAUX UTILISES

Tableur I. 2 : Composés de phosphate de calcium avec leur formule chimique et leur rapport Ca/P. [30,31]

Nom	Formule	Ca/P	pH Stabilité
Phosphate monocalcique monohydraté	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5	0-2
Phosphate dicalcique dihydraté	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	2-6
Phosphate de calcium amorphe Ca_xH_y	$\text{Ca}_x\text{H}_y(\text{PO}_4)_z \cdot n\text{H}_2\text{O} (n = 3-4.5)$	1.2-2.2	5-12
Phosphate octacalcique	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33	5.5-7
β -Phosphate tricalcique (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5	-
α -Phosphate tricalcique (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5	-
Hydroxyapatite déficiente en calcium	$\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_2$ ($0 < x < 1$)	1.5-1.67	6.5-9.5
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	9.5-12
Phosphate tétracalcique	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2	-

1.3.1 hydroxyapatite (HAP)

L'hydroxyapatite (HAP) $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie, constitue l'élément prédominant de la structure osseuse humaine. Grâce à sa biocompatibilité et ses caractéristiques ostéoconductrices, elle est utilisée dans de nombreux domaines, tels que le remplacement osseux, le dispositif de diffusion prolongée de médicaments et l'agent purificateur des protéines. On peut catégoriser la HAP en céramiques à porosité élevée, céramiques denses, poudres et revêtements en céramique. Les céramiques HAP à haute densité présentent des caractéristiques mécaniques supérieures par rapport aux céramiques poreuses, ce qui les rend un substitut de choix pour les os rigides. Traditionnellement, le HAP dense est produit par frittage de poudres d'HAP à des températures élevées. De nombreux éléments, tels que le ratio molaire Ca/P et la température de frittage, régulent la formation dense d'HAP [32].

Tableau I. 3 : Comparaison des caractéristiques et des propriétés mécaniques de l'hydroxyapatite (HA), de l'émail dentaire humain et du tissu osseux. [33]

Paramètre	Hydroxyapatite (HA)	Émail humain	Os
Calcium (Ca, en % en poids)	39.6	36	24.5
Phosphore (P, en % en poids)	18.5	17.7	11.5
Rapport Ca/P (en molaire)	1.67	1.62	1.65
Résistance à la traction (MPa)	100	70	150(pour l'os cortical)
Module d'élasticité (GPa)	0.010	0.014	0.020(pour l'os cortical)

2. Procédés de fabrication de la HAP

Le HAP peut être synthétisé à partir de **nitrate de calcium** $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ et de **phosphate d'ammonium** $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ en tant que matières premières. Le mélange est généralement soumis à une réaction de précipitation, suivie d'un séchage et d'un **traitement thermique (calcination)**. La **température de calcination**, qui permet de stabiliser la phase cristalline du phosphate tricalcique, est généralement d'environ **900 °C**, mais elle peut varier en fonction du type de TCP désiré (α -TCP ou β -TCP), chaque phase ayant des propriétés physiques et biologiques spécifiques [34,35].

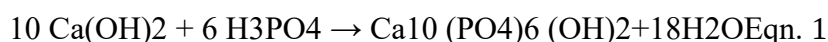
3. Méthodes de synthèses des phosphates apatitiques

Les méthodes chimiques sèches et humides sont utilisées pour la synthèse des poudres. La production de poudres sèches se base sur des réactions en milieu solide, et on distingue trois catégories de réactions chimiques. L'oxydation ou réduction, la décomposition thermique et les réactions en phase solide. Par ailleurs, plusieurs techniques peuvent être employées pour la synthèse de poudres céramiques en phase liquide ou humide, comme la précipitation, la méthode hydrothermale, la méthode irradiation micro-ondes. Le procédé sol-gel et le séchage liquide. Les techniques chimiques en milieu humide sont couramment employées pour la fabrication de biocéramiques cristallines, du fait qu'elles facilitent l'acquisition d'une composition très homogène à des températures réduites [36]. La méthode de préparation joue un rôle important sur la morphologie de la poudre, les propriétés de surface, la stoechiométrie et le niveau de cristallinité. On peut aussi préparer des poudres d'HAP par des réactions à l'état solide et des procédés de traitement chimique humide et hydrothermique. En fait, la méthode chimique humide s'est révélée être la technique de synthèse la plus efficace pour les poudres d'HA [37].

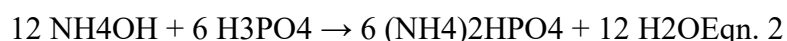
3.1. Synthèse par co-précipitation

Les techniques les plus fréquentes incluent la précipitation chimique à partir de solutions aqueuses contenant des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} et OH^- , ce qui, sous un pH supérieur à 7 [38]. Cette méthode repose sur l'ajout progressif ou instantané d'un réactif en phase aqueuse à un autre réactif en phase aqueuse, suivi de l'homogénéisation du mélange, à une température oscillante

entre 25°C et 100°C, pour une durée allant de 5 heures à 24 heures. On distingue généralement deux types de réactifs couramment utilisés : 1) dans le cas d'une neutralisation immédiate Les réactifs privilégiés seront Ca(OH)_2 et H_3PO_4 , ce qui présente l'avantage de ne pas laisser de contre-ions résiduels. Il est possible de réaliser cette synthèse par précipitation. La solution de calcium est ajoutée à la solution de phosphate et carbonate, le sel carbonaté utilisé était en fait du bicarbonate de sodium (NaHCO_3). L'apatite qui se forme est donc une apatite carbonatée de type B sodée. On peut également parler de précipitation lorsque la solution de phosphate et carbonate est ajoutée à la solution de calcium. Dans les deux scénarios, l'addition se déroulera progressivement à haute température (25°C-95°C) et dans un milieu basique. Il est crucial de surveiller les paramètres suivants pour contrôler la composition et la morphologie finales des poudres produites (le pH, la température, le temps de maturation) [39,40].



Ensuite, une solution d'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) a été incorporée jusqu'à l'achèvement de la réaction. Pendant environ deux heures, le pH a été stabilisé autour de 8 et la solution a été continuellement remuée. Cela favorise l'augmentation de la production de HAp, comme le démontrent les équations chimiques 2 et 3. Après avoir arrêté l'agitation de la solution et l'avoir laissée à précipiter pendant une nuit, un précipité gélatineux de couleur blanche a été obtenu. La solution a subi quatre filtrages et rinçages à l'eau distillée puis a été séchée à 200°C pendant une journée pour éliminer toute l'humidité.



Pour finir, l'hydroxyapatite produite a été calcinée dans le four à une température de 1000 °C pendant une durée de 4 heures [41].

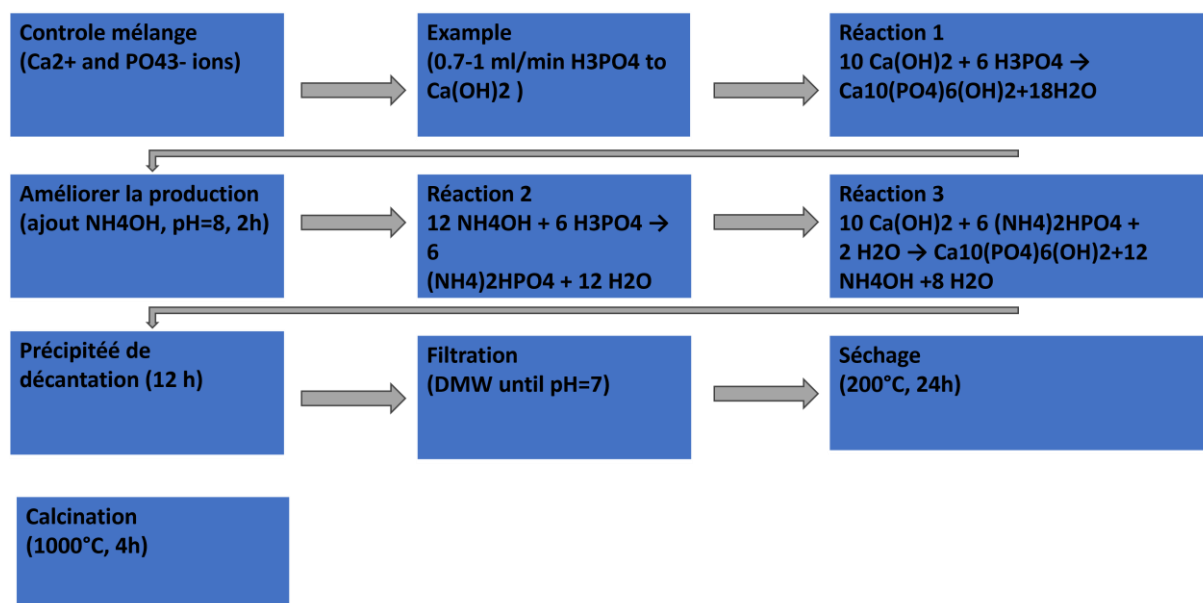


Figure I. 1 : Procédé de précipitation chimique pour la production de HAP.

3.2 Synthèse par voie hydrothermale

L'approche hydrothermale se base sur la combinaison directe des agents chimiques qui sont soumis à une pression spécifique dans un autoclave à une température déterminée. Cette technique emploie une diversité notable de précurseurs : outre les précurseurs de calcium couramment utilisés dans la méthode de co-précipitation $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$, on trouve aussi des précurseurs moins conventionnels comme le CaCO_3 ou un mélange de précurseurs comportant du phosphate et du calcium : le $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ou le CaHPO_4 , qui servent respectivement de source de calcium et de phosphore [42,43]. On évoque également le Na_2HPO_4 , qui a l'inconvénient d'utiliser un cation potentiellement insérable dans la structure de l'apatite et pouvant exercer une influence intrinsèque sur les caractéristiques acido-basiques du matériau. Cette technique, bien que facile à implémenter, demande des périodes de synthèse prolongées (plusieurs jours) pour produire des HAp pures. Toutefois, elle autorise l'obtention de manière assez reproductible de particules dont les formes sont relativement homogènes. On vous a formé sur des données jusqu'en octobre 2023. Toutefois, bien que quelques-uns prétendent pouvoir ajuster le rapport Ca/P par cette approche, la majorité des publications ne font pas mention de ce facteur [44,45].

3.3 Synthèse par voie sol-gel.

La technique du sol-gel est utilisée pour la production de matériaux céramiques et/ou verriers à une température assez faible. Typiquement, le processus sol-gel consiste à transformer un système de la phase liquide « sol » vers la phase solide « gel ». Les précurseurs utilisés pour la préparation du sol sont souvent des composés organométalliques comme les alcoxydes métalliques $[M(OR)_n]$, où M symbolise un élément constituant un réseau (comme le Si, Ti, Zr, Al, B, etc.) et R est fréquemment un groupe alkyle. L'hydrolyse et la polycondensation des alcoxydes métalliques constituent les réactions sol-gel fondamentales. L'utilisation de la technologie sol-gel pour synthétiser des matériaux nanocomposites hybrides organiques-inorganiques en piégeant divers polymères organiques dans une matrice vitreuse est possible grâce à la faible température de traitement [46].

Méthode de préparation de l'HAp en utilisant la technique sol-gel. Elle a été mise en route à l'aide de mélanges aqueux de tétra-hydrate de nitrate de calcium $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ et de pentoxyde phosphorique (P_2O_5), dans une solution d'éthanol, avec un ratio molaire des deux composés chimiques fixé à 10:6. La solution a été vigoureusement mélangée à 100 tours par minute, 300 tours par minute ou 500 tours par minute. Toutefois, les concentrations des solutions aqueuses, la température et la durée du mélange ont été gardées constantes, avec un rapport molaire Ca/P fixé à 1,67, une température ambiante et une période de mélange d'une heure. Suite à la phase de mélange, la solution a été laissée à prendre en gel, tout en étant brassée à 100 tours par minute pendant une heure. La suite du processus consiste en une phase de vieillissement à température ambiante, qui peut durer 1, 3 ou 5 heures. Le gel créé a été maintenu dans un four à 100 °C pour éliminer l'excès d'éthanol utilisé comme solvant. Par la suite, l'hydroxyapatite a été frittée après avoir été séchée. On a utilisé un four pour faire varier les températures de frittage entre 600 °C et 800 °C [47].

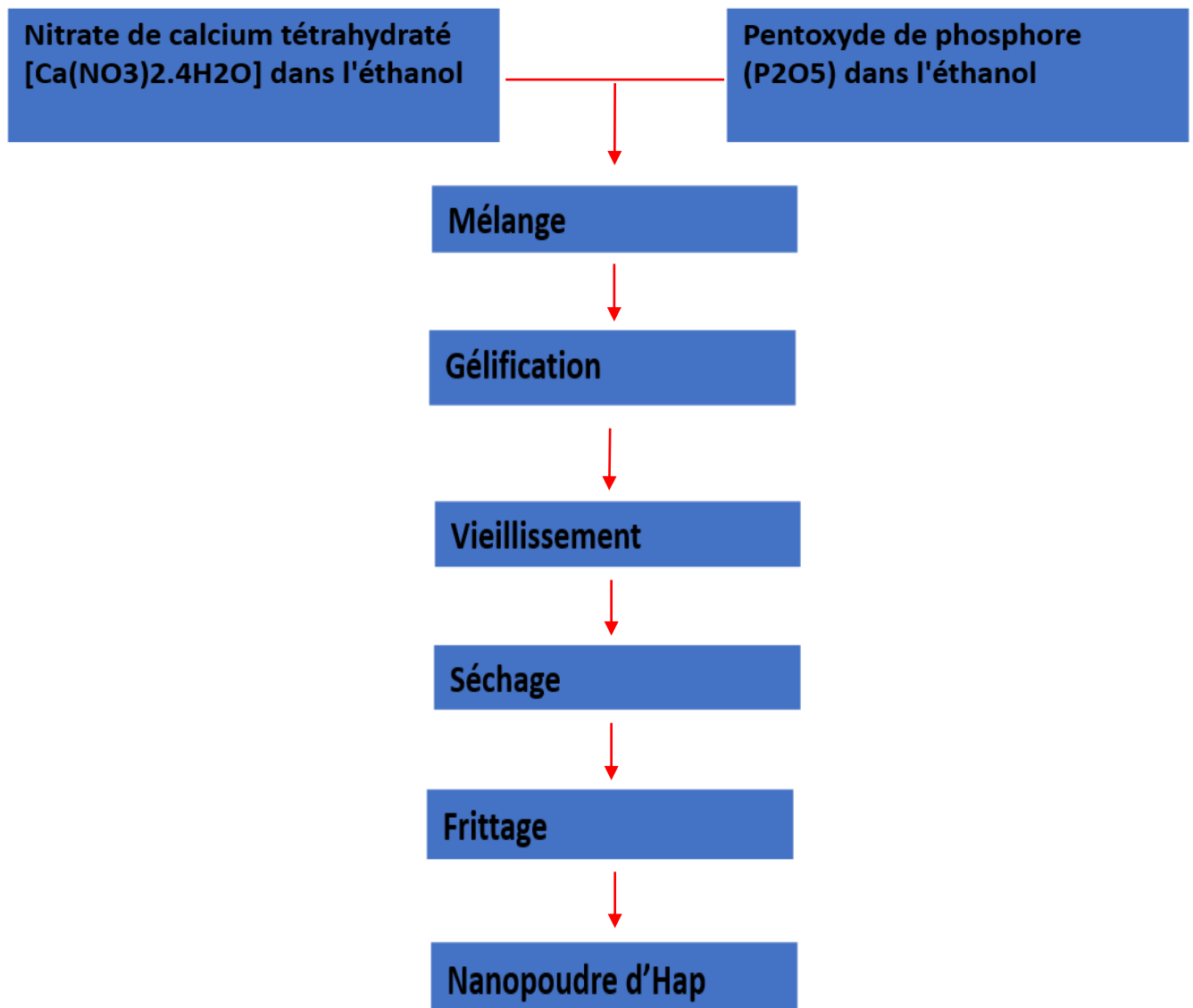


Figure I. 2 : Procédé de sol gel pour la production de HAP [47].

3.4 Synthèse par irradiation micro-ondes.

La recherche sur le traitement par micro-ondes des matériaux avancés, active depuis trente ans, a engendré de nombreuses publications [49]. L'utilisation des micro-ondes constitue une méthode efficace et rapide pour la production de nanobâtonnets de HAp, facilitant grandement leur réalisation. Plusieurs études ont été menées sur la synthèse de HAp par des techniques à micro-ondes. ont réussi à élaborer des nanobâtonnets de HAp de diverses

dimensions via la méthode rapide à micro-ondes. De façon similaire, ont aussi généré à grande échelle des

nanoparticules de HAp en utilisant la technique des micro-ondes. Par ailleurs, d'autres études sont en cours concernant l'emploi de la technique des micro-ondes pour la synthèse de l'HAp [48].

Ont été les pionniers dans l'utilisation du frittage par micro-ondes de HA, en utilisant un four à micro-ondes de 700 W à 2,45 GHz. L'utilisation de micro-ondes a conduit à la production de matériaux hautement denses, dotés d'une microstructure améliorée et d'une résistance supérieure de l'hydroxyapatite (HA), dans un délai beaucoup plus bref comparé à l'utilisation d'un four traditionnel. La majorité des recherches précédentes sur le frittage par micro-ondes ont démontré que l'utilisation du MW non seulement rendait les matériaux plus ostéomimétiques et biocompatibles, mais augmentait aussi leur solidité mécanique. La méthode de micro-ondes, qui présente des bénéfices clairs en termes d'économie d'énergie et d'amélioration des caractéristiques mécaniques des céramiques, a gagné en popularité récemment, notamment dans le secteur des biocéramiques [50].

3.5 Synthèse par voie solide.

La méthode de synthèse des céramiques par voie solide implique généralement le mélange de poudres dans un environnement liquide ou sec. Cette opération de mélange est suivie d'un cycle thermique destiné à favoriser la formation de la ou des phases désirées. Cette phase consomme beaucoup d'énergie, c'est la raison pour laquelle elle doit constamment être optimisée [51]. Habituellement, entre 900°C et 1100°C, les réactifs solides sont utilisés en quantités stoechiométriques. Les éléments précurseurs employés peuvent être une combinaison de carbonates de calcium et de TCP de Ca(OH)_2 . Cette technique n'est pas forcément optimale pour produire une HAp pure, car elle nécessite beaucoup d'énergie (haute température). Cependant, elle facilite l'obtention de composés biphasiques tels que le HAp/CaO ou le TCP/HAp, ce qui permet d'atteindre des ratios Ca/P supérieurs à 1,67. [52]

4. Propriétés des Hap

4.1 Structure

L'HAp, avec la formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, est un phosphore de calcium cristallin qui représente le composant minéral majeur des dents et des os. Elle se cristallise dans un système hexagonal, faisant partie du groupe d'espace $\text{P6}_3/\text{m}$. Ses paramètres de maille typiques sont $a = b \approx 9,42 \text{ \AA}$ et $c \approx 6,88 \text{ \AA}$. Sa constitution est soigneusement structurée, incluant dix ions calcium (Ca^{2+}) répartis sur deux variétés de sites cristallographiques différents : les sites Ca(I), présentant une coordination prismatique, et les sites Ca(II), caractérisés par une coordination plus aléatoire, fréquemment localisés autour des canaux qui hébergent les ions hydroxyle. Elle contient aussi six ensembles de phosphate (PO_4^{3-}) agencés en tétraèdres réguliers, chaque ensemble comprenant un atome central de phosphore entouré de quatre atomes d'oxygène [53]. Pour finir, deux ions hydroxyle (OH^-) se situent à des emplacements précis le long de l'axe c du cristal, à l'intérieur d'un conduit central créé par les ions Ca(II). Cette caractéristique spécifique donne à l'HAp une importante stabilité structurale et chimique, tout en autorisant diverses substitutions ioniques (telles que : F^- , Cl^- , CO_3^{2-} ou Mg^{2+}), qui altèrent ses propriétés physico-chimiques et biologiques. L'HAp, dont la composition est similaire à celle du tissu osseux humain, est couramment employée en médecine régénérative et en ingénierie osseuse. Elle est également utilisée dans les revêtements d'implants orthopédiques et dentaires grâce à sa remarquable biocompatibilité et bioactivité. la structure cristallographique de la maille d'hydroxyapatite et exposée dans la figure (I.3)

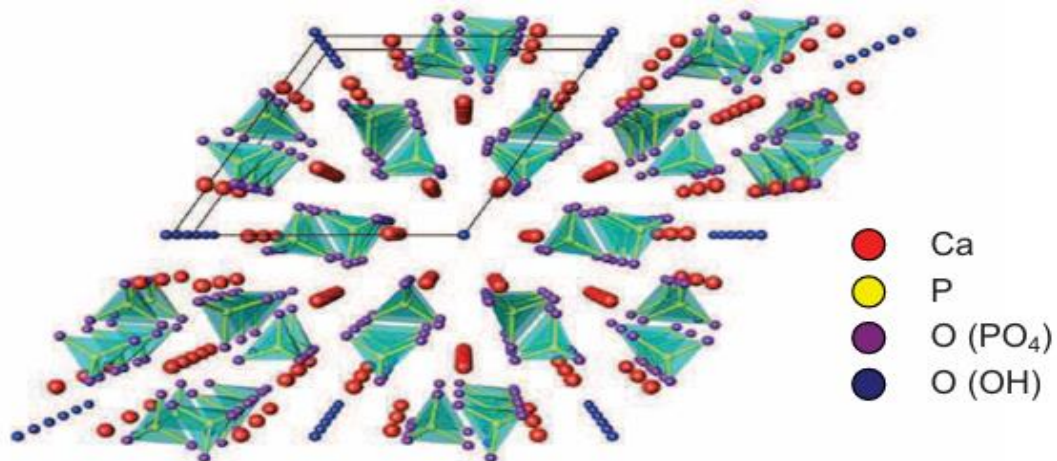


Figure I. 3 : Structure de la maille d'hydroxyapatite, projection selon l'axe (001)[54].

4.2 Propriétés physico-chimiques de l'HAp

4.2.1 Propriétés thermiques

On utilise la chaleur pour traiter les apatites dans un vaste panel d'applications. La production de divers phosphates de calcium ou l'amélioration de la cristallinité sont réalisées grâce au procédé de traitement thermique. Les industries d'engrais et de phosphore utilisent principalement des fluorures contenant des minéraux d'apatite naturelle. Dans les méthodes hydrothermales, des températures dépassant les 1200 °C sont employées pour produire des phosphates sans fluorure. Ceci implique des processus complexes où interviennent des minéraux impurs dans les concentrés d'apatite. On a suggéré l'utilisation de bio-apatites naturelles, chauffées pour être purifiées, afin d'ôter les métaux lourds des terrains pollués [55]. Les caractéristiques des apatites synthétiques obtenues par précipitation sont influencées non seulement par les agents réactifs, le pH de la solution et le processus de lavage, mais également par la température de synthèse qui a un impact sur la cristallinité et le dimensionnement des cristaux [56]. La méthode sol-gel, qui implique l'utilisation de précurseurs organiques, requiert un traitement thermique allant jusqu'à approximativement 800 °C pour se débarrasser des éléments organiques [57]. Les revêtements réalisés par pulvérisation de plasma sont tributaires de la stabilité thermique du matériau d'origine pour obtenir la composition de phase finale désirée. tous les propriétés de l'apatite sont affectées par ces traitements thermiques [58].

4.2.2 Propriétés chimiques

L'hydroxyapatite (HAp) présente des propriétés chimiques particulièrement importantes pour le domaine de la mécanique, notamment dans la conception de composites bioactifs. Elle se caractérise par une faible solubilité dans l'eau à pH physiologique (environ 7), ce qui lui confère une excellente stabilité chimique dans le corps humain. Cette stabilité rend l'HAp idéale en tant que revêtement pour les implants métalliques, où elle favorise l'intégration osseuse grâce à sa bioactivité. En milieu biologique, elle interagit favorablement avec les tissus vivants, en raison de sa composition et de sa structure cristalline similaires à celles de l'os naturel [1, 2]. De plus, l'ajout d'HAp dans les matériaux composites permet d'améliorer

leurs propriétés mécaniques tout en maintenant leur compatibilité biologique, ce qui est essentiel pour les applications biomécaniques [59].

4.2.3 Comportement dans les milieux biologiques

De nombreuses recherches ont été consacrées à l'hydroxyapatite (HAp), en raison de ses propriétés exceptionnelles et de ses vastes applications dans divers domaines, en particulier dans le domaine biomédical. L'hydroxyapatite représente le principal constituant inorganique des tissus durs de l'organisme humain, tels que les os et les dents. Grâce à sa composition chimique similaire à celle de la phase minérale de l'os naturel, elle présente une excellente bioactivité, biocompatibilité ainsi qu'une ostéoconductivité remarquable.

La nano-hydroxyapatite synthétique (nano-HAp), du fait de sa taille nanométrique et de sa surface spécifique élevée, est particulièrement efficace pour interagir avec les cellules osseuses et favoriser la régénération tissulaire. Elle est largement utilisée dans la réparation, la restauration ou le remplacement des tissus durs, notamment dans les domaines de la chirurgie orthopédique, maxillo-faciale et dentaire [60].

En milieu biologique, l'hydroxyapatite se distingue par une faible biodégradabilité, ce qui lui permet de conserver ses propriétés mécaniques et biologiques pendant de longues périodes après implantation. De plus, sa structure poreuse, semblable à celle de l'os naturel, favorise l'adhésion cellulaire, la prolifération et la vascularisation, éléments essentiels à une bonne régénération osseuse. Ces caractéristiques font de l'HAp un matériau de choix pour la fabrication d'implants, de substituts osseux, de revêtements de prothèses et de dispositifs de délivrance contrôlée de médicaments [61].

4.3 Propriétés mécaniques de l'HAp

L'hydroxyapatite (HAp) possède des caractéristiques mécaniques intermédiaires qui sont étroitement liées à sa structure, sa porosité et la dimension de ses particules. Pour un matériau céramique, sa dureté est assez importante, cependant, elle demeure fragile, restreignant ainsi son emploi en tant que charge isolée, ce qui lui donne une compatibilité mécanique avec les tissus osseux. Toutefois, l'HAp pure a une résistance à la traction et à la flexion relativement faible, ce qui limite son utilisation dans les applications structurelles exposées à de lourdes charges. Les propriétés mécaniques sont grandement affectées par la taille des particules : plus

celles-ci sont fines, contrôle de l'agrégation est assuré et la résistance mécanique est renforcée. Dans le même ordre d'idée, la porosité, qui est cruciale pour encourager l'intégration des tissus et la vascularisation, a tendance à réduire la résistance mécanique globale. Pour surmonter ces contraintes, l'HAp est fréquemment intégrée dans des composites associés à des matrices polymères ou organiques, comme le PMMA/HAp. Dans ce contexte, elle intervient de manière significative en augmentant la bio-activité tout en conférant au produit final des caractéristiques mécaniques plus appropriées à l'environnement physiologique [62].

5. Domaines d'application

5.1 Implants dentaires et orthopédiques

Au cours des dernières années, les biomatériaux avancés ont suscité un intérêt croissant dans le domaine de la biomédecine, notamment pour les applications telles que les systèmes de délivrance contrôlée de médicaments, les substituts osseux et les revêtements d'implants. Les substitutions osseuses sont recommandées. Dans le cas où la prothèse est absente, ou en présence d'une ostéolyse significative autour de l'implant initial (dans cette situation, elle est directement employée comme blocs de comblement), ou si une fracture du tibia se produit. En dernier lieu, il peut être recommandé dans le cadre d'une tumeur osseuse lorsqu'une portion de l'orifice doit être retirée, tel que le comblement des articulations artificielles par une couche d'HAp destinée à servir de substitut d'articulation artificielle. [63].



Figure I. 4 : a) Implants dentaires, b) Joint artificiel [70].

Grâce à cette similitude, l'HAp présente une biocompatibilité exceptionnelle, ne provoquant pas de réactions immunitaires ou inflammatoires lorsqu'elle est implantée dans l'organisme. Elle est également bioactive, ce qui signifie qu'elle favorise l'établissement d'un lien direct entre le matériau implanté et le tissu osseux environnant. Par ailleurs, ses propriétés d'ostéoconduction (guidage de la croissance osseuse), d'ostéointégration (adhésion stable à l'os) et d'ostéoinduction (capacité à induire la formation de tissu osseux, même à distance de l'os existant) en font un matériau de choix dans de nombreuses applications orthopédiques et dentaires [64].

En outre, l'HAp est non toxique, non inflammatoire et non immunogène, ce qui la rend sûre pour une utilisation à long terme dans l'organisme. Ces caractéristiques ont motivé des recherches approfondies visant à l'exploiter non seulement comme matériau de remplacement osseux, mais aussi comme vecteur dans les systèmes de délivrance de médicaments, notamment pour le traitement localisé de cancers osseux, les infections post-chirurgicales ou les régénérations osseuses guidées. Dans ce cadre, anti-inflammatoires, facteurs de croissance) afin de libérer ces substances de manière ciblée et contrôlée, tout en favorisant la régénération tissulaire [65,66].

5.2 domaines de traitement de l'eau

En plus de ses applications en biomédecine, l'hydroxyapatite attire de plus en plus l'attention dans le secteur du traitement des eaux. Il a aussi été fréquemment utilisé en tant qu'adsorbant dans différentes applications comme l'hydrogénation et le traitement des eaux résiduaires [67]. du fait de ses remarquables capacités d'adsorption. L'HAp, grâce à sa structure poreuse, son immense surface spécifique et la présence de groupes fonctionnels comme le PO_4^{3-} et l' OH^- , a la capacité d'adsorber une variété de polluants présents dans l'eau tels que les métaux lourds (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}), les fluorures, les nitrates et certains colorants organiques. Le processus d'élimination s'appuie essentiellement sur l'échange d'ions, la précipitation de phases secondaires et l'adsorption de surface. En outre, Il est possible de produire l'HAp à partir de résidus biologiques tels que les coquilles d'œufs ou les os animaux, ce qui la rend à

la fois économique et respectueuse de l'environnement. Ces propriétés font de l'hydroxyapatite un matériau d'avenir pour la création de filtres ou de systèmes de purification durables, spécialement conçus pour les zones où l'accès à l'eau potable propre est restreint [68,69].

I-3 Généralités sur le siwak (Racine de la *Salvadora Persika*)

Le siwak est une racine de *Salvadora persica*, également connu sous le nom d'arbre miswak ou arbre siwak, largement utilisé dans le monde arabe et musulman comme alternative naturelle à la brosse à dents. Il est connu depuis longtemps pour ses bienfaits sur la santé bucco-dentaire [71-72]. Le siwak est réputé pour être un agent efficace contre la plaque dentaire, principale cause des caries et des maladies parodontales [73-74]. Des études ont montré que l'utilisation régulière du siwak réduit considérablement la plaque dentaire, car il contient des composés antibactériens tels que la triméthylamine et la salvadorine, qui inhibent la croissance des bactéries responsables de la plaque dentaire [75]. Le siwak est également efficace pour prévenir les maladies des gencives telles que la gingivite et la parodontite. Il agit comme un antiseptique naturel, nettoyant et purifiant les gencives [76].

Le siwak est également efficace pour prévenir l'aggravation des caries existantes en inhibant la croissance des bactéries responsables des caries. Il contient du fluorure naturel, qui aide à renforcer l'émail des dents et à prévenir les caries [77]. Il est naturellement riche en minéraux tels que le chlorure, le bicarbonate de sodium et le potassium, qui aident à maintenir l'équilibre du pH buccal, ce qui peut contribuer à prévenir les caries et les maladies des gencives [78,79].

Le siwak renferme aussi une proportion significative de fluorure naturel, qui peut contribuer à fortifier l'émail dentaire et à éviter les caries. En outre, un nettoyage régulier avec du siwak peut contribuer à retirer les marques superficielles sur les dents [80,81].

La poudre de siwak est un produit fin dérivé du broyage du siwak, puis convertie en fine poudre. Cette poudre, riche en concentration, renferme des composants naturels comme des antioxydants, des tanins, des polyphénols, des flavonoïdes et des minéraux indispensables qui participent à l'amélioration de la santé dentaire. L'emploi de la poudre de siwak peut aussi

engendrer des bénéfices pour le système immunitaire et les fonctions digestives, par le biais de ses attributs antimicrobiens qui freinent la prolifération des bactéries. L'emploi de la poudre de siwak peut aussi engendrer des impacts bénéfiques sur le système immunitaire et les fonctions digestives, du fait de ses vertus antimicrobiennes qui limitent la prolifération des bactéries et des champignons. De plus, elle peut favoriser la production de salive, essentielle pour conserver une bonne hygiène dentaire et la santé des gencives. L'isothiocyanate d'allyle interagirait avec les alcools alkyls pour produire l'O-alkyl allylthiocarbamate correspondant (voir figure) [76].



Figure I. 5 : *L'arbre de Salvadora Persica.* [85]

1. Composition chimique structurale du siwak

La racine et l'écorce du siwak contiennent une grande diversité de composés chimiques tels que les cendres, les alcaloïdes, les ions chlorure et fluor, ainsi que de faibles proportions de silice, de vitamine C et de sulfures. On y retrouve également de petites quantités d'autres éléments minéraux essentiels.

Les alcaloïdes constituent les principaux composés antimicrobiens et antibactériens du siwak, jouant un rôle clé dans la prévention de la prolifération bactérienne responsable des affections bucco-dentaires. La silice, grâce à sa texture légèrement abrasive, contribue à l'élimination du tartre dentaire et au blanchiment naturel des dents, en atténuant notamment les taches causées par le café, le tabac ou encore les tanins du vin et du thé.

GENERALITES SUR LES MATERIAUX UTILISES

Bien que l'utilisation du fluor fasse parfois l'objet de controverses lorsqu'il est ajouté de manière synthétique dans les dentifrices, le siwak en renferme naturellement, ce qui participe à la prévention des caries et au renforcement de l'émail dentaire. La vitamine C, quant à elle, favorise la cicatrisation et la régénération des tissus, contribuant ainsi à la guérison des petites lésions buccales [82].

En somme, le siwak (*Salvadora persica* L.) présente une composition chimique particulièrement riche et diversifiée, expliquant ses nombreux bienfaits pour la santé bucco-dentaire. Il renferme une variété de minéraux et de molécules bioactives notamment le soufre, les chlorures, les fluorures, la silice, le calcium et le phosphore qui participent à la reminéralisation de l'émail dentaire et assurent une protection naturelle des dents (voir tableau pour plus de détails).

Tableau I. 4 : *Phytochimiques présents dans S. persica.* [83]

#	Chemical	Benefit to oral health
1	Soufre	Effet antibactérien
2	Chlorures, Fluorures	Reminéralisation dentaire
3	Vitamine C	Cicatrisation et réparation des tissus
4	Tanins	Réduction de la plaque dentaire et de la gingivite
5	Silice	Élimination des taches
6	Alcaloïdes	Activité antibactérienne
7	Isothiocyanate de benzyle	Prévention des composés cariogènes et
8	Huiles essentielles	génotoxiques
9	Butanediamide	Flux salivaire et tamponnage du pH
10	N-benzyl-2-phénylacétamide	Agent antimicrobien
		Agent antimicrobien

2. Propriétés du siwak

Un bâtonnet végétal conçu pour servir de cure-dent doit satisfaire à sept exigences cruciales : il doit faciliter l'élimination du tartre, le blanchiment dentaire, la prévention ou la maîtrise des caries, l'élimination des résidus alimentaires, le raffermissement des gencives, un traitement pour la bouche et également résoudre le problème de la mauvaise haleine.

2.1 Propriétés mécaniques et physiques

La structure dense et robuste des fibres de siwak (*Salvadora persica* L.) confère au bâtonnet une solidité mécanique adéquate tout en offrant une flexibilité suffisante pour le nettoyage dentaire sans causer de dommages. La robustesse des fibres permet l'usage prolongé du siwak sans que sa structure ne se détériore rapidement [84].

En outre, la souplesse des fibres permet d'accéder aux espaces interdentaires, garantissant un nettoyage mécanique intégral. De ce fait, la solidité du siwak est primordiale pour son efficacité en tant qu'outil de nettoyage dentaire naturel et pour sa longévité lors d'une utilisation quotidienne.

Tableau I. 5 : Propriétés de la fibre de siwak. [85]

#	Propriétés	Valeur
1	Densité (g/cm ³)	1.28
2	Cellulose (%)	31–70
3	Lignine (%)	7–26
4	Hémicellulose (%)	10–25
5	Absorption d'humidité (%)	9–30

2.2 Propriétés biologiques

Le siwak (*Salvadora persica*) est doté de propriétés biologiques exceptionnelles qui justifient son utilisation traditionnelle en matière d'hygiène bucco-dentaire. Il possède des activités

antibactériennes, antifongiques, anti-inflammatoires et antioxydantes, contribuant à la santé globale de la bouche. Les composés bioactifs qu'il contient comme les flavonoïdes, tanins, saponines, alcaloïdes, fluorures naturels et huiles essentielles freinent la prolifération des micro-organismes à l'origine des caries dentaires, de la gingivite et de l'halitose, y compris *Streptococcus mutans*, *Lactobacillus acidophilus* et *Porphyromonas gingivalis*. De plus, le siwak favorise la guérison des tissus gingivaux en raison de ses propriétés anti-inflammatoires et stimule la production de salive, ce qui contribue à améliorer la lubrification et l'équilibre du pH buccal. Ses vertus antioxydantes aident à contrecarrer les radicaux libres tout en défendant les tissus buccaux contre le stress oxydatif. Par conséquent, le siwak joue un rôle à la fois de nettoyant, de thérapeutique et de préventif, en fortifiant les défenses naturelles de la cavité buccale et en préservant un milieu buccal sain et équilibré [86,87].

I-4 Généralités sur le PMMA

Le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est une résine acrylique largement utilisée en dentisterie, en particulier pour les bases de prothèses dentaires, les couronnes provisoires et les prothèses amovibles, en raison de sa biocompatibilité, de son esthétique, de sa stabilité dimensionnelle et de sa facilité de manipulation. Cependant, le PMMA présente des inconvénients inhérents tels qu'une faible résistance aux chocs, un mauvais comportement à l'usure et une ténacité à la rupture limitée, qui restreignent son utilisation dans des conditions de contrainte élevée. Pour surmonter ces limites, des charges ou des fibres peuvent être incorporées dans une matrice de PMMA afin d'améliorer ses propriétés mécaniques. Le PMMA est synthétisé par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (MMA) avec des initiateurs tels que le peroxyde de benzoyle, parfois avec des accélérateurs pour les systèmes de polymérisation à froid. Sa formulation peut également inclure des charges, des pigments ou des plastifiants, ce qui lui confère rigidité, transparence et usinabilité pour les applications prothétiques dentaires [88].

1. Structure chimique et composition

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle (MMA), de formule chimique

$(C_5H_8O_2)_n$. Sa structure est constituée d'unités répétitives de la forme $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$, où chaque motif comprend un groupe méthyle ($-CH_3$) et un groupe ester ($-COOCH_3$) fixés à la chaîne carbonée principale.

La présence du groupe méthyle confère au polymère une certaine rigidité en limitant la rotation autour des liaisons de la chaîne, ce qui influence directement sa souplesse et augmente sa température de transition vitreuse. Quant au groupe ester, il contribue à la polarité et à la transparence du matériau, tout en favorisant une bonne résistance aux agents chimiques et au vieillissement. Ces caractéristiques confèrent au PMMA des propriétés mécaniques et optiques remarquables, le rendant particulièrement adapté aux applications nécessitant une grande transparence et une stabilité dimensionnelle, telles que les vitrages, les lentilles optiques et les dispositifs biomédicaux [89,90,91].

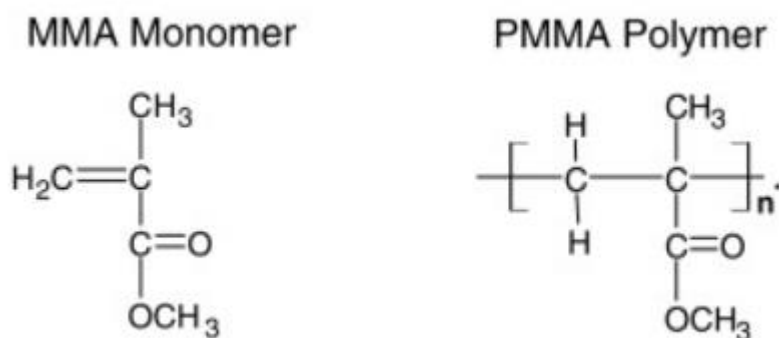


Figure I. 6 : structure du MMA monomère et PMMA polymère. [91]

2. Propriétés du PMMA

Le PMMA possède de bonnes propriétés mécaniques et physiques qui lui permettent d'être utilisé dans de nombreux domaines, notamment biomédicaux et dentaires. Il présente une résistance à la traction comprise entre 70 et 85 MPa, traduisant une bonne rigidité et une stabilité structurelle. Sa température de transition vitreuse (T_g) d'environ 105 °C assure une stabilité dimensionnelle satisfaisante sous des conditions thermiques modérées. De plus, le matériau présente une faible solubilité dans l'eau et une absorption d'humidité limitée (environ 0,5 à 1 %), ce qui le rend particulièrement adapté à une utilisation prolongée dans un

environnement buccal humide. Ces propriétés fondamentales constituent une base de référence fiable pour évaluer les améliorations apportées aux performances du matériau. Un tableau récapitulatif illustre ces caractéristiques [88].

Tableau I. 6 : Caractéristiques du PMMA utilisé.

Propriétés	Valeur	Référence
Résistance à la flexion (MPa)	60–90	[92]
Temps nécessaire pour préparer un mélange plastique non collant	4–6 min	[92]
Temps de solubilité	4 min	[92]
Temps de prise	7 min	[92]
Module d'élasticité (GPa)	2–3	[94]
Dureté Shore D	70–85	[94]
Densité g/cm ³	1,1847	[93]

3. Applications du PMMA

3.1 Restauration des prothèses dentaires

Les cliniques dentaires se retrouvent souvent face à des situations où les prothèses dentaires sont brisées et nécessitent une réparation. Ces brisures résultent principalement des propriétés mécaniques insuffisantes du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou des chutes accidentelles [95]. Diverses méthodes ont été envisagées pour renforcer la résistance du PMMA lors des réparations, y compris l'ajout de nanoparticules de dioxyde de zirconium (ZrO₂), qui a montré une amélioration notable de la résistance à la flexion. D'autre part, le PMMA photopolymérisable offre plusieurs bénéfices tels qu'une facilité d'utilisation, un temps de polymérisation maîtrisable, l'absence de soucis liés aux monomères restants, et des

caractéristiques mécaniques supérieures. Ce type de PMMA assure une robustesse inégalée comparativement aux résines thermopolymérisables ou thermodurcissables.

De plus, différents procédés de finition peuvent affecter la durabilité des réparations, y compris l'abrasion par jet d'air, le traitement au laser, le meulage à la machine, ainsi que l'immersion dans des solutions de monomères ou de solvants organiques [96]. De plus, les obturateurs — prothèses conçues pour substituer les tissus maxillaires disparus et rétablir les fonctions suite à une maxillectomie — sont généralement élaborés avec du PMMA, grâce à ses attributs esthétiques et sa facilité d'application, bien que le choix d'alternatives soit limité [95].

L'injection est privilégiée pour minimiser le retrait de polymérisation, garantissant ainsi une précision dimensionnelle et une étanchéité marginale supérieures comparativement à la méthode traditionnelle du moulage par compression. Néanmoins, les boucliers en PMMA ont quelques désavantages, comme l'apparition d'escarres sur les tissus délicats fraîchement exposés, le retrait pendant la polymérisation, et des problèmes d'ajustement dans les régions de contre-dépouilles à cause de la rigidité du matériau [97].

3.2 Regarnissage et réparation de prothèses dentaires

Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) est couramment employé en dentisterie, dépassant son utilisation traditionnelle comme matériau principal pour les prothèses dentaires. Il est utilisé pour le renforcement et la restauration des prothèses dentaires, les porte-empreintes, les couronnes temporaires, les attelles occlusales, les obturateurs pour fentes palatines, ainsi que pour la création de moulages imprimés ou fraisés et matrices de planification thérapeutique (Fig. 8). Le PMMA, qui fait partie des résines polymères incluant surtout les résines acryliques et composites, demeure le matériau privilégié pour les restaurations dentaires temporaires grâce à sa flexibilité et sa simplicité de mise en œuvre [98]. La résine PMMA activée chimiquement présente un temps d'application au fauteuil considérablement réduit, ce qui non seulement augmente le confort du patient, mais accroît également l'efficacité clinique en rendant possible le traitement d'un plus grand nombre de patients sur une période identique [99]. La remise en place des prothèses dentaires assure la stabilité, l'adhérence et la dimension

verticale de la prothèse initiale. Les méthodes de rebasage dur font généralement appel à des matériaux PMMA thermodurcissables ou thermofixables, la prothèse en place étant utilisée comme porte-empreinte. Par contre, les rebasages souples, souvent réalisés en élastomères de silicone, font office d'amortisseurs élastiques pour protéger les tissus de la bouche. On classe généralement ces matériaux de revêtement selon leur dureté de surface en revêtements souples (mous) et en revêtements durs comme le PMMA [100]. Les revêtements thermodurcis en PMMA, disponibles en poudre et en liquide, contiennent généralement des plastifiants qui diminuent la température de transition vitreuse en lubrifiant les chaînes polymères, ce qui améliore la flexibilité et la résistance. Toutefois, au fil du temps, la lixiviation des plastifiants cause une diminution de l'élasticité et une augmentation de la rigidité. Il est possible d'appliquer des revêtements en PMMA durcis à froid sur le fauteuil, supprimant ainsi la nécessité d'un traitement en laboratoire et fournissant une alternative clinique plus pratique et efficace [101].

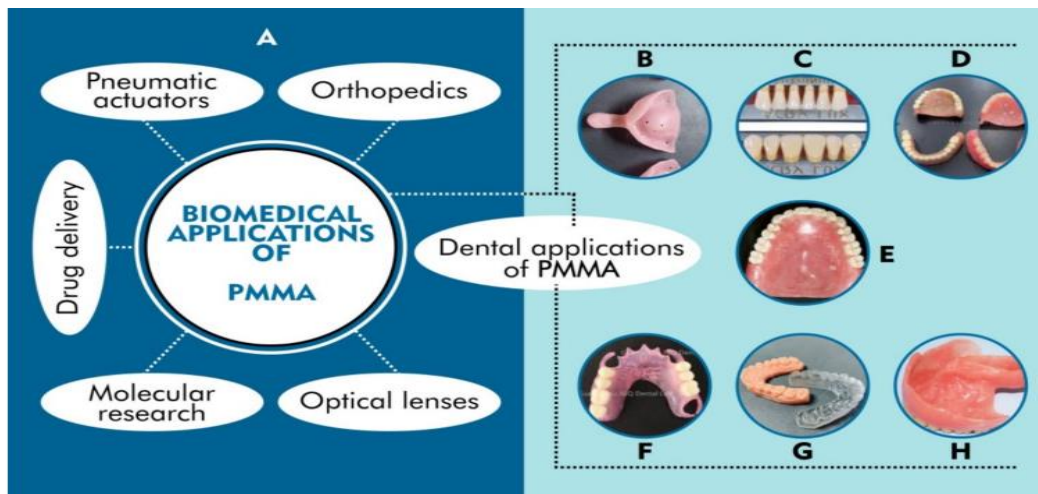


Figure I. 7 : Principales utilisations du PMMA : (a) dans divers domaines biomédicaux ; (b) porte-empreinte secondaire ; (c) dents artificielles en acrylique ; (d) prothèse dentaire avec dents en acrylique ; (e) prothèse partielle fixe provisoire et couronne ; (f) appareil orthodontique ; (g) attelle occlusale ; et (h) obturateur palatin pour le remplacement tissulaire après maxillectomie. [105]

3.3 Prothèses dentaires synthétiques

Les dentures synthétiques, en particulier les dents en acrylique fabriquées à partir de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), sont couramment produites massivement par les méthodes de moulage par injection ou de compression [95]. Ces dents artificielles sont disponibles en différentes formes, dimensions et nuances, offrant une personnalisation esthétique pour imiter avec précision l'aspect des dents naturelles du patient. Leur attachement à la base de la prothèse est assuré par une liaison chimique qui assure une intégration fonctionnelle et esthétique satisfaisante. Les dents en acrylique offrent une biocompatibilité remarquable ainsi que des caractéristiques mécaniques, esthétiques et physiques de qualité. Elles se caractérisent par une robustesse et une souplesse supérieure à celles du PMMA thermodurci, ce qui les rend moins fragiles, plus pérennes et plus simples à polir. En outre, elles sont moins lourdes que les dents en porcelaine, n'entraînent pas l'usure des dents opposées et ne produisent aucun son lors de la mastication. Leur coefficient de dilatation thermique, qui se rapproche de celui de la base prothétique, leur apporte une grande stabilité dimensionnelle [102]. Néanmoins, même si les dents sont chimiquement liées à la base en PMMA, des problèmes subsistent, tels qu'un faible pouvoir adhésif et un potentiel de décollement, généralement attribués à la diminution de la surface d'adhésion et aux forces fonctionnelles appliquées lors de la mastication. Pour remédier à ces contraintes, diverses recherches ont examiné des procédés de finition comme le sablage, le polissage mécanique et l'application d'adhésifs à base de méthacrylate de méthyle [103]. On a également constaté des progrès comparables avec l'incorporation de charges de silice, même si cette modification pourrait causer une légère réduction de la ténacité à la flexion [104].

I.5 Conclusion

Ce chapitre a présenté une vue d'ensemble des principaux matériaux étudiés, à savoir l'hydroxyapatite (HAP), le siwak et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), en tant que biomatériaux aux propriétés remarquables. L'étude a mis en évidence que le composite élaboré présente une structure cristalline bien définie, lui conférant une biocompatibilité élevée et une aptitude à être utilisé en dentisterie et en orthopédie, notamment pour la

régénération osseuse et les prothèses dentaires. Sur le plan chimique, il se distingue par une faible solubilité et une stabilité dans le milieu physiologique, assurant sa durabilité in vivo. D'un point de vue physique, le matériau présente une structure poreuse homogène et une grande surface spécifique, favorisant l'adhérence cellulaire et les échanges ioniques. Enfin, ses propriétés mécaniques ont été examinées, révélant un bon compromis entre résistance, rigidité et élasticité, bien que certaines limitations persistent selon la proportion des constituants et les conditions de traitement. L'ensemble de ces résultats met en évidence le potentiel de ce composite en tant que biomatériau multifonctionnel apte à répondre aux exigences de la biomédecine moderne.

Références

- [1] Hussain, S., & Sabiruddin, K. (2021). Effect of heat treatment on the synthesis of hydroxyapatite from Indian clam seashell by hydrothermal method. *Ceramics International*, 47(21), 29660-29669.
- [2] Franco, P. Q., João, C. F. C., Silva, J. C., & Borges, J. P. (2012). Electrospun hydroxyapatite fibers from a simple sol–gel system. *Materials Letters*, 67(1), 233-236.
- [3] Zhang, X., & Vecchio, K. S. (2006). Creation of dense hydroxyapatite (synthetic bone) by hydrothermal conversion of seashells. *Materials Science and Engineering : C*, 26(8), 1445-1450.
- [4] Venkatesan, J., & Anil, S. (2021). Hydroxyapatite derived from marine resources and their potential biomedical applications. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 26(3), 312-324.
- [5] Mallick, S., Beyene, Z., Suman, D. K., Madhual, A., Singh, B. N., & Srivastava, P. (2019). Strategies towards orthopaedic tissue engineered graft generation: current scenario and application. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 24(6), 854-869.
- [6] Awad, H. A., R. J. O’Keefe, C. H. Lee, and J. J. Mao (2014) Chapter 83 - Bone tissue engineering : Clinical challenges and emergent advances in orthopedic and craniofacial surgery. pp. 1733-1743. In : R. Lanza, R. Langer, and J. Vacanti (eds.). *Principles of Tissue Engineering*. Academic Press. Boston, MA, USA.
- [7] Place, E. S., Evans, N. D., & Stevens, M. M. (2009). Complexity in biomaterials for tissue engineering. *Nature materials*, 8(6), 457-470.
- [8] Oleiwi, J. K., Salih, S. I., & Fadhil, H. S. (2018). Study compression and impact properties of PMMA reinforced by natural fibers used in denture. *Engineering and Technology Journal*, 36(6 Part A), 652-655.
- [9] Cherchali, F. Z., Attik, N., Issaadi, H. M., Abouelleil, H., Decoret, D., Amirouche-Korichi, A., ... & Grosogeat, B. (2025). Integration of various forms of *Salvadora Persica* «Siwak» into dental composites: A pilot in vitro study. *Dental Materials*.

- [10] Sofrata A, Santangelo EM, Azeem M, Borg-Karlson A-K, Gustafsson A, Pütsep K. Benzyl isothiocyanate, a major component from the roots of *Salvadora persica* is highly active against Gram-negative bacteria. *PloS One* 2011;6(8):e23045.
- [11] Farag MA, Shakour ZT, Lübken T, Frolov A, Wessjohann LA, Mahrous E. Unraveling the metabolome composition and its implication for *Salvadora persica* L. use as dental brush via a multiplex approach of NMR and LC–MS metabolomics. *J Pharm Biomed Anal* 2021;193:113727.
- [12] Abhary M, Al-Hazmi A-A. Antibacterial activity of Miswak (*Salvadora persica* L.) extracts on oral hygiene. *J Taibah Univ Sci* 2016;10(4):513–20.
- [13] Haque MM, Alsareii SA. A review of the therapeutic effects of using miswak (*Salvadora Persica*) on oral health. *Saudi Med J* 2015;36(5):530.
- [14] He, L., Li, C., Wang, C., & Jin, P. (2026). Multiscale mechanism for synergistic enhancement of interfacial mechanical properties of Ti₂CO₂/PMMA composites by low-barrier hydrogen bonding and lapped configurations. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 201, 110111.
- [15] F. Yousefi, S.B. Mousavi, S.Z. Heris, et al., UV-shielding properties of a cost-effective hybrid PMMA-based thin film coatings using TiO₂ and ZnO nanoparticles: a comprehensive evaluation, *Sci. Rep.* 13 (1) (2023) 7116.
- [16] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, et al., Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂, *Adv. Mater.* 23 (37) (2011) 4248–4253.
- [17] C. Lamiel, I. Hussain, J.H. Warner, et al., Beyond Ti-based MXenes: a review of emerging non-Ti based metal-MXene structure, properties, and applications, *Mater. Today* 63 (2023) 313–338.
- [18] Saji, G. S., Shamnadh, M., Varma, S., Amanulla, S., Bharath, R. S., & Oommen, C. (2018). Experimental evaluation of compressive strength of PMMA-seashell based biocomposites for orthopedic applications. *Materials Today: Proceedings*, 5(8), 16509-16515.

- [19] Abia, A. B. (2021). *Développement de biomatériaux bio-activés et fonctionnalisés par des domaines de la Fibronectine humaine* (Doctoral dissertation, Université Paris-Nord-Paris XIII).
- [20] Ananthu, M., Shamnadh, M., & Dileep, P. N. (2018). Experimental evaluation on mechanical properties and wear resistance in PMMA seashell bionanocomposite for medical application. *Materials Today: Proceedings*, 5(11), 25657-25666.
- [21] Ratner, B. D., Hoffman, A. S., Schoen, F. J., & Lemons, J. E. (2004). Biomaterials science: an introduction to materials in medicine.
- [22] Lathwal, J. (2025). Properties of Biomaterial. Smart Ways of Biomaterial Designing Synthesis and Characterization: Prospects of Enhanced Application From Labs to Clinics, 21.
- [23] Brochu, B. M., Sturm, S. R., Kawase De Queiroz Goncalves, J. A., Mirsky, N. A., Sandino, A. I., Panthaki, K. Z., ... & Coelho, P. G. (2024). Advances in Bioceramics for Bone Regeneration: A Narrative Review. *Biomimetics*, 9(11), 690.
- [24] Albee, F. H. (1920). Studies in bone growth: triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis. *Annals of surgery*, 71(1), 32.
- [25] De Groot, K. (1980). Bioceramics consisting of calcium phosphate salts. *Biomaterials*, 1(1), 47-50.
- [26] Höland, W. (1997). Biocompatible and bioactive glass-ceramics—state of the art and new directions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219, 192-197.
- [27] Ogose, A., Hotta, T., Kawashima, H., Kondo, N., Gu, W., Kamura, T., & Endo, N. (2005). Comparison of hydroxyapatite and beta tricalcium phosphate as bone substitutes after excision of bone tumors. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 72(1), 94-101.

- [28] Samavedi, S., Whittington, A. R., & Goldstein, A. S. (2013). Calcium phosphate ceramics in bone tissue engineering: a review of properties and their influence on cell behavior. *Acta biomaterialia*, 9(9), 8037-8045.
- [29] Kim, H. S., Kumbar, S. G., & Nukavarapu, S. P. (2021). Biomaterial-directed cell behavior for tissue engineering. *Current Opinion in biomedical engineering*, 17, 100260.
- [30] Unal, S., Gunduz, O., Akyol, S., Ben-Nissan, B., & Oktar, F. N. (2019). Production and characterization of calcium phosphates from marine structures: The fundamentals basics. In *Marine-Derived Biomaterials for Tissue Engineering Applications* (pp. 113-135). Singapore: Springer Singapore.
- [31] Choi, G., & Evans, L. A. (2019). Calcified algae for tissue engineering. *Marine-Derived Biomaterials for tissue engineering applications*, 383-412.
- [32] Zhang, X., & Vecchio, K. S. (2006). Creation of dense hydroxyapatite (synthetic bone) by hydrothermal conversion of seashells. *Materials Science and Engineering : C*, 26(8), 1445-1450.
- [33] Hench LL, Wilson J (1993) An introduction to bioceramics. World Scientific, Singapore
- [34] Windarti, T., Darmawan, A., & Marlina, A. (2019, April). Synthesis of β -TCP by sol-gel method: Variation of Ca/P molar ratio. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 509, No. 1, p. 012147). IOP Publishing.
- [35] Ishikawa, K., Garskaite, E., & Kareiva, A. (2020). Sol–gel synthesis of calcium phosphate-based biomaterials—A review of environmentally benign, simple, and effective synthesis routes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 94(3), 551-572.
- [36] Akin, I., & Goller, G. (2016). Processing technologies for bioceramic based composites. In *Handbook of Bioceramics and Biocomposites* (pp. 639-666). Springer, Cham.

- [37] Kokubo, T. (Ed.). (2008). *Bioceramics and their clinical applications*. Elsevier.
- [38] Ungureanu, D. N., Angelescu, N. I. C. O. L. A. E., Ion, R. M., Stoian, E. V., & Rizescu, C. Z. (2011). Synthesis and characterization of hydroxyapatite nanopowders by chemical precipitation. *Recent Researches in Communications, Automation, Signal Processing, Nanotechnology, Astronomy and Nuclear Physics*, 296-301.
- [39] HEINTZ, M. J. M. (2017). *Synthèse et consolidation à basse température de biocéramiques en apatite phosphocalcique carbonatée* (Doctoral dissertation, Université de Limoges).
- [40] Garcia, S. D. (2012). *Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse: vers l'identification des sites actifs* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [41] Torres-Romero, S., Mendoza-Acosta, A., Flores-Cortez, M. R., Gamez-Serna, F., Váldez-Robles, A. S., & Soto-Robles, C. A. (2024). Hydroxyapatite production techniques: Overview of precipitation, sol–gel, hydrothermal, and thermal decomposition methods. *IOSR J. Appl. Chem*, 17, 56-64.
- [42] Earl, J. S., Wood, D. J., & Milne, S. J. (2006, February). Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 26, No. 1, p. 268). IOP Publishing.
- [43] Mocioiu, A. M., Tutuianu, R., Cursaru, L. M., Piticescu, R. M., Stanciu, P., Vasile, B. S., ... & Meghea, A. (2019). 3D structures of hydroxyapatite obtained from Rapana venosa shells using hydrothermal synthesis followed by 3D printing. *Journal of Materials Science*, 54(22), 13901-13913.
- [44] Du, X., Chu, Y., Xing, S., & Dong, L. (2009). Hydrothermal synthesis of calcium hydroxyapatite nanorods in the presence of PVP. *Journal of materials science*, 44(23), 6273-6279.

- [45] Hussain, S., & Sabiruddin, K. (2021). Effect of heat treatment on the synthesis of hydroxyapatite from Indian clam seashell by hydrothermal method. *Ceramics International*, 47(21), 29660-29669.
- [46] Catauro, M., Bollino, F., Papale, F., & Lamanna, G. (2015). TiO₂/PCL hybrid layers prepared via sol-gel dip coating for the surface modification of titanium implants: characterization and bioactivity evaluation. *Applied Mechanics and Materials*, 760, 353-358.
- [47] Yusoff, Y. M., Salimi, M. N. A., & Anuar, A. (2015, May). Preparation of hydroxyapatite nanoparticles by sol-gel method with optimum processing parameters. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1660, No. 1, p. 070054). AIP Publishing LLC.
- [48] Karunakaran, G., Cho, E. B., Thirumurugan, K., Kumar, G. S., Kolesnikov, E., Boobalan, S., ... & Rajendran, S. (2021). Mesoporous Mn-doped hydroxyapatite nanorods obtained via pyridinium chloride enabled microwave-assisted synthesis by utilizing *Donax variabilis* seashells for implant applications. *Materials Science and Engineering: C*, 126, 112170.
- [49] Sikder, P., Ren, Y., & Bhaduri, S. B. (2020). Microwave processing of calcium phosphate and magnesium phosphate based orthopedic bioceramics: A state-of-the-art review. *Acta Biomaterialia*, 111, 29-53.
- [50] Park, K. H., Song, H. J., & Park, Y. J. (2022). Microwave treatment of calcium phosphate/titanium dioxide composite to improve protein adsorption. *Materials*, 15(14), 4773.
- [51] Goujon, P. A. (2020). *Synthèse par flash combustion et voie solide de formulations céramiques diélectriques dans le diagramme de phase ternaire CaO/ZrO₂/TiO₂* (Doctoral dissertation, Normandie Université).
- [52] Rao, R. R., Roopa, H. N., & Kannan, T. S. (1997). Solid state synthesis and thermal stability of HAP and HAP- β -TCP composite ceramic powders. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8(8), 511-518.
- [53] Toumi, M., Smiri-Dogguy, L., & Bulou, A. (2002, March). Structure cristalline et spectres Raman polarisés de Na₁, 5Sm₈, 5 (SiO₄) 6FO. In *Annales de Chimie Science des Matériaux* (Vol. 27, No. 2, pp. 17-26). No longer published by Elsevier.

- [54] Garcia, S. D. (2012). *Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse: vers l'identification des sites actifs* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [55] Tõnsuaadu, K., Gross, K. A., Plūduma, L., & Veiderma, M. (2012). A review on the thermal stability of calcium apatites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(2), 647-659.
- [56] Lazić, S., Zec, S., Miljević, N., & Milonjić, S. (2001). The effect of temperature on the properties of hydroxyapatite precipitated from calcium hydroxide and phosphoric acid. *Thermochimica Acta*, 374(1), 13-22.
- [57] Bezzi, G., Celotti, G., Landi, E., La Torretta, T. M. G., Sopyan, I., & Tampieri, A. (2003). A novel sol-gel technique for hydroxyapatite preparation. *Materials Chemistry and Physics*, 78(3), 816-824.
- [58] Dorozhkin, S. V. (2009). Calcium orthophosphate-based biocomposites and hybrid biomaterials. *Journal of Materials Science*, 44(9), 2343-2387.
- [59] Saranya, R., Devi, B. A., & Sundaram, N. M. (2023). Preparation of ciprofloxacin-loaded oyster shell derived hydroxyapatite composite film for biomedical applications. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 59(3), 621-632.
- [60] Zhong, S., Wen, Z., Chen, J., Li, Q., Shi, X., Ding, S., & Zhang, Q. (2017). Effects for rapid conversion from abalone shell to hydroxyapatite nanosheets by ionic surfactants. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 708-712.
- [61] Dhanaraj, K., & Suresh, G. (2018). Conversion of waste sea shell (*Anadara granosa*) into valuable nanohydroxyapatite (nHAp) for biomedical applications. *Vacuum*, 152, 222-230.
- [62] Aldabib, J. M., & Ishak, Z. A. M. (2020). Effect of hydroxyapatite filler concentration on mechanical properties of poly (methyl methacrylate) denture base. *SN Applied Sciences*, 2(4), 732.

- [63] Imani, M. M., Fatahi, P., Golshah, A., Mobarakeh, M. S., & Safaei, M. (2025). Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite-based nanocomposite coating with Alginate biopolymer and MgO nanoparticles for enhanced Antibacterial Properties. *Open Ceramics*, 100799.
- [64] Bahamonde-Duarte, J., Briceño, S., Vizuete, K., Debut, A., Borrero-González, L. J., & González, G. (2025). Fluorescent Chitosan-Europium hydroxyapatite beads for drug delivery. *Carbon Trends*, 100513.
- [65] Pusparizkita, Y. M., Faizal, R. A., Negara, S. A. P., Ismail, R., Jamari, J., & Bayuseno, A. P. (2025). A microwave-assisted hydrothermal method for rapidly synthesizing nanocrystalline carbonated hydroxyapatite from calcium resources in crab shell waste. *Next Materials*, 9, 100946.
- [66] Kogut, K., Kasprzyk, K., Zawadzka, E., & Warycha, J. (2025). Hydroxyapatite composite from natural materials prepared by hydrothermal processing. *South African Journal of Chemical Engineering*, 52, 183-188.
- [67] Shariffuddin, J. H., Jones, M. I., & Patterson, D. A. (2013). Greener photocatalysts: Hydroxyapatite derived from waste mussel shells for the photocatalytic degradation of a model azo dye wastewater. *chemical engineering research and design*, 91(9), 1693-1704.
- [68] Achelhi, K. (2012). *Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [69] Bai, G. (2021). *Modification de céramiques d'hydroxyapatite par irradiation électronique et/ou irradiation UV et/ou par plasma froid* (Doctoral dissertation, Université de Lille).
- [70] LAACHER Lamia, L. C. E. Détermination des paramètres qui influent sur la synthèse d'hydroxyapatite.
- [71] Nadia Chelli-Chentouf , Aicha Tir Touil Meddah , Catherine Mullie´ , Abdelkader Aoues , Boumediene Meddah , In vitro and in vivo antimicrobial activity of Algerian Hoggar

Salvadora persica L. extracts against microbial strains from children's oral cavity, [Journal of Ethnopharmacology](#), 144 (2012):57-66

[72] Habtemariam S) Going Back to the Good Old Days: The Merit of Crude Plant Drug Mixtures in the 21st Century. *Int J Complement Altern Med*, 6(2) (2017):00182

[73] Maged S. Abdel-Kader , Prawez Alam , Y.T. Kamal , Khalid M. Alkharfy , Ahmed I. Foudah , Saleh I. Alqasoumi , Optimization of the extraction condition for benzyl isothiocyanate contents in *Salvadora persica* roots “Siwak”, [Saudi Pharmaceutical Journal](#), 27 (6), (2019): 756-755

[74] Fahd Aljarbou, Abdurahman A. Niazy, Rhodanne Nicole A. Lambarte, Ramzi A. Mothana, Abdulaziz Binrayes, Mohammad Al-Obaida , Hadi M. Alamri , Efficacy of *Salvadora persica* root extract as an endodontic irrigant – An in-vitro evaluation, *Journal of Herbal ,Medicine*, 34 (2022): 100564

[75] Livermore, D.M., Multiple mechanisms of antimicrobial resistance in *Pseudomonas aeruginosa*: Our Worst Nightmare? *Clinical Infectious Diseases* 34 (5), (2002) :634–640.

[76] Adan, A., Kiraz, Y., Baran, Y.,. Cell proliferation and cytotoxicity assays. *Curr. Pharm. Biotechnol.* 17 (14), (2016) :1213–1221.

[77] Raman Ahmadi , Babak Ghanbarzadeh , Ali Ayaseh , Hossein Samadi Kafil , Hazal Özyurt , Adib Katourani , Alireza Ostadrahimi, The antimicrobial bio-nanocomposite containing non-hydrolyzed cellulose nanofiber (CNF) and Miswak (*Salvadora persica* L.) extract, [Carbohydrate Polymers](#), 214 (2019): 15-25

[78] Haque, M., et S. Alsareii. « A review of the therapeutic effects of using miswak (*Salvadora Persica*) on oral health ». *Saudi medical journal* , 36 (5), (2015): 530-43.

[79] Mohamed, S., Y. Almulaiky, Y. Ahmed, O. Al-Bar, et I. Ibrahim. « Purification and characterization of α Amylase from miswak *Salvadora Persica* ». *BMC complementary and alternative medicine* 14 (2014):119

- [80] Paliwal, S., R. Chauhan, A. Siddiqui, S. Paliwal, et J. Sharma. « Evaluation of antifungal activity of *Salvadora persica* Linn. leaves », *Natural product radiance* 6(5), (2007) : 372-74.
- [81] Siddeeqh, S., A. Parida, M. Jose, et V. Pai. « Estimation of antimicrobial properties of aqueous and alcoholic extracts of *Salvadora Persica* (miswak) on oral microbial pathogens : an invitro study ». *Journal of clinical and diagnostic research: JCDR* 10(9), (2016): 13-16.
- [82] Khalaf, H. A. R. (2013). Effect of siwak on certain mechanical properties of acrylic resin. *Journal of Oral and Dental Research*, 1(1), 40-45.
- [83] Abhary, M., & Al-Hazmi, A. A. (2016). Antibacterial activity of Miswak (*Salvadora persica* L.) extracts on oral hygiene. *Journal of Taibah University for Science*, 10(4), 513-520.
- [84] Hindi, J., Abdul Salam, A. A., K, M., BM, G., YM, S., & Ibrahim, A. (2024). Characterization of Novel Cellulosic *Salvadora Persica* Fiber for Potentiality in Polymer Matrix Composites. *Journal of Natural Fibers*, 21(1), 2409874.
- [85] Rafiqah, S. A., Diyana, A. N., Abdan, K., & Sapuan, S. M. (2023). Effect of alkaline treatment on mechanical and thermal properties of Miswak (*Salvadora persica*) fiber-reinforced polylactic acid. *Polymers*, 15(9), 2228.
- [86] Balto, H., Al-Sanie, I., Al-Beshri, S., & Aldrees, A. (2017). Effectiveness of *Salvadora persica* extracts against common oral pathogens. *The Saudi dental journal*, 29(1), 1-6.
- [87] Halawany, H. S. (2012). A review on miswak (*Salvadora persica*) and its effect on various aspects of oral health. *The Saudi dental journal*, 24(2), 63-69.
- [88] Yerou, A., Khatir, O., Bouziane, M. M., Elmeguenni, M., Khedr, M., & Järvenpää, A. (2025). Eco-friendly reinforcement of dental composites with poly (methyl methacrylate) and hydroxyapatite synthesized from eggshell waste. *Dental Materials*.
- [89] Billmeyer, F. W. (1984). *Textbook of polymer science*. John Wiley & Sons.
- [90] Karthick, R., Sirisha, P., & Sankar, M. R. (2014). Mechanical and tribological properties of PMMA-sea shell based biocomposite for dental application. *Procedia materials science*, 6, 1989-2000.

- [91] Öztürk, B., Aydınoğlu, A., & Hazar, A. B. Y. (2023). Emerging polymers in dentistry. In *Handbook of Polymers in Medicine* (pp. 527-573). Woodhead Publishing.
- [92] Seesala VS, Sheikh L, Basu B, Mukherjee S. Mechanical and bioactive properties of PMMA bone cement: a review. *ACS Biomater Sci Eng* 2024;10(10):5939–59. *Dental Materials* xxx (xxxx) xxx.
- [93] Chung JP, Seong YM, Kim TY, Choi Y, Kim TH, Choi HJ, et al. Development of a PMMA phantom as a practical alternative for quality control of gamma Knife® dosimetry. *Radiat Oncol* 2018;13:176.
- [94] Sabri BA, Satgunam M, Abreeza NM, Abed NA. A review on enhancements of PMMA denture base material with different nano-fillers. *Cogent Eng* 2021;8(1): 1875968.
- [95] Zafar, M. S. (2020). Prosthodontic applications of polymethyl methacrylate (PMMA): An update. *Polymers*, 12(10), 2299.
- [96] Kumar, P. A., Iniyar, K., Balasubramaniam, R., Viswanathan, M., Hines, P. A. J., & Monnica, V. (2019). The Effect of Surface Treatments on the Shear Bond Strength of Acrylic Resin Denture Base With Different Repair Acrylic Resin: An: In Vitro: Study. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, 11(Suppl 2), S380-S384.
- [97] Deepika, K., Goel, S., Gupta, R., & Jain, R. A. (2023). Application of Polyvinyl chloride sheet as delayed surgical obturator in maxillectomy defects secondary to mucormycosis-A case series. *Journal of oral biology and craniofacial research*, 13(2), 207-209.
- [98] Lopes-Rocha, L., Gonçalves, V. M., Cunha, S. C., Fernandes, J. O., Pinho, T., & Tiritan, M. E. (2023). Evaluation of BPA and Bis-GMA release from recent dental composite materials by LC-MS/MS. *Separations*, 10(8), 455.
- [99] Barqawi, L., & Kanot, S. (2024). A comparative clinical performance of polymethyl methacrylate (PMMA) and urethane dimethacrylate (UDMA) materials in Provisional fixed prostheses. *Cureus*, 16(6).
- [100] Kreve, S., & Dos Reis, A. C. (2019). Denture liners: A systematic review relative to adhesion and mechanical properties. *The scientific world journal*, 2019(1), 6913080.

- [101] Kostić, M., Igić, M., Gligorijević, N., Nikolić, V., Stošić, N., & Nikolić, L. (2022). The use of acrylate polymers in dentistry. *Polymers*, 14(21), 4511.
- [102] Muhammad, N., Sarfraz, Z., Zafar, M. S., Liaqat, S., Rahim, A., Ahmad, P., ... & Khandaker, M. U. (2022). Characterization of various acrylate based artificial teeth for denture fabrication. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 33(2), 17.
- [103] Tzanakakis, E. G., Pandoleon, P., Sarafianou, A., & Kontonasaki, E. (2023). Adhesion of conventional, 3D-printed and milled artificial teeth to resin substrates for complete dentures: a narrative review. *Polymers*, 15(11), 2488.
- [104] Raszewski, Z., Kulbacka, J., Pakuła, D., Brząkański, D., & Przekop, R. E. (2023). FeldSpar-Modified methacrylic composite for fabrication of prosthetic teeth. *Materials*, 16(10), 3674.
- [105] Edo, G. I., Yousif, E., & Al-Mashhadani, M. H. (2025). Polymethyl Methacrylate (PMMA): An Overview of Its Biological Activities, Properties, Polymerization, Modifications, and Dental and Industrial Applications. *Regenerative Engineering and Translational Medicine*, 1-27.

Chapitre II Méthodologie

II.1 Introduction

L'hydroxyapatite [HA, $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$] est une substance minérale. Est un matériau bioactif de qualité supérieure dont la structure et la composition chimique se rapprochent étroitement des éléments minéraux présents dans les dents et les os naturels. Il favorise l'ostéointégration et le développement osseux dans les domaines dentaire, orthopédique et maxillo-facial. Habituellement, les revêtements d'AH sont utilisés sur des implants en alliage de titane/acier inoxydable pour traiter les augmentations et les anomalies osseuses. On recherche chez l'AH la bioactivité (aptitude à générer un matériau semblable à l'apatite osseuse), l'ostéoconductivité (aptitude à créer le cadre adéquat) et la biocompatibilité (aptitude à être en contact sans engendrer de réaction néfaste sur l'organisme vivant) [1,2,28].

Nous avons utilisé la méthode de co-précipitation pour la synthèse de l'hydroxyapatite (HAp) car c'est l'une des techniques les plus largement utilisées et préférées. Cette méthode est peu coûteuse, facile à mettre en œuvre et permet de produire de l'hydroxyapatite de haute pureté. Elle offre également des avantages tels que la simplicité du processus, le faible coût et la possibilité de contrôler le degré de cristallisation et la taille des particules des poudres finales [3].

Dans cette méthode, les agents précipitants se dissolvent uniformément dans la solution et les ions réactifs sont progressivement libérés au fur et à mesure de la réaction chimique. Cette libération progressive minimise les inhomogénéités locales qui peuvent se produire lorsque l'agent précipitant est ajouté directement dans la solution. Par conséquent, la méthode de co-précipitation permet de mieux contrôler l'homogénéité et la morphologie de l'hydroxyapatite synthétisée [4].

Dans cette étude, nous avons choisi les coquilles d'œuf comme source naturelle et durable de calcium. Les coquilles d'œuf sont largement disponibles, souvent jetées comme déchets, et représentent une matière première écologique et rentable pour la synthèse de l'hydroxyapatite (HAp). Composées d'environ 97 % de carbonate de calcium (CaCO_3), les coquilles d'œuf constituent une forme riche et accessible de calcium. Malgré leur potentiel, relativement peu d'études ont exploré l'utilisation des coquilles d'œuf comme précurseur de calcium pour la production d'HAp. Cette lacune dans la recherche souligne la nécessité d'approfondir les

recherches sur la valorisation des déchets de coquilles d'œufs pour la synthèse durable de l'hydroxyapatite [5,6].

Dans ce chapitre, nous avons également étudié les caractérisations du siwak. Ce dernier s'avère particulièrement efficace pour prévenir l'aggravation des caries en inhibant la croissance des bactéries responsables. Il contient naturellement du fluor, qui contribue au renforcement de l'émail dentaire et à la prévention des lésions carieuses [7]. Contrairement aux dentifrices commerciaux, le siwak ne renferme pas de produits chimiques potentiellement nocifs. Au contraire, il est riche en minéraux tels que le chlorure, le bicarbonate de sodium et le potassium, qui participent au maintien de l'équilibre du pH buccal et contribuent ainsi à la protection contre les caries et les maladies parodontales [8,9]. De plus, son utilisation régulière favorise l'élimination des taches superficielles sur l'émail dentaire, renforçant son intérêt comme alternative naturelle pour l'hygiène bucco-dentaire [10,11].

La poudre de siwak, obtenue par broyage fin des bâtonnets de *Salvadora persica*, constitue une forme concentrée de ce matériau naturel. Elle renferme divers constituants bioactifs tels que des antioxydants, des tanins, des polyphénols, des flavonoïdes ainsi que des minéraux essentiels, jouant un rôle important dans l'amélioration de la santé bucco-dentaire. Grâce à ses propriétés antimicrobiennes, cette poudre peut inhiber la croissance de bactéries et de champignons, tout en stimulant la production de salive, un facteur clé pour l'hygiène buccale et la protection des gencives. Par ailleurs, plusieurs études suggèrent que ses composants bioactifs peuvent également avoir des effets bénéfiques sur le système immunitaire et le fonctionnement digestif [12].

Finalement, nous avons créé le composite PMMA/HAP et PMMA/Siwak, puis étudié les propriétés de ce composite en effectuant des analyses granulométriques, thermiques et mécaniques, complétées par des observations à l'échelle microscopique. Afin d'évaluer la dimension et la distribution des particules, la stabilité thermique, ainsi que la solidité des matériaux. Cependant Les observations au microscope visent à garantir une homogénéité adéquate et une bonne adhérence entre les différentes phases, contribuant ainsi à la cohésion structurale et à la compatibilité des éléments au sein du composite.

II.2 Préparation de la matière première (coquilles d'œufs)

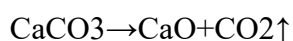
La coquille d'œuf est une source naturelle riche en carbonate de calcium (CaCO_3), représentant environ 95 % de sa composition totale. Son utilisation comme précurseur calcique pour la synthèse de l'hydroxyapatite présente de nombreux avantages économiques et environnementaux. En effet, il s'agit d'un déchet biodégradable, facilement disponible, souvent jeté sans valorisation, et dont la réutilisation contribue à la réduction des déchets tout en fournissant une matière première peu coûteuse et respectueuse de l'environnement [13].

1. Collecte et nettoyage

Les coquilles d'œufs ont été collectées à partir des déchets ménagers locaux. Elles sont ensuite soigneusement lavées à l'eau distillée chaude (environ 100 °C) afin d'éliminer les résidus organiques, les membranes internes ainsi que les impuretés de surface. Cette étape est essentielle pour garantir la pureté de la matière première avant les traitements thermiques et chimiques ultérieurs. Après nettoyage, séchée à l'air pendant 24 heures pour éliminer toute humidité. Les coquilles d'œufs sont broyées à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine, puis tamisées afin d'assurer une granulométrie homogène, essentielle pour une réactivité uniforme lors de la synthèse de l'hydroxyapatite [14].

2. Calcination

Pour obtenir de l'oxyde de calcium (CaO), les coquilles d'œufs, riches en carbonate de calcium (CaCO_3), ont été calcinées à une température de 900 °C pendant 2 à 3 heures. Avant la calcination, les coquilles ont été soigneusement lavées à l'eau distillée, puis séchées à 100 °C pendant une nuit afin d'éliminer toute trace d'humidité. Après séchage, elles ont été pulvérisées pour obtenir une poudre fine, puis soumises au traitement thermique. Ce processus thermique permet la décomposition du CaCO_3 en CaO et CO_2 , selon la réaction suivante[14,15]:



II.2.1 Synthèse de l'n-HAp par co-précipitation

Les synthèses les plus couramment utilisées et les mieux maîtrisées par co-précipitation sont généralement réalisées à partir de l'oxyde de calcium (CaO). Toutefois, dans notre étude, la synthèse de l'hydroxyapatite a été effectuée à partir du carbonate de calcium (CaCO₃). Ce dernier a été choisi comme source de calcium en raison de sa disponibilité, de son faible coût et de son origine naturelle, notamment à partir de coquilles d'œufs.

a. Réactifs utilisés

- Source de calcium : CaO (extrait des coquillages de d'œuf)
- Source de phosphore : (H₃PO₄) (Acide phosphorique)
- Ajustement du pH : NaOH
- Eau distillée

b. Mode opératoire

Deux solutions ont été préparées séparément : la première en dissolvant l'oxyde de calcium (CaO) dans de l'eau distillée pour former une solution de Ca(OH)₂, et la seconde en dissolvant le phosphate d'ammonium (H₃PO₄) dans de l'eau distillée. Chaque solution a été agitée pendant une heure à température ambiante pour assurer une bonne homogénéisation [16].

Par la suite, la solution de phosphate d'ammonium a été ajoutée goutte à goutte à la solution de Ca(OH)₂, sous agitation continue. Ajouter de NaOH pour maintenir le pH dans la plage de 9 à 11. Le mélange a été maintenu sous agitation pendant 24 heures afin de permettre la formation complète du précipité de la nano-hydroxyapatite.

Le précipité obtenu a été ensuite filtré, puis séché dans une étuve à 100 °C pendant 24 heures. Après séchage, le produit a été broyé finement, puis calciné dans un four à 900 °C pendant 2 heures pour améliorer sa cristallinité et éliminer les impuretés organiques.

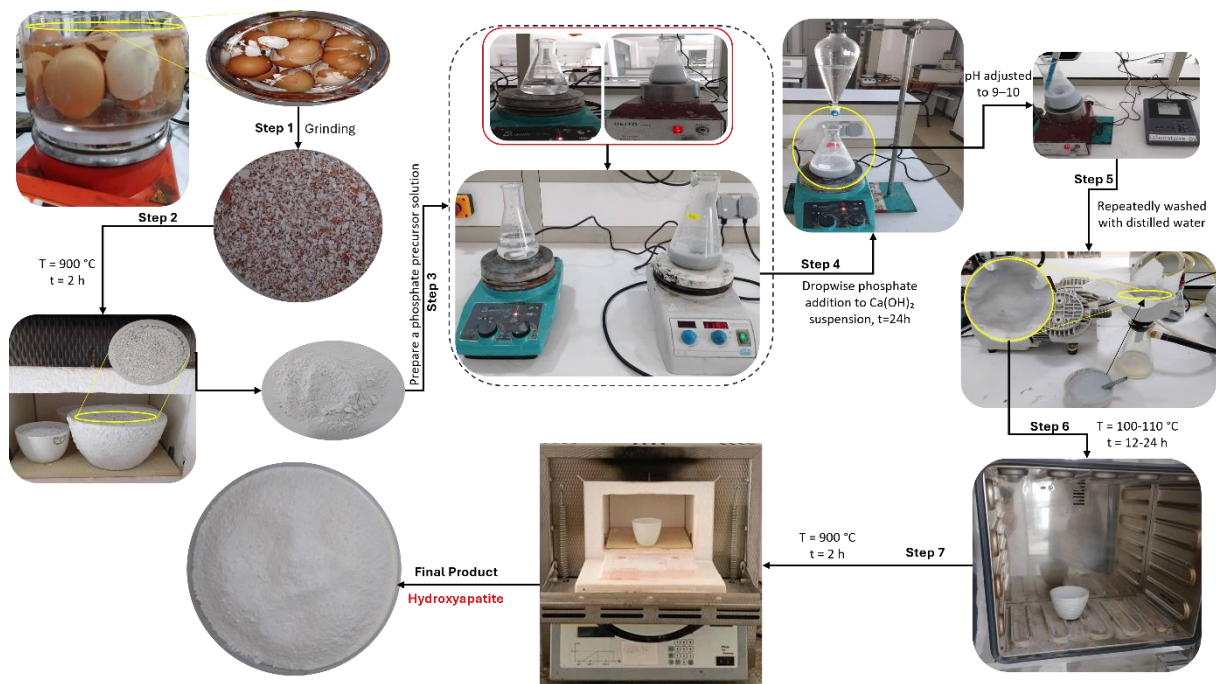


Figure II. 1 : Schéma présentant les étapes de préparation de la nano-HAp.

II.2.2 Composites polymères/HAp

L'incorporation de HAp dans le PMMA a été réalisée afin d'améliorer les performances mécaniques et biologiques du composite. Des formulations de composite contenant 0, 10, 20 et 30 % en poids de HAp (par rapport à la masse de poudre de PMMA) ont été préparées. Les poudres ont été pesées à l'aide d'une balance analytique avec une précision de $\pm 0,001\text{ g}$ afin de garantir la précision. Les poudres de PMMA et d'HAp ont d'abord été prémélangées pendant 5 minutes à 500 tr/min à l'aide d'un agitateur mécanique (agitateur numérique à tête haute IKA RW 20) afin d'obtenir un mélange homogène. Ensuite, le monomère liquide (MMA) a été progressivement ajouté au mélange de poudres tout en agitant à une vitesse réduite d'environ 300 à 400 tr/min pendant 3 à 5 minutes supplémentaires. Cet ajustement a permis de minimiser l'emprisonnement d'air et d'améliorer le mouillage des particules. Afin d'améliorer encore l'homogénéité, la pâte visqueuse a été brièvement homogénéisée sous vide partiel, réduisant ainsi le risque de porosité dans le matériau durci. Le mélange obtenu a ensuite été versé dans des moules en silicone correspondant aux géométries requises pour les échantillons. La polymérisation a été effectuée à température ambiante (T_A , $\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) pendant

environ 25 minutes, conformément aux recommandations du fabricant. Après démoulage, tous les échantillons ont été conservés dans les conditions ambiantes du laboratoire jusqu'à leur caractérisation.

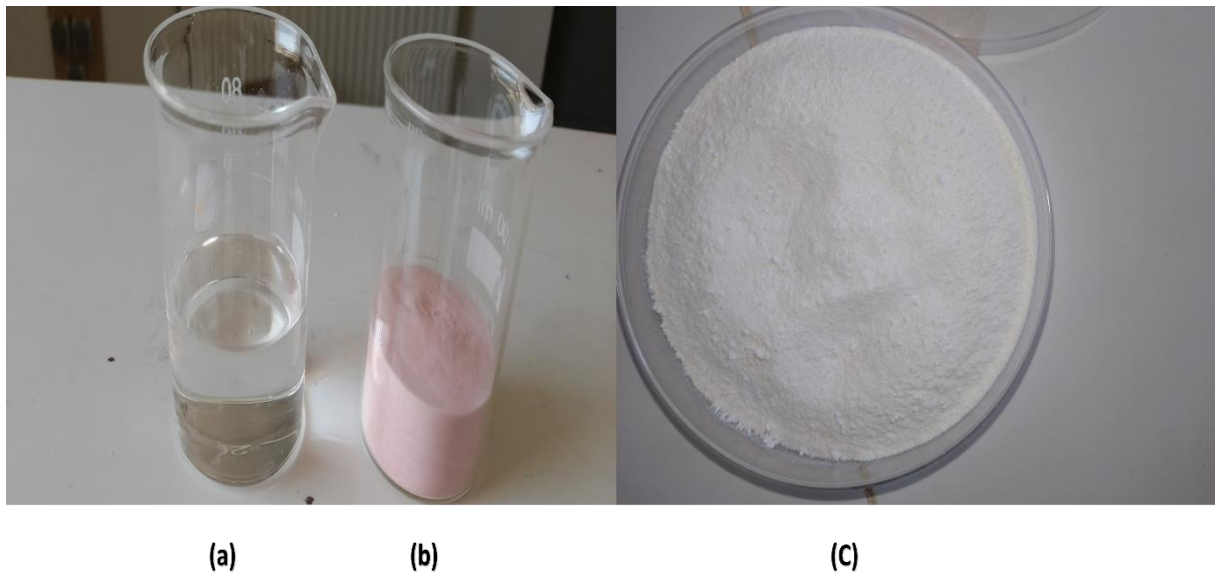


Figure II. 2 : où (a) : monomère, (b) : poudre (PMMA) et (c) : HAp.

II.2.3 Composite PMMA/siwak

Les matériaux sélectionnés pour la fabrication des échantillons destinés aux prothèses dentaires sont constitués de poudre de Siwak renforcée et de résine acrylique polyméthacrylate de méthyle (PMMA), fournie par la société Spofa Dental. Quatre types d'échantillons ont été préparés, contenant respectivement 0 %, 3 %, 5 % et 7 % de poudre de Siwak.

La technique de stratification à sec a été employée pour l'élaboration des composites. Le mélange de base est constitué de résine acrylique PMMA et de monomère de méthacrylate de méthyle (MMA) selon un rapport volumétrique de 2/1 (PMMA/MMA) [17]. La poudre de Siwak a été incorporée progressivement au mélange, puis l'ensemble a été soigneusement homogénéisé afin d'assurer une répartition uniforme du renfort. Les échantillons ont ensuite été moulés à l'aide d'un moule métallique en aluminium, conçu conformément aux

dimensions normalisées des spécimens. L'ensemble du processus de préparation a été réalisé à une température ambiante contrôlée de 20 °C.

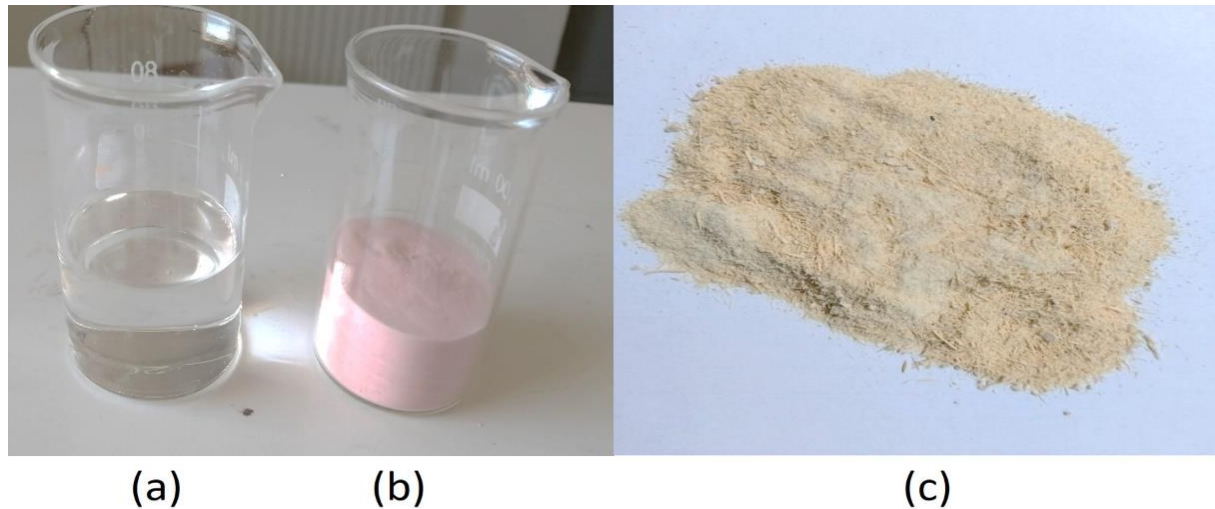


Figure II. 3 : où (a) : monomère, (b) : poudre (PMMA) et (c) : particules de siwak.

II.3 Caractérisations des matériaux

II.3.1 Composition et Granulométrie

1- XRF (Fluorescence des rayons X)

Le CaO obtenu à partir de coquilles d'œufs de poule calcinées a été analysé à l'aide de la technique XRF (fluorescence X) afin de déterminer sa composition élémentaire. Afin de confirmer que la température et la durée utilisées pendant le processus de calcination étaient suffisantes pour assurer la transformation complète du carbonate de calcium (CaCO_3) en oxyde de calcium (CaO).

2- Granulométrie

Granulométrie de la poudre d'HAp synthétisée La distribution granulométrique de la poudre d'HAp élaborée a été déterminée par diffraction laser à l'aide d'un Malvern Mastersizer Hydro 2000 MU, avec de l'eau distillée comme dispersant. La figure III.4 montre les équipements utilisés pour l'analyse granulométrique.



Figure II. 4 : Photo de l'appareil Granulométrie.

3- Diffraction des rayons X (DRX) de HAp

L'analyse DRX de l'HAp a été réalisée pour caractériser la phase cristalline. L'échantillon composite a été finement broyé pour obtenir une poudre homogène afin d'assurer une bonne représentativité des pics de diffraction. La poudre a ensuite été déposée sur un porte-échantillon, en veillant à ce que la surface soit plane et régulière. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre à rayons X fonctionnant typiquement avec le rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Le balayage angulaire (2θ) a été effectué dans une plage typique de 10° à 70° , avec une vitesse de balayage appropriée (par exemple, $0,02^\circ/\text{s}$). Le spectre obtenu permet d'identifier les pics caractéristiques du HAp, notamment autour de $2\theta = 25,8^\circ$, $31,7^\circ$, $32,9^\circ$ et 34° , correspondant aux plans cristallins (002), (211), (112) et (300). La structure cristalline de la phase inorganique et son intégration dans le composite. La figure III.5 illustre l'appareil utilisés pour l'analyse granulométrique.



Figure II.5 : Photo de l'appareil DRX.

4- analyse FTIR

L'analyse FTIR du composite d'hydroxyapatite a été réalisée pour identifier les groupes fonctionnels et la composition élémentaire. L'échantillon composite a d'abord été finement broyé pour garantir l'homogénéité chimique. L'analyse a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR (Bruker, modèle Alpha II) dans la gamme spectrale de 4000 à 400 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} et 16 à 32 balayages cumulés pour améliorer le rapport signal/bruit. Le spectre obtenu permet d'identifier des bandes d'absorption caractéristiques, notamment celles correspondant aux groupes phosphates (PO_4^{3-}) autour de 560, 600 et 1040 cm^{-1} , et éventuellement aux groupes hydroxyles (OH^-) autour de 3570 cm^{-1} .

II.3.2 Caractérisation thermique

1. Analyse DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est l'une des techniques d'analyse thermique les plus utilisées. La DSC mesure les variations d'enthalpie d'un matériau à la suite de changements de ses propriétés chimiques et physiques en fonction de la température ou du temps. Rapide, sensible et facile à utiliser, cette méthode permet d'identifier et de caractériser les matériaux. La DSC est la méthode idéale pour déterminer les quantités thermiques, étudier les processus thermiques et caractériser ou comparer les matériaux. La préparation des échantillons est simple et ne nécessite que des quantités infimes de matériau. L'analyse DSC a été réalisée sur le DSC 131 de CETARAM Instrumentation sur un très petit morceau de matériaux.

2. Analyse ATG

L'analyse thermogravimétrique (ATG) utilise la chaleur pour provoquer des réactions et des changements physiques dans un matériau afin de décrire la composition de la formulation et de détecter rapidement sa consistance. Elle fournit une mesure quantitative de la variation de masse des matériaux associée à la transition et à la dégradation thermique par déshydratation, décomposition et oxydation d'un échantillon en fonction du temps et de la température. Cette technique est adaptée à l'examen de la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Ce test nécessite une bonne précision dans les différentes mesures (masse, température et variation de température). Comme pour la DSC, l'analyse TGA a également été réalisée sur le matériau afin d'évaluer et de comparer les températures de dégradation. La poudre a été chauffée pour atteindre une température de 1000°C/min à partir de la température ambiante, à une vitesse de chauffage de 10°C/min. La figure III.6 montre les équipements utilisés pour le test ATG.

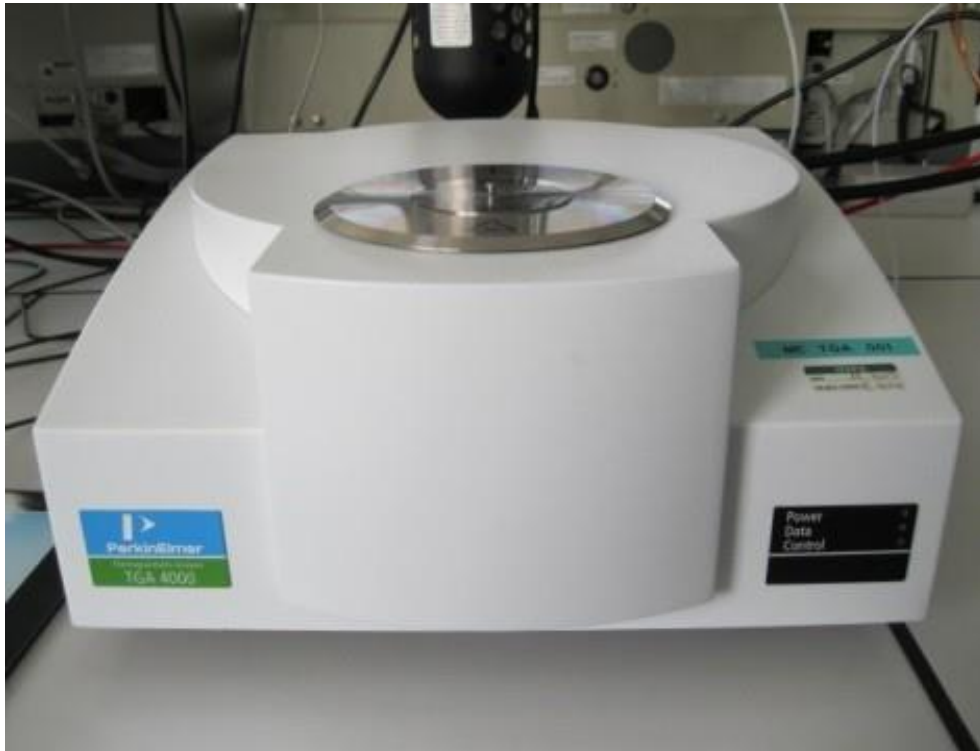


Figure II. 6 : Photo de l'appareil ATG.

II.3.3 Caractérisation Mécanique

1. Essais de traction et compression

Des essais mécaniques ont été réalisés afin d'évaluer le comportement en traction et en compression des composites PMMA/HAp, en mettant l'accent sur l'évaluation de l'influence du renforcement HAp sur la résistance, la rigidité et les caractéristiques de déformation. La figure III.7 représente un schéma des éprouvettes de traction, conformément à la norme ISO 527-2 (5 A) [18]. Les essais de traction ont été réalisés conformément aux normes ISO 527-2 (5 A) à l'aide d'une machine d'essai universelle (Zwick Roell, capacité de 22 kN).

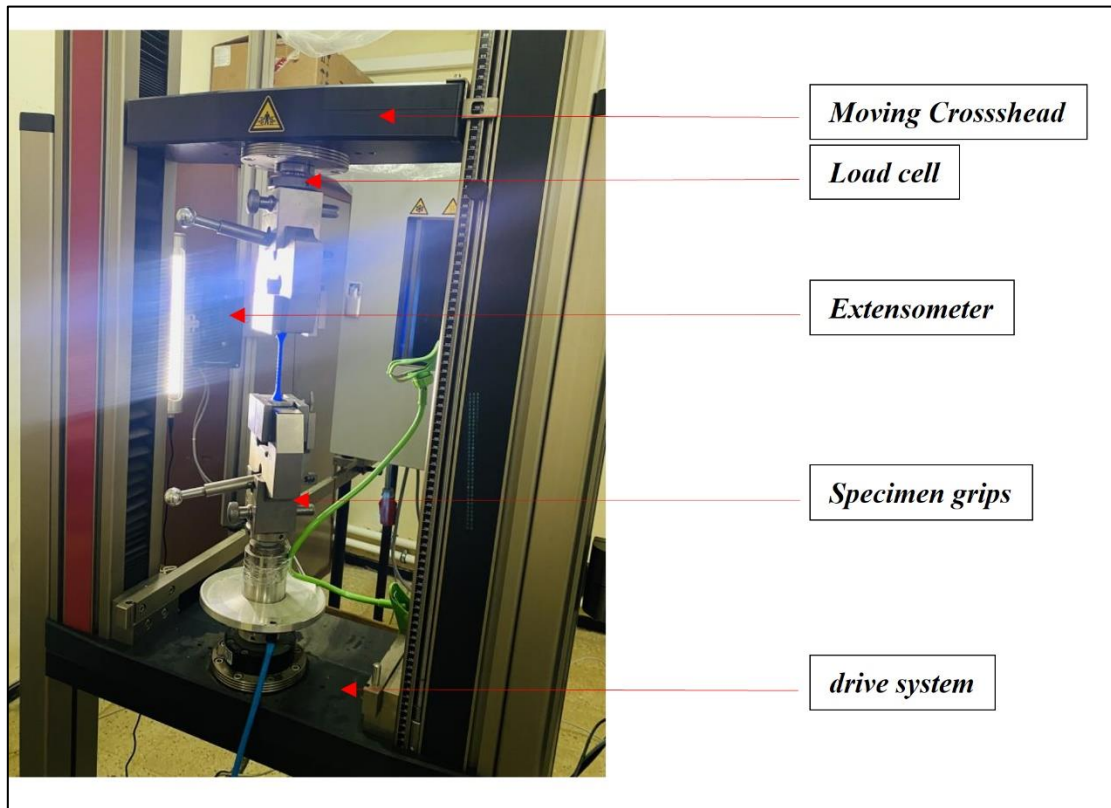


Figure II. 7 : Machine d'essai de traction ZwickRoell au laboratoire LPM de l'université de Sidi Bel Abbes. [20]

Les éprouvettes composites ont été fabriquées par moulage afin de garantir leur uniformité et leur précision dimensionnelle. Chaque échantillon a été monté à l'aide de mâchoires appropriées et une charge de traction a été appliquée à une vitesse constante de 5 mm/min jusqu'à la rupture. Les mesures de déformation ont été enregistrées à l'aide d'un extensomètre vidéo haute résolution afin d'enregistrer la déformation avec précision. Des essais de compression ont été réalisés afin de déterminer la résistance à la compression, le module d'élasticité et la réponse globale à la déformation sous charge axiale. Des échantillons cylindriques ($\varnothing 20 \times 50$ mm) ont été préparés conformément à la norme ISO 604 [19]. Afin de garantir des résultats précis et reproductibles, les faces d'extrémité des échantillons ont été usinées de manière à être planes et parallèles. Les essais de compression ont été réalisés à l'aide de la même machine d'essai universelle Zwick Roell, équipée d'un dispositif de compression, à une vitesse de chargement constante de 2 mm/min dans des conditions ambiantes. Une moyenne de cinq essais a été enregistrée afin de garantir la reproductibilité.

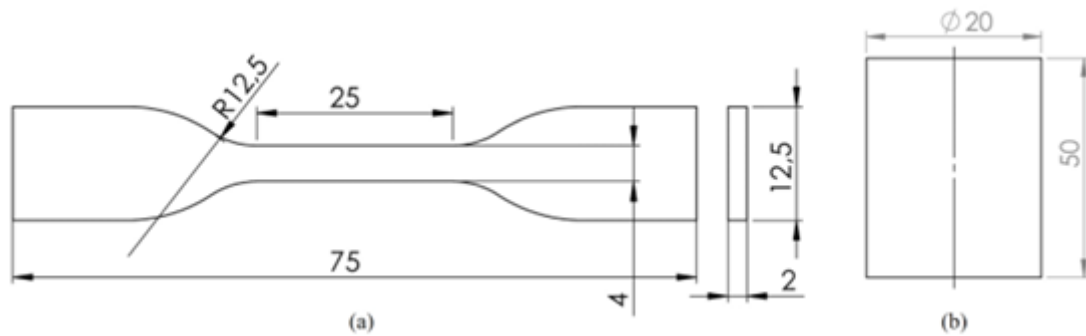


Figure II.8 : Schéma représentant : (a) les éprouvettes d'essai de traction ISO 527/2–5 A ; (b) les éprouvettes d'essai de compression selon la norme ISO 604. Toutes les dimensions sont exprimées en mm.

2. Essais de micro-dureté

Les essais de microdureté ont été réalisés avec une charge de 200 g. Les échantillons utilisés pour les essais de dureté avaient une épaisseur d'au moins 3 mm, avec des dimensions typiques de $10 \times 10 \times 3$ mm ou plus.

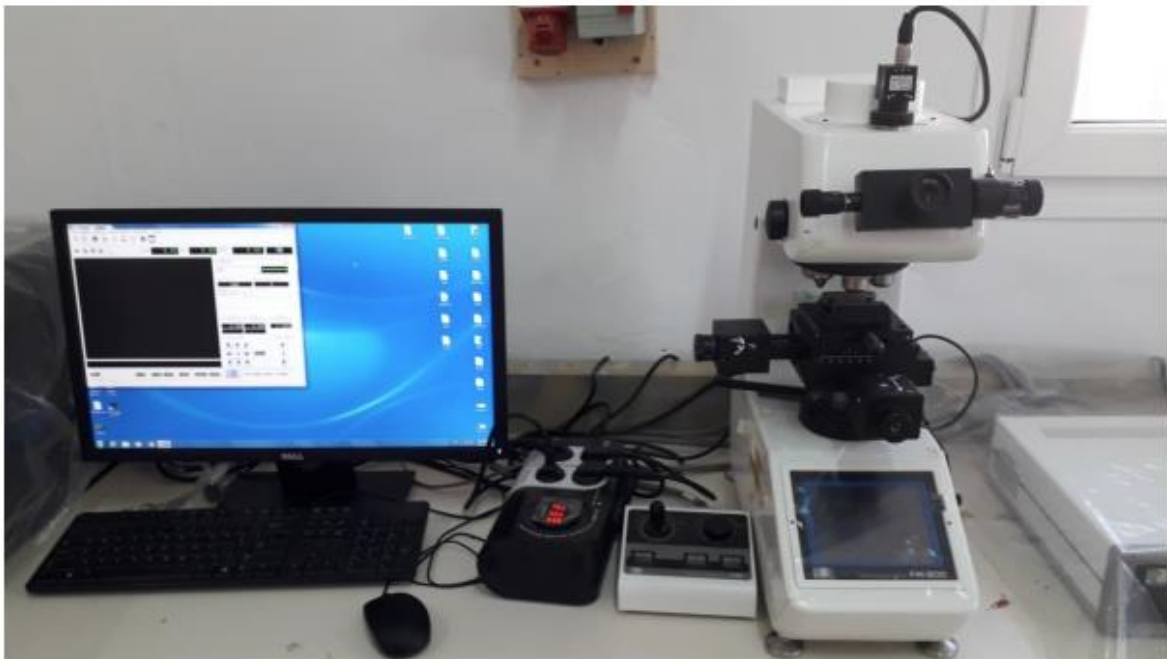


Figure II.9 Photo du tester de microdureté.

II.3.4 Observation microscopique (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour étudier la morphologie de surface des composites PMMA/HAp, en accordant une attention particulière à la dispersion des particules d'hydroxyapatite dans la matrice polymère et à l'adhérence interfaciale entre les phases organique et inorganique. Les échantillons ont été sectionnés en petits fragments afin d'exposer des surfaces transversales fraîches, puis fixés à des supports en aluminium à l'aide d'un ruban conducteur en argent afin d'assurer leur stabilité et leur conductivité électrique. Afin de minimiser la charge superficielle pendant l'imagerie, tous les échantillons ont été recouverts d'une fine couche d'or par pulvérisation cathodique à l'aide d'un système de pulvérisation cathodique. L'observation a été réalisée dans une chambre à vide à une tension d'accélération variant entre 5 et 10 kV en fonction de la résolution souhaitée. L'analyse SEM a été effectuée à l'aide d'un microscope JEOL modèle JSM-IT200 afin d'étudier la morphologie de surface des échantillons.

Référence

- [1] Hussain, S., & Sabiruddin, K. (2021). Effect of heat treatment on the synthesis of hydroxyapatite from Indian clam seashell by hydrothermal method. *Ceramics International*, 47(21), 29660-29669.
- [2] Zhang, X., & Vecchio, K. S. (2006). Creation of dense hydroxyapatite (synthetic bone) by hydrothermal conversion of seashells. *Materials Science and Engineering: C*, 26(8), 1445-1450.
- [3] Taewana, T., & Wongmaneerung, R. (2017). Synthesis Hydroxyapatite from Three Types Eggshells by Co-Precipitation Method. *Applied Mechanics and Materials*, 866, 73-76.
- [4] Luo, J., Chen, J., Li, W., Huang, Z., & Chen, C. (2015). Temperature effect on hydroxyapatite preparation by co-precipitation method under carbamide influence. In *MATEC Web of Conferences* (Vol. 26, p. 01007). EDP Sciences.
- [5] Jancy, F., & Gopi, D. (2025). Synthesis of eggshells-based hydroxyapatite/Acacia nilotica gum-based polymer composite for biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 145267.
- [6] Muñoz-Sanchez, E. R., Arrieta-Gonzalez, C. D., Quinto-Hernandez, A., Garcia-Hernandez, E., & Porcayo-Calderon, J. (2023). Synthesis of hydroxyapatite from eggshell and its electrochemical characterization as a coating on titanium. *International Journal of Electrochemical Science*, 18(9), 100204.
- [7] Raman Ahmadi , Babak Ghanbarzadeh , Ali Ayaseh , Hossein Samadi Kafil , Hazal Özyurt , Adib Katourani , Alireza Ostadrahimi, The antimicrobial bio-nanocomposite containing non-hydrolyzed cellulose nanofiber (CNF) and Miswak (*Salvadora persica* L.) extract, [Carbohydrate Polymers](#), 214 (2019): 15-25
- [8] Haque, M., et S. Alsareii. « A review of the therapeutic effects of using miswak (*Salvadora Persica*) on oral health ». *Saudi medical journal* , 36 (5), (2015): 530-43.

- [9] Mohamed, S., Y. Almulaiky, Y. Ahmed, O. Al-Bar, et I. Ibrahim. « Purification and characterization of α Amylase from miswak *Salvadora Persica* ». *BMC complementary and alternative medicine* 14 (2014):119
- [10] Paliwal, S., R. Chauhan, A. Siddiqui, S. Paliwal, et J. Sharma. « Evaluation of antifungal activity of *Salvadora persica* Linn. leaves », *Natural product radiance* 6(5), (2007) : 372-74.
- [11] Siddeeqh, S., A. Parida, M. Jose, et V. Pai. « Estimation of antimicrobial properties of aqueous and alcoholic extracts of *Salvadora Persica* (miswak) on oral microbial pathogens : an invitro study ». *Journal of clinical and diagnostic research: JCDR* 10(9), (2016): 13-16.
- [12] Adan, A., Kiraz, Y., Baran, Y.,. Cell proliferation and cytotoxicity assays. *Curr. Pharm. Biotechnol.* 17 (14), (2016) :1213–1221.
- [13] Vinayagam, R., Kandati, S., Murugesan, G., Goveas, L. C., Baliga, A., Pai, S., ... & Selvaraj, R. (2023). Bioinspiration synthesis of hydroxyapatite nanoparticles using eggshells as a calcium source: Evaluation of Congo red dye adsorption potential. *Journal of Materials Research and Technology*, 22, 169-180.
- [14] Tran, Q. H., Phan, H. P., Lam, H. H., Nguyen, P. T. D., Do, T. A. S., Tran, T. K. A., & Dang-Bao, T. (2025). Glycerol-made ultrasmall platinum nanoparticles dispersed on eggshell-derived hydroxyapatite as a stable and superior reduction catalyst. *Results in Engineering*, 105523.
- [15] Kareem, Z., & Eyiler, E. (2024). Synthesis of hydroxyapatite from eggshells via wet chemical precipitation: a review. *RSC advances*, 14(30), 21439-21452.
- [16] Mobarak, M. B., Pinky, N. S., Chowdhury, F., Hossain, M. S., Mahmud, M., Quddus, M. S., ... & Ahmed, S. (2023). Environmental remediation by hydroxyapatite: Solid state synthesis utilizing waste chicken eggshell and adsorption experiment with Congo red dye. *Journal of Saudi Chemical Society*, 27(5), 101690.
- [17] Franklin, P., Wood, D. J., & Bubb, N. L. (2005). Reinforcement of poly (methyl methacrylate) denture base with glass flake. *Dental materials*, 21(4), 365-370.

- [18] Rus AZM, Sulong N. Fundamental technique of pre-blending of bio-matrix with commercial HDPE. *Appl Mech Mater* 2013;393:121–5.
- [19] Percoco G, Lavecchia F, Galantucci LM. Compressive properties of FDM rapid prototypes treated with a low-cost chemical finishing. *Res J Appl Sci Eng Technol* 2012;4(19):3838–42.
- [17] Zaszczynska, A., Kołbuk, D., Gradys, A., & Sajkiewicz, P. (2024). Development of poly (methyl methacrylate)/nano-hydroxyapatite (PMMA/nHA) nanofibers for tissue engineering regeneration using an electrospinning technique. *Polymers*, 16(4), 531.
- [18] Elsayed, Y. M., Abdel-Monem, M. O., Elwaseif, A. A., Elshora, H. M., & Hassan, M. G. (2024). Antibacterial activity of some plant extracts on human pathogenic bacteria. *Benha Journal of Applied Sciences*, 9(3) 219-225. <https://doi.org/10.21608/bjas.2024.278199.1363>.
- [19] Hussain, S., & Sabiruddin, K. (2021). Effect of heat treatment on the synthesis of hydroxyapatite from Indian clam seashell by hydrothermal method. *Ceramics International*, 47(21), 29660-29669.
- [20] Amine, Y., Khatir, O., Albedah, A., Bouiadjra, B. A. B., Sidi Mohamed, F., Sahli, A., & Bouziane, M. M. (2025). Experimental and numerical evaluation of PMMA/hydroxyapatite composites for middle ear prosthesis applications. *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, 1-10.

Chapitre III Elaboration et Caractérisation du Composite PMMA/HAP

III.1. Introduction

Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) est une résine acrylique largement utilisée en dentisterie, en particulier pour les bases de prothèses dentaires, les couronnes provisoires et les prothèses amovibles, en raison de sa biocompatibilité, de son esthétique, de sa stabilité dimensionnelle et de sa facilité de manipulation [1]. Cependant, le PMMA présente des inconvénients inhérents tels qu'une faible résistance aux chocs, un mauvais comportement à l'usure et une ténacité à la rupture limitée, qui restreignent son utilisation dans des conditions de contrainte élevée [2]. Pour surmonter ces limites, des charges ou des fibres peuvent être incorporées dans une matrice de PMMA afin d'améliorer ses propriétés mécaniques. Le PMMA est synthétisé par polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (MMA) avec des initiateurs tels que le peroxyde de benzoyle, parfois associés à des accélérateurs pour les systèmes de durcissement à froid. Sa formulation peut également inclure des charges, des pigments ou des plastifiants, qui lui confèrent rigidité, transparence, et l'usinabilité pour les applications prothétiques dentaires [3-4].

L'hydroxyapatite (HAp), un phosphate de calcium naturellement présent dans l'émail et la dentine, est chimiquement similaire aux tissus minéralisés et présente une excellente biocompatibilité et bioactivité [5-6]. À l'échelle nanométrique, l'HAp offre une surface importante pour l'interaction avec les polymères et les tissus biologiques, facilitant la libération d'ions, la reminéralisation et les effets antibactériens [7-8]. Ces caractéristiques expliquent son utilisation dans les dentifrices, les revêtements de surface et les composites dentaires, où il favorise la reminéralisation, l'ostéointégration et l'amélioration esthétique [9-13]. Dans les systèmes à base de PMMA, l'incorporation d'HAp s'est avérée améliorer les propriétés mécaniques et fonctionnelles [14-15]. Une HAp nanométrique correctement dispersée améliore la résistance à la flexion et à la fracture, augmente le module d'élasticité et réduit la porosité et l'absorption d'eau tout en conférant simultanément une bioactivité. Cependant, une charge excessive en HAp entraîne souvent une agglomération des particules, une mauvaise dispersion et une baisse des performances [16-17]. Un renforcement optimal a donc été rapporté dans une fourchette de 1 à 5 % en poids [16-17]. Les composites

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/HAP

PMMA/HAp sont déjà utilisés dans les prothèses durables, les bases de prothèses dentaires et les matériaux de reconstruction provisoire [18-19].

Bien que l'HAp soit fragile en vrac, son incorporation à l'échelle nanométrique lui permet de fonctionner comme une phase de renforcement efficace dans le PMMA de qualité dentaire [10-12]. La grande surface spécifique de l'HAp nanométrique améliore l'adhérence interfaciale avec les chaînes de PMMA, améliorant ainsi le transfert de contrainte, la résistance à la fracture et le module d'élasticité [11]. Ces nanoparticules agissent comme des barrières à la propagation des fissures et occupent les microvides dans la matrice polymère, réduisant ainsi la porosité et l'absorption d'humidité. Cette densification contribue à améliorer la rigidité, la durabilité et la capacité de charge. Néanmoins, il est essentiel d'obtenir une dispersion homogène, car l'agglomération à des concentrations plus élevées perturbe le réseau polymère et annule ces avantages [10-12,20,21].

La présente étude développe un composite dentaire en PMMA renforcé par de l'HAp synthétisé à partir de coquilles d'œufs usagées, valorisant ainsi une ressource biogénique abondante, renouvelable et peu coûteuse. L'HAp dérivé de coquilles d'œufs est chimiquement analogue à l'apatite biologique, ce qui garantit la biocompatibilité et la bioactivité tout en améliorant la résistance mécanique et la stabilité thermique. En faisant varier systématiquement la teneur en HAp, ce travail identifie une charge optimale de charge qui maximise le renforcement sans compromettre l'aptitude au traitement. La nouveauté réside dans l'intégration d'un approvisionnement durable en matières premières avec l'optimisation des performances fonctionnelles, tout en évitant les traitements chimiques supplémentaires de surface et en conservant la surface bioactive vierge de l'HAp.

Afin d'établir des relations claires entre la structure et les propriétés, le composite fabriqué a été caractérisé à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de la diffraction des rayons X (DRX), de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), de l'analyse thermogravimétrique (ATG) et de la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que d'essais mécaniques de traction et de compression. Cette approche globale démontre la faisabilité de la conversion des déchets agricoles en une charge biomédicale de grande valeur et jette les bases de matériaux prothétiques dentaires respectueux de l'environnement.

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/HAP

L'objectif de cette étude était de développer et de caractériser un composite PMMA respectueux de l'environnement renforcé par de l'HAp synthétisé à partir de déchets de coquilles d'œufs. Plus précisément, nous avons testé trois hypothèses : (1) l'incorporation de HAp améliore la résistance mécanique (à la traction et à la compression) et la stabilité thermique du PMMA par rapport à la résine pure ; (2) il existe une teneur optimale en HAp qui maximise le renforcement tout en minimisant l'agglomération ; et (3) le HAp dérivé de la coquille d'œuf offre une alternative durable aux charges conventionnelles, offrant une fonctionnalité comparable ou supérieure tout en s'alignant sur les principes du développement de matériaux écologiques. Synthèse les coquilles collectées ont été soigneusement lavées afin d'éliminer les contaminants organiques, séchées à l'air à température ambiante, puis broyées en une poudre fine à l'aide d'un broyeur mécanique. La composition élémentaire de la poudre de coquille d'œuf broyée a été caractérisée par fluorescence X (XRF), confirmant son aptitude à la production de HAp.

La synthèse a suivi un processus de valorisation respectueux de l'environnement [22-23]. Dans un premier temps, la poudre broyée a été calcinée à 900 °C pendant 2 heures afin de décomposer thermiquement le carbonate de calcium (CaCO_3) en oxyde de calcium (CaO), tout en éliminant simultanément les matières organiques résiduelles et en améliorant la réactivité. Cette température de calcination a été choisie afin de garantir l'élimination complète de l'eau physiquement adsorbée et la déshydroxylation partielle de la structure cristalline de l'HAp. Un traitement à une température aussi élevée rend l'HAp presque anhydre, modifiant ainsi la chimie de sa surface, réduisant son hydrophilie et améliorant sa stabilité thermique et structurelle, ce qui est essentiel pour les applications biomédicales et dentaires.

Le CaO obtenu a ensuite été hydraté pour former de l'hydroxyde de calcium [$\text{Ca}(\text{OH})_2$]. Une solution diluée d'acide phosphorique (H_3PO_4) a été ajoutée progressivement sous agitation magnétique continue, en maintenant un rapport molaire Ca/P de 1,67 et un pH basique compris entre 9 et 10 afin de favoriser la formation d'hydroxyapatite stœchiométrique [$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$]. Le précipité obtenu a été vieilli, filtré et rincé à plusieurs reprises avec de l'eau déionisée afin d'éliminer les sous-produits solubles. Le produit a été séché et soumis à

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/HAP

une seconde étape de calcination à 900 °C afin d'améliorer la cristallinité et la pureté de phase.

III.2 Résultats et discussions

III.2.1 Résultats du Composition et Granulométrie

1. XRF du CaO dérivé de la coquille d'œuf

Le tableau 1 présente la composition élémentaire de la poudre de coquille d'œuf calcinée obtenue par analyse XRF. Il apparaît clairement que le calcium est l'élément prédominant, représentant près de 95 % en poids de la composition normalisée. Cette teneur élevée en calcium confirme que le CaO est le principal composant des coquilles d'œufs, ce qui valide l'adéquation des déchets de coquilles d'œufs comme précurseur pour la synthèse de HAp. Outre le calcium, des traces d'autres éléments tels que le phosphore (0,14 % en poids), le soufre (0,13 % en poids), le strontium (0,18 % en poids), le ruthénium (0,84 % en poids), le rhodium (2,92 % en poids) et le palladium (0,86 % en poids) ont été détectées. Ces éléments mineurs sont caractéristiques des matériaux biogéniques naturels et ne devraient pas avoir d'effet négatif sur les propriétés physicochimiques ou la biocompatibilité de l'HAp synthétisé [24]. Au contraire, certains de ces éléments (par exemple le strontium) ont été signalés comme améliorant l'activité ostéogénique et pourraient contribuer positivement à la biofonctionnalité du composite final, en fonction de leur mécanisme d'incorporation pendant la synthèse et le traitement thermique [25].

Tableau III. 1 : Analyse XRF du CaO extrait des coquilles d'œufs.

Élément	Concentration non normalisée [% en poids]	Concentration normalisée [% en poids]	Concentration atomique [% en atomes]
P	0.09	0.14	0.19

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/HAP

S	0.08	0.13	0.17
Ca	60.94	94.92	97.70
Sc	0.01	0.01	0.01
Ni	0.00	0.01	0.00
Sr	0.11	0.18	0.08
Ru	0.54	0.84	0.34
Rh	1.87	2.92	1.17
Pd	0.56	0.86	0.34
Total	64.20	100.00	100.00

2. Granulométrie de la poudre d'HAp synthétisée

La figure 2 montre la distribution granulométrique de la poudre d'HAp. La distribution présente clairement un profil bimodal, avec une population plus fine centrée autour de 0,15 μm et un pic plus large concentré autour de 3 μm . Il a été rapporté que les paramètres de synthèse tels que le pH, la méthode d'agitation et la température peuvent influencer de manière significative la distribution granulométrique finale [26,27]. De plus, la présence de particules plus fines conduit généralement à une surface spécifique plus élevée, ce qui peut améliorer le potentiel du matériau pour des applications biomédicales.

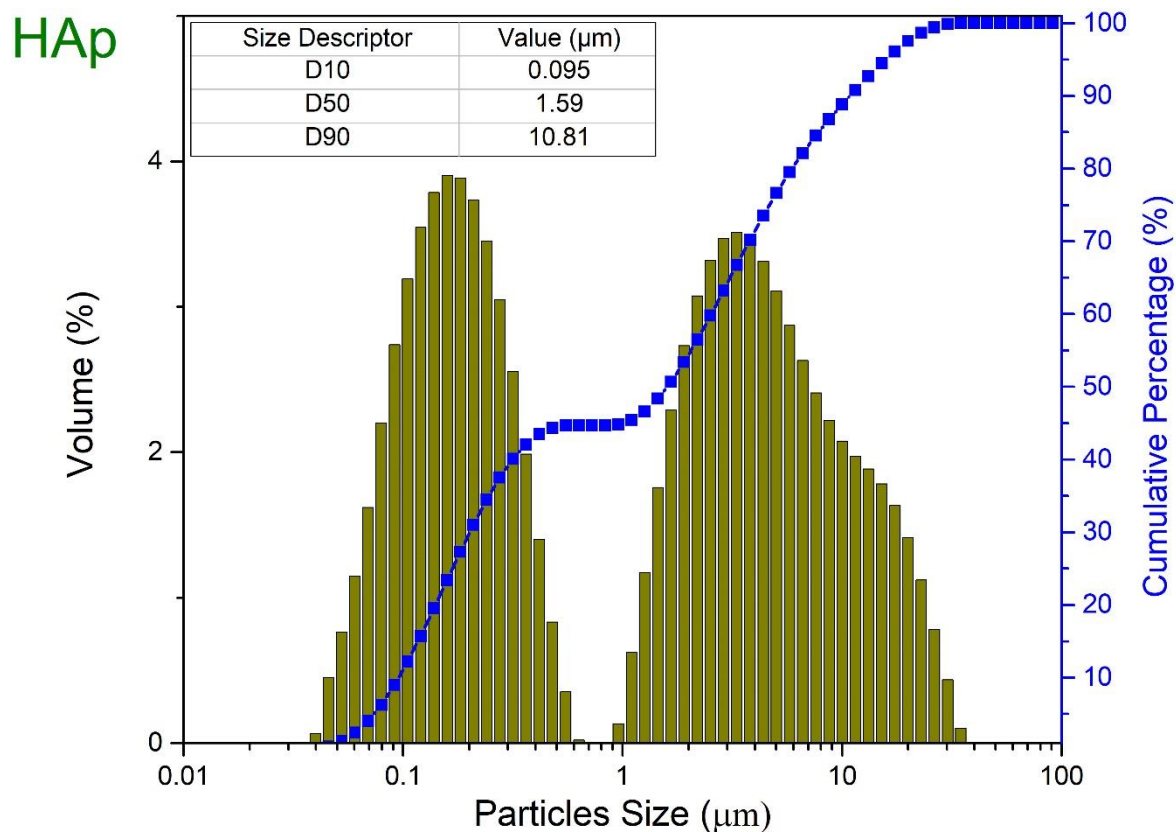


Figure III. 1 : Distribution granulométrique des particules de l'HAp élaboré.

3. FTIR du HAP

La figure 2 présente les spectres FTIR des poudres d'hydroxyapatite (nHAp) synthétisées calcinées à 500 °C et 900 °C, mettant en évidence l'évolution des groupes fonctionnels avec la température. Pour l'échantillon traité à 500 °C, le spectre montre des bandes d'absorption larges et d'intensité modérée caractéristiques du groupe phosphate (PO_4^{3-}), notamment à proximité de 471, 566, 603, 962, et 1029-1103 cm^{-1} . Ces bandes correspondent respectivement aux modes de flexion ν_4 , d'étirement symétrique ν_1 et d'étirement asymétrique ν_3 . En outre, les bandes d'absorption observées à 631 et 3567 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'étirement du groupe hydroxyle structural (OH^-), tandis que de faibles bandes à 1407 cm^{-1} et dans la région de 1635-3600 cm^{-1} suggèrent des traces de substitution de carbonate (CO_3^{2-}) et d'eau physiquement adsorbée, respectivement [28].

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/HAP

En revanche, le spectre de l'échantillon calciné à 900 °C présente des bandes de phosphate nettement plus nettes et plus intenses, en particulier dans les régions ν_3 ($\sim 1040\text{ cm}^{-1}$), ν_1 ($\sim 960\text{ cm}^{-1}$) et ν_4 (600 et 560 cm^{-1}). L'augmentation de l'intensité et de la netteté de ces pics indique une amélioration substantielle de la cristallinité et de l'ordre structurel à une température plus élevée. Notamment, la bande OH- à 3567 cm^{-1} apparaît également plus définie, confirmant la rétention des groupes hydroxyles et la formation d'une phase d'hydroxyapatite bien cristallisée. Par ailleurs, l'absence de pics de carbonate ou de phase secondaire proéminents confirme la pureté du nHAp synthétisé dans les deux conditions.

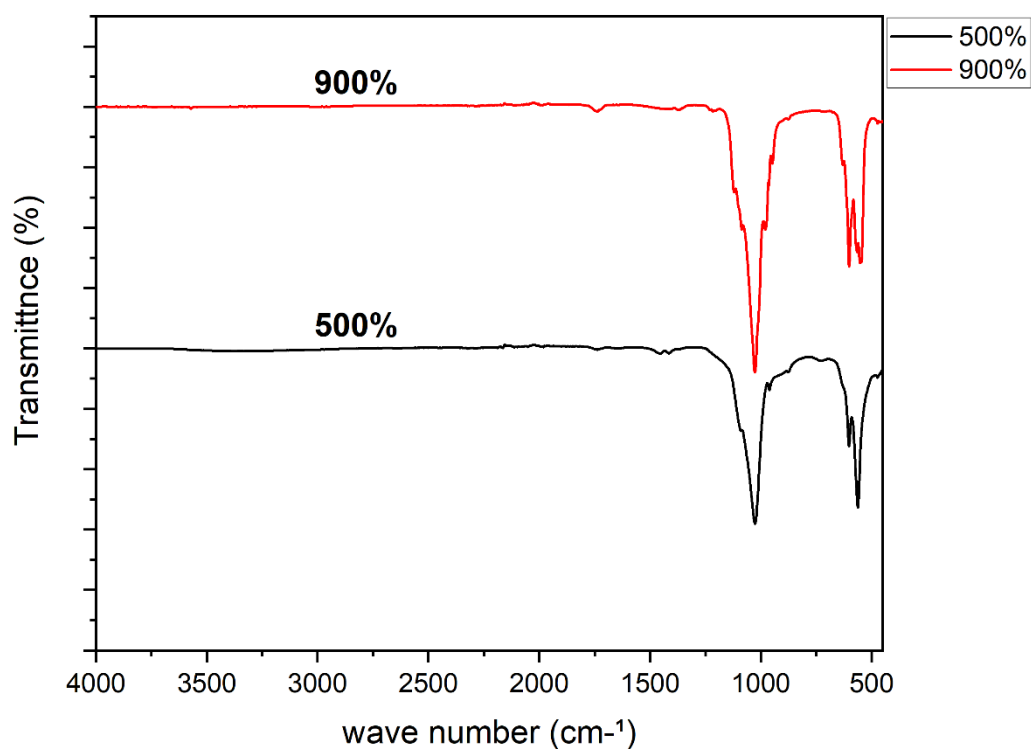


Figure III. 2 : Spectres FTIR des poudres de n-HAp calcinées à 500°C et 900°C.

4. DRX du HAP

La figure 3 présente le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la nano-hydroxyapatite (nHAp) calcinée à 900 °C. Le spectre montre des pics bien définis et intenses, en particulier dans la plage 2θ de 25°-35°, avec des réflexions dominantes observées à environ 31,7°, 32,9° et 34,0°, correspondant aux plans cristallographiques (211), (112) et (300) de l'hydroxyapatite. Ces pics correspondent aux données de référence standard de la carte JCPDS n° 09-0432, confirmant la formation réussie d'un HAp hautement cristallin et pur en phase. L'absence de phases secondaires telles que le phosphate tricalcique (TCP) ou l'oxyde de calcium (CaO), ainsi que l'absence de pics larges et diffus, indiquent que la poudre synthétisée possède une taille de cristallite nanométrique et un excellent ordonnancement structural. Ces résultats sont cohérents avec la littérature, qui montre que des durées de calcination courtes à 900 °C (environ 1 à 2 h) tendent à produire des phases HA presque pures, alors que des durées de chauffage plus longues peuvent favoriser la reconversion en TCP en raison de la décomposition thermique [29,30]. Par conséquent, la pureté de la phase dans notre cas reflète un traitement thermique optimisé, adapté aux applications biomédicales où l'ostéoconductivité, la bioactivité et la stabilité structurelle sont essentielles.

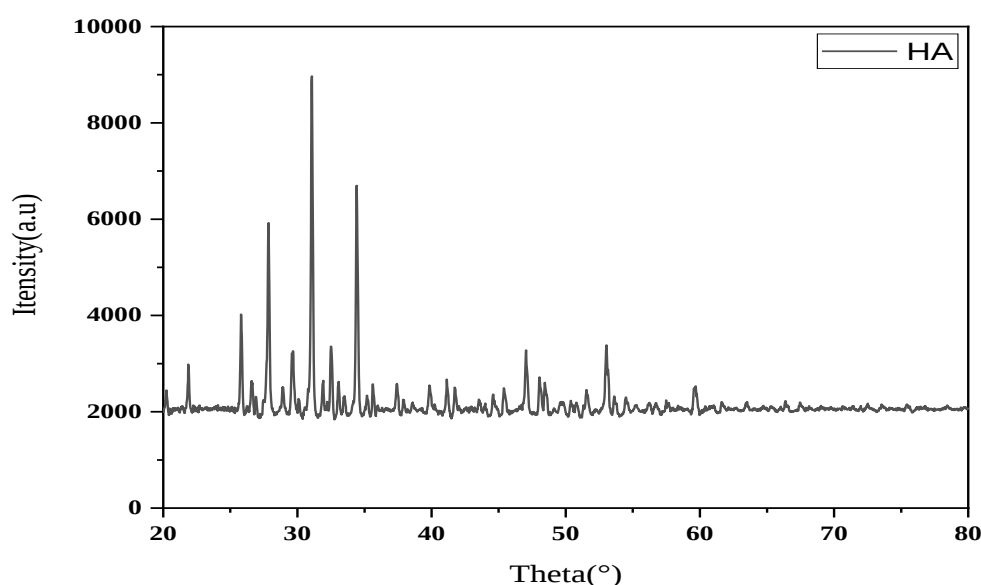


Figure III. 3 : Spectre DRX de HAp.

5. FTIR du PMMA/HAP

La figure 4 illustre les spectres FTIR de composites à base de PMMA contenant 0 %, 10 %, 20 % et 30 % en poids de HAp. Le spectre de l'échantillon témoin (PMMA pur, 0 % de HAp) présente des bandes d'absorption caractéristiques généralement associées au PMMA. Il s'agit notamment de fortes vibrations d'étirement C-H dans la gamme $2950\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$, d'une bande d'étirement carbonyle ester (C=O) prononcée à 1720 cm^{-1} et de vibrations d'étirement asymétriques et symétriques C-O-C entre 1140 et 1000 cm^{-1} . Des bandes supplémentaires correspondant aux déformations du groupe méthyle ($-\text{CH}_3$) sont clairement visibles autour de 1450 et 1380 cm^{-1} , en accord avec des études antérieures rapportant des bandes de PMMA à 1449 , 1420 et 1490 cm^{-1} [31].

À mesure que la teneur en HAp augmente, des bandes supplémentaires deviennent plus visibles, en particulier celles associées aux groupes phosphate (PO_4^{3-}) dans l'hydroxyapatite. Il convient de noter que les spectres des composites chargés (10 à 30 % en poids d'HAp) présentent une intensité croissante des bandes associées au phosphate à environ 1040 cm^{-1} (étirement asymétrique ν_3), 960 cm^{-1} (étirement symétrique) et les modes de flexion ν_4 à 600 et 560 cm^{-1} , ce qui correspond à celles rapportées pour les échafaudages en PMMA contenant de l'HAp à 564 et 603 cm^{-1} [28]. Ces tendances confirment l'incorporation efficace de l'HAp dans la matrice PMMA et sont également cohérentes avec les résultats SEM-EDS rapportés dans des travaux similaires [28,5].

Il est intéressant de noter qu'une légère réduction de l'intensité de la bande carbonyle à 1720 cm^{-1} est observée avec l'augmentation de la teneur en charge, ce qui suggère des interactions potentielles entre les groupes (C=O) du PMMA et les groupes fonctionnels de surface de l'HAp. Cette hypothèse est encore renforcée par l'élargissement et les légers décalages des pics spécifiques au PMMA (par exemple, à 1140 , 1236 et 988 cm^{-1}), indiquant peut-être une liaison interfaciale ou des interactions chimiques secondaires entre la matrice et la charge. La littérature antérieure a également signalé des bandes supplémentaires dans les régions $2250\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ (C=O) et $2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ (O- CH_3) dues aux chaînes de PMMA liées à l'HAp, bien que ces pics n'aient pas été clairement distinguables dans les spectres actuels, probablement en raison d'effets de chevauchement ou de concentration plus faible.

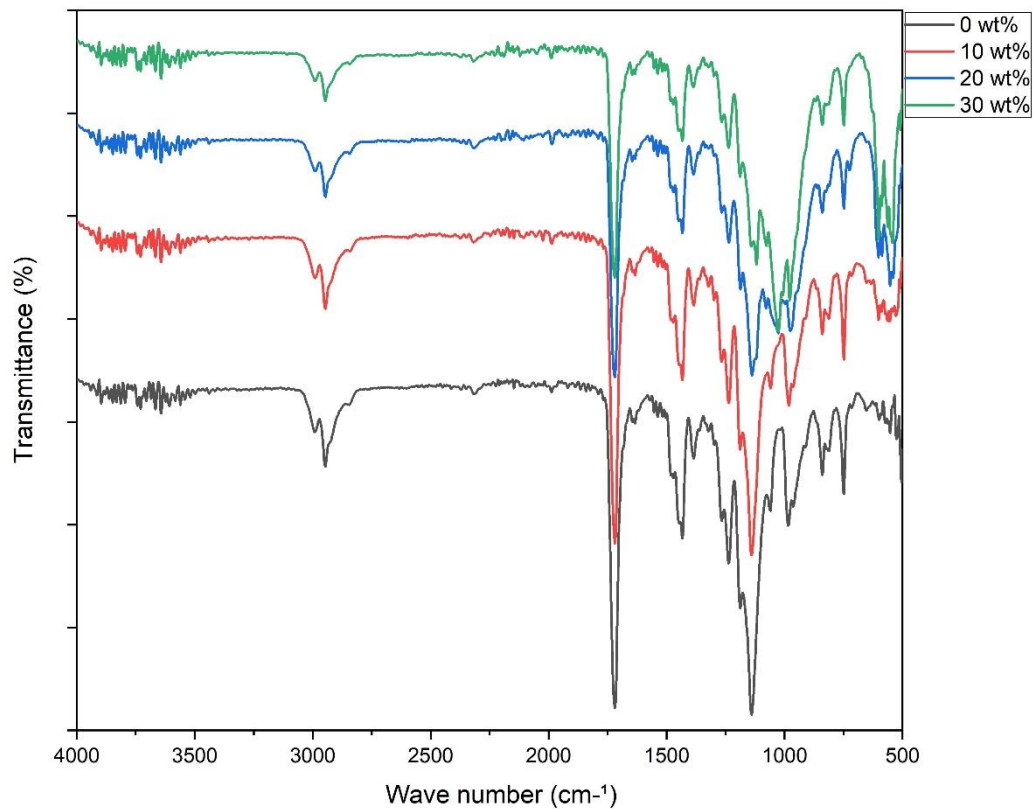


Figure III. 4 : Spectres FTIR de composites PMMA/HAp avec différentes teneurs en HAp : 0, 10, 20 et 30 % en poids.

6. Résultats DRX PMMA/HAp

La figure 5(a) présente le diagramme DRX de l'HAp calciné à 900 °C. Le spectre montre des pics bien définis et intenses, en particulier dans la plage 2θ de 25° à 35° 31,7°, 32,9°, avec des réflexions dominantes observées à environ et 34,0°, correspondant aux plans cristallographiques (211), (112) et (300) de l'hydroxyapatite. Ces pics correspondent aux données de référence standard de la carte JCPDS n° 09-0432, confirmant la formation réussie d'une HAp hautement cristalline et de phase pure. L'absence de pics larges ou diffus suggère

que la poudre synthétisée possède une taille de cristallite nanométrique et un excellent ordre structurel. Ces résultats concordent avec des études antérieures, qui indiquent qu'une calcination à 900 °C pendant de courtes durées (1 à 2 heures) permet d'obtenir efficacement une phase HAp presque pure avec une cristallinité élevée [29,30]. Ce traitement thermique optimisé est bien adapté aux applications biomédicales, où l'ostéoconductivité, la bioactivité et la stabilité structurelle sont essentielles. La figure 5(b) présente les diagrammes DRX comparatifs du PMMA pur et du PMMA chargé à 30 % en poids d'HAp. Comme prévu, le spectre du PMMA pur présente un profil amorphe, caractérisé par un halo large et l'absence de pics de diffraction nets, ce qui est typique des polymères organiques désordonnés. En revanche, le composite PMMA/30 % en poids d'HAp présente une série de pics de diffraction distincts dans la même plage 2θ (25°-35°), qui correspondent à nouveau aux plans (211), (112) et (300) de l'hydroxyapatite (JCPDS 09-0432). La préservation de ces pics cristallins après incorporation dans la matrice polymère confirme que l'HAp a conservé sa structure cristalline dans le composite et qu'aucune dégradation ou transformation significative ne s'est produite pendant le processus de fabrication du composite.

De plus, l'intensité et la netteté des pics dans l'échantillon composite suggèrent que l'HAp était bien dispersé dans la matrice PMMA. La coexistence de la phase céramique cristalline et de la matrice polymère amorphe donne lieu à un composite hybride de taille avec des propriétés mécaniques, structurelles et biologiques potentiellement améliorées. Ces résultats confirment l'incorporation physique et structurelle réussie compatible du HAp avec le support PMMA, ce qui est crucial pour le développement de matériaux biomédicaux fonctionnels.

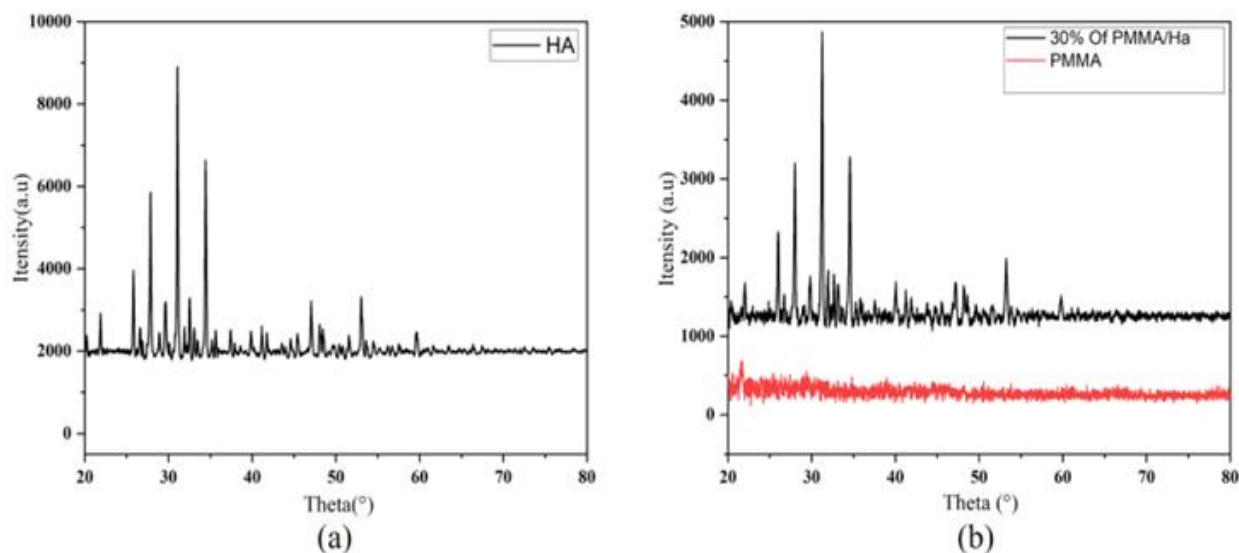


Figure III. 5 : (a) Spectre DRX de l'HAp ; (b) Comparaison entre le spectre DRX du PMMA et celui d'un composite composé de PMMA + 30 % en poids d'HAp.

III.2.2 Caractérisation thermique

1. Analyse DSC du PMMA/HAp

La figure 6 montre les courbes DSC pour le PMMA pur et les composites PMMA-10 % en poids HAp, 20 % en poids HAp et 30 % en poids HAp. La figure 6(a) montre la courbe DSC pour le PMMA pur. La T_g apparaît à environ 68 °C, marquant la transition d'un état vitreux rigide à un état caoutchouteux plus souple. Dans ce régime, le PMMA devient élastique et déformable tout en conservant une cohésion solide, ce qui est caractéristique des polymères amorphes au-dessus de T_g . La variation de la capacité thermique (C_p) à T_g est de 0,365 J/g•°C, reflétant l'énergie de PMMA. La transition se termine à environ 73 °C, ce qui correspond à la relaxation progressive des chaînes polymères.

La figure 6(b) montre la courbe DSC du composite PMMA renforcé avec 10 % en poids d'hydroxyapatite. On observe une augmentation de la T_g par rapport à environ 68 °C à 72 °C pour le PMMA pur. Cette augmentation indique une réduction de la mobilité des chaînes polymères due à la présence de particules d'HAp, qui agissent comme des points de fixation

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/HAP

ou de renforcement dans la matrice polymère. De plus, le C_p 0,284 J/g.° autour de la T_g diminue à C, ce qui suggère une réduction de la quantité de chaleur nécessaire pour provoquer cette transition, probablement liée à l'interaction entre la phase organique (PMMA) et la phase inorganique (HAp). La fin de la transition est observée à 76 °C, ce qui reflète une transition thermique légèrement plus longue, peut-être due à une dispersion hétérogène de la charge. La courbe DSC montre que l'ajout de 10 % en poids de HAp au PMMA améliore la stabilité thermique du matériau en augmentant la T_g , tout en modifiant la réponse thermique globale du système, ce qui correspond à un composite renforcé structurellement. En augmentant la teneur en HAp à 20 % en poids (fig. 6(c)), la T_g observée à 72 °C est très proche de celle mesurée pour le composite contenant 10 % en poids de HAp et supérieure à celle du PMMA pur (~68 °C). Cela confirme que l'ajout de HAp limite la mobilité des chaînes polymères, ce qui entraîne une stabilisation thermique du matériau. Le C_p de la transition est de 0,283 J/g.° associé à C, ce qui équivaut à peu près à celui du composite à 10 % en poids, ce qui suggère une saturation partielle de l'effet de la charge à cette teneur. La fin de la transition est notée à 75 °C, soit une température légèrement inférieure à celle du composite à 10 % en poids, ce qui peut indiquer une influence de l'agglomération partielle du plexiglas ou une dispersion moins homogène de la charge à ce pourcentage.

Pour une teneur en HAp de 30 % en poids (fig. 6(d)), la courbe DSC du composite montre une température de transition vitreuse (T_g) généralement comprise entre 71 et 72 °C, légèrement inférieure ou équivalente à celles observées pour 10 % et 20 % en poids de HAp, mais toujours supérieure à celle du PMMA pur (~68 °C). Cela confirme la réduction de la mobilité de la chaîne polymère due aux interactions entre les groupes fonctionnels du PMMA et la surface active des particules d'HAp. Cependant, à 30 % en poids, on observe souvent une légère diminution de C_p et une courbe plus étalée, reflétant une possible agglomération des particules d'HAp ou une dispersion moins homogène dans la matrice polymère. Cela peut altérer l'efficacité du transfert de chaleur et atténuer l'amélioration observée à des taux plus faibles. Ces résultats concordent avec ceux de Hussain et al. [30]. Ces auteurs ont montré que l'incorporation de 20 % en poids de HAp dans la matrice PMMA augmente la température de transition vitreuse de 6 °C.

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/HAP

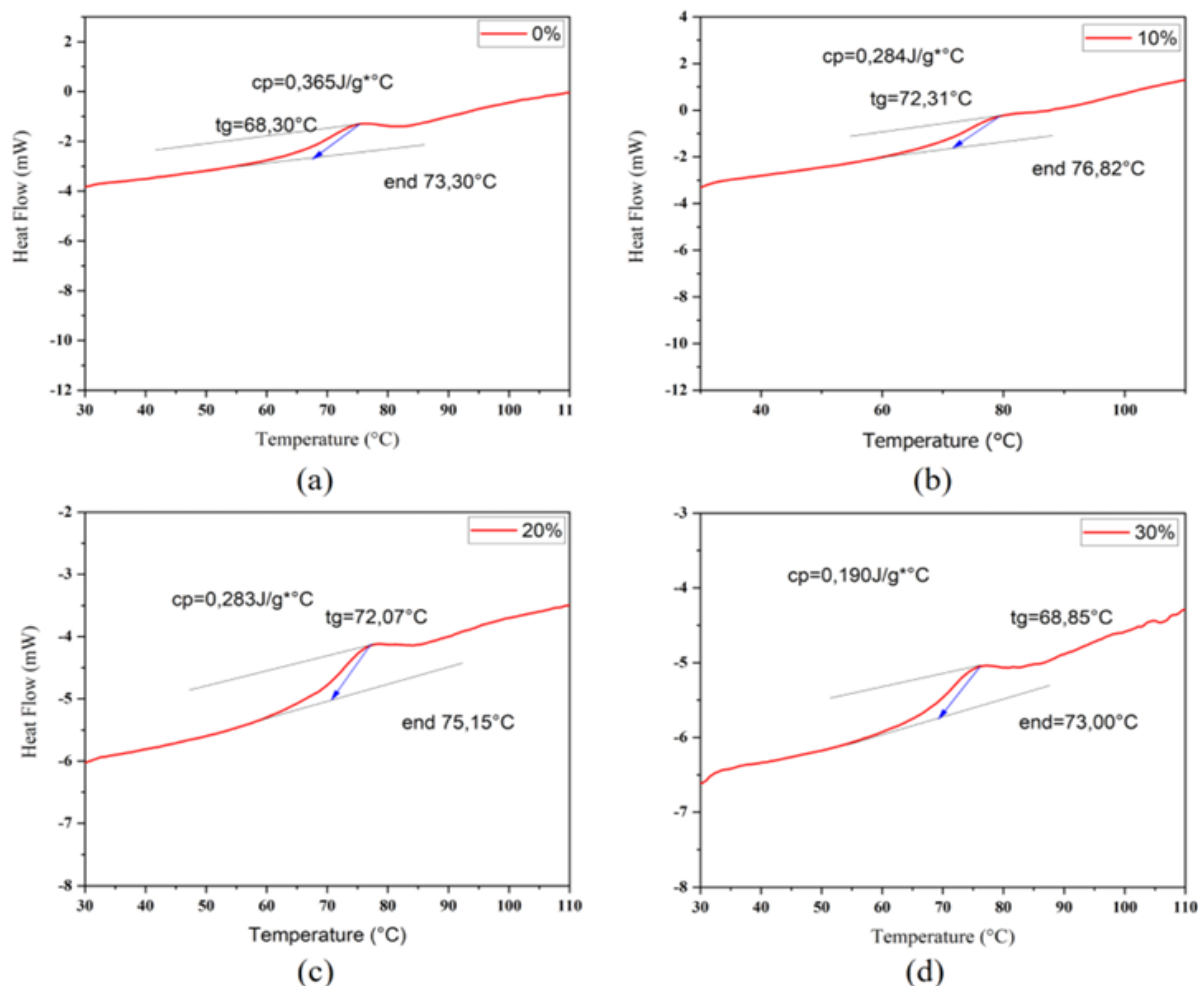


Figure III. 6 : Courbes DSC : (a) PMMA pur ; (b) PMMA/10 % en poids HAp ; (c) PMMA/20 % en poids HAp ; (d) PMMA/30 % en poids HAp.

2. Analyse ATG PMMA/HAp.

La figure 7 présente les courbes ATG du PMMA pur et de ses composites renforcés avec du HAp à différentes concentrations (10 % en poids, 20 % en poids et 30 % en poids). Dans la figure 7(a), la courbe TGA du PMMA pur révèle deux étapes distinctes de perte de masse. La perte de masse initiale d'environ 7,31 %, observée en dessous de 270 °C, peut être attribuée à l'évaporation de l'humidité résiduelle, des solvants ou des composés volatils de faible poids moléculaire. L'étape de décomposition principale se produit entre 270 °C et 400 °C, entraînant

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/HAP

une perte de masse de 92,69 %, ce qui correspond à la dégradation thermique et à la dépolymérisation du PMMA en monomères volatils, principalement du méthacrylate de méthyle (MMA). Au-delà de 400 °C, la masse résiduelle est presque nulle, ce qui confirme que le PMMA est entièrement organique et brûle sans laisser de résidus solides. Ce comportement thermique est typique des thermoplastiques linéaires non renforcés.

Polymères et correspond à la littérature antérieure, qui fait état d'une dégradation complète de la matrice organique dans la plage de 235 à 450 °C par des mécanismes de scission aléatoire des chaînes. La figure 7(b) montre la courbe TGA pour le PMMA renforcé avec 10 % en poids de HAp. Ici, la dégradation primaire se produit toujours dans la même plage de température (270-400 °C), mais la perte de masse globale est de 84,94 %, ce qui indique une masse résiduelle plus élevée de 8,65 %, attribuable à la stabilité thermique de l'HAp. La température de début légèrement plus élevée et le taux de décomposition réduit suggèrent que l'HAp confère un effet de barrière thermique, retardant la libération des composés volatils et augmentant la stabilité thermique de la matrice. Cet effet est bien documenté dans les systèmes nanocomposites, où les charges céramiques limitent la mobilité des chaînes polymères et entravent la décomposition thermique [32].

Dans la figure 7(c), la ATG du composite à 20 % en poids de HAp présente une perte de masse principale de 76,39 %, là encore entre 270 °C et 400 °C. L'augmentation de la teneur résiduelle (23,61 %) reflète la plus grande fraction de matière inorganique, tandis que le profil de dégradation thermique reste similaire, bien qu'avec une décomposition légèrement retardée. Ce comportement confirme que la résistance thermique est encore améliorée avec l'augmentation de la teneur en céramique et que la composition du composite influence directement à la fois la quantité de masse inorganique résiduelle et le comportement thermique de la matrice organique.

Enfin, dans la figure 7(d), le composite contenant 30 % en poids de HAp présente une perte de poids principale de seulement 63,17 %, avec une masse résiduelle de 36,83 %, ce qui correspond à la charge inorganique. La légère perte de masse initiale (~7,14 %) avant 270 °C est à nouveau attribuée à l'humidité adsorbée ou aux composés volatils faiblement liés. Le résidu important au-dessus de 450 °C reflète l'excellente stabilité thermique de l'HAp, qui

reste inchangé à des températures élevées et résiste à la décomposition. Ce comportement correspond aux résultats publiés dans la littérature, où la teneur résiduelle après pyrolyse correspond directement à la quantité de charge céramique, avec des variations mineures dues aux résidus carbonés ou à l'interaction matrice-charge. [30] La dégradation du PMMA pur et du PMMA avec 20 % d'HAp se produit dans une plage de température comprise entre 180 °C et 388 °C ; ces résultats sont proches des nôtres.

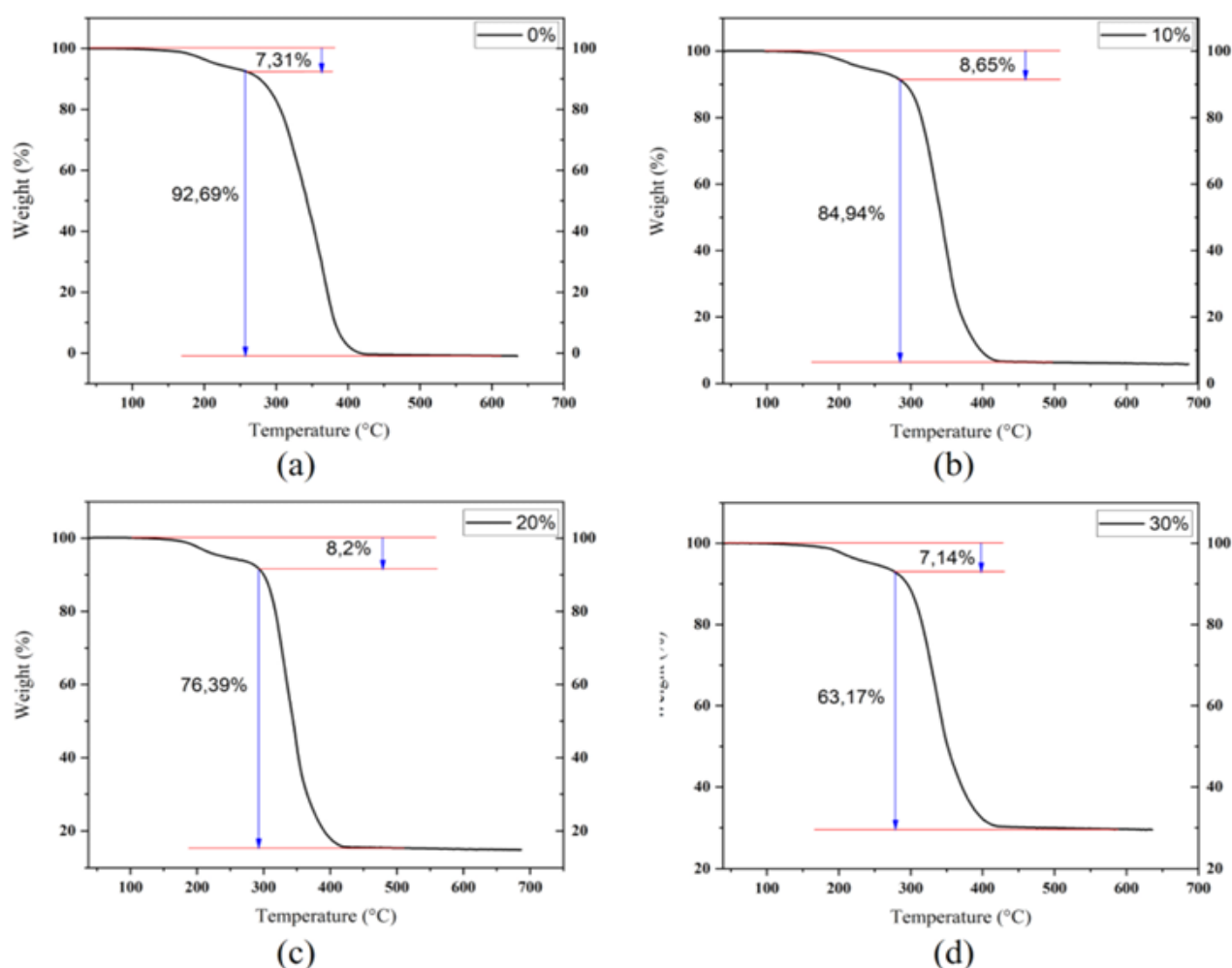


Figure III. 7 : Courbes ATG : (a) PMMA pur ; (b) PMMA/10 % en poids HAp ; (c) PMMA/20 % en poids HAp ; (d) PMMA/30 % en poids HAp.

III.2.3 Caractérisation Mécanique

1. Résultats des essais mécaniques

La figure 9 présente les courbes contrainte-déformation du PMMA renforcé avec différentes teneurs en HAp (0 %, 10 % en poids, 20 % en poids et 30 % en poids), illustrant l'effet de la charge céramique sur le comportement mécanique du composite sous traction uniaxiale.

La courbe du PMMA pur (0 % HAp) montre une résistance à la traction modérée d'environ 45 MPa avec un allongement à la rupture relativement élevé, caractéristique des polymères non renforcés qui se distinguent par une plus grande ductilité et une rigidité moindre. Après incorporation de 10 % en poids de HAp, les performances mécaniques s'améliorent considérablement, atteignant une contrainte de traction maximale supérieure à 23 MPa, tout en conservant une ductilité satisfaisante. Cette amélioration reflète une forte interaction interfaciale entre la matrice PMMA et les nanoparticules HAp bien dispersées, ce qui conduit à un meilleur transfert de charge et à une meilleure efficacité de renforcement.

Cependant, lorsque la teneur en HAp augmente à 20 % en poids et surtout à 30 % en poids, on observe une réduction de la résistance mécanique et une rupture plus précoce. Ce déclin est probablement dû à l'agglomération des particules ou à une dispersion non homogène, qui peuvent servir de concentrateurs de contraintes, provoquant ainsi une rupture prématurée et altérant la cohésion entre la matrice et la charge. Le matériau devient plus fragile et moins capable d'absorber l'énergie mécanique avant la rupture.

En termes de rigidité, le module d'élasticité atteint son maximum à 10 % en poids de HAp (2568,14 MPa), contre 2233,14 MPa pour le PMMA pur. Il est intéressant de noter que le module diminue à 2225,39 MPa à 30 % en poids de HAp, ce qui renforce l'idée qu'une teneur excessive en charge peut compromettre l'uniformité et l'intégrité mécanique. Ces résultats suggèrent que 10 % en poids de HAp est la concentration optimale, offrant une amélioration équilibrée de la résistance et de la rigidité tout en conservant une ductilité acceptable.

Ces tendances sont conformes aux observations d'études similaires [33,34]. Par exemple [35], a rapporté que l'inclusion de particules d'yttria (Y_2O_3) dans des matrices de PMMA entraînait

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/HAP

une réduction de la résistance et de la Module d'Young, indépendamment de la concentration en charge. Les auteurs ont attribué cette baisse à la diminution de l'homogénéité du composite et à l'augmentation de la dispersion des données, causées par l'agrégation des particules céramiques.

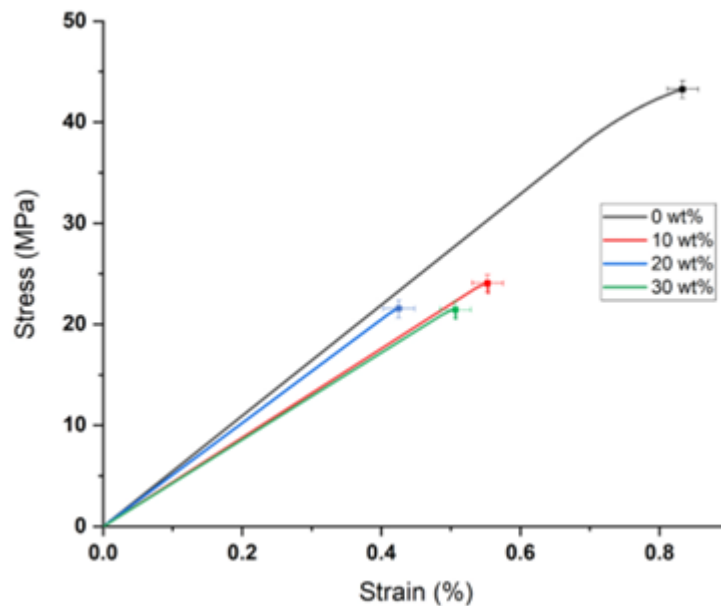


Figure III. 8 : *Courbes contrainte-déformation des composites PMMA/HAp avec différentes concentrations en HAp : 0, 10, 20 et 30 % en poids.*

De même, dans la présente étude, des charges excessives en HAp supérieures à 10 % en poids compromettent l'uniformité structurale et dégradent les performances mécaniques. La figure 10 présente les courbes force-déplacement issues des essais de compression réalisés sur du PMMA pur et des composites PMMA renforcés avec différentes concentrations d'HAp. Les résultats démontrent clairement que l'incorporation de 10 % en poids d'HAp dans la matrice PMMA améliore considérablement la résistance à la compression, comme en témoigne une force maximale d'environ 25 kN, contre 18 kN pour le PMMA pur. Cette augmentation est principalement attribuée à l'effet de renforcement de la phase céramique, qui offre une plus grande rigidité et répartit plus efficacement les charges appliquées au sein de la matrice polymère.

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/HAP

Cependant, avec des teneurs en charge plus élevées (20 % et 30 % en poids), on observe une réduction progressive de la résistance à la compression. Ces composites présentent un comportement plus ductile et une résistance plus faible, probablement en raison d'une dispersion non uniforme ou d'une agglomération des particules d'HAp, qui agissent comme des concentrateurs de contraintes et compromettent l'intégrité structurelle du composite. Par conséquent, une teneur en HAp de 10 % en poids semble être optimale, permettant d'atteindre un équilibre entre des performances mécaniques améliorées et une homogénéité structurelle.

Ces résultats sont conformes aux tendances observées dans la littérature, où les composites renforcés par des nanocharges présentent généralement une amélioration initiale des propriétés de compression jusqu'à une concentration critique, au-delà de laquelle les performances diminuent en raison de l'agrégation des particules ou de défauts interfaciaux [36]. Il convient de noter en particulier que les charges nanométriques, contrairement à leurs homologues microscopiques, peuvent améliorer la résistance à la compression, la contrainte ultime et le module d'Young d'un ordre de grandeur, à condition qu'elles soient bien dispersées. La baisse observée à des teneurs plus élevées, tant dans cette étude que dans la littérature, confirme l'importance de contrôler la morphologie et la distribution des charges pour obtenir un comportement mécanique optimal.

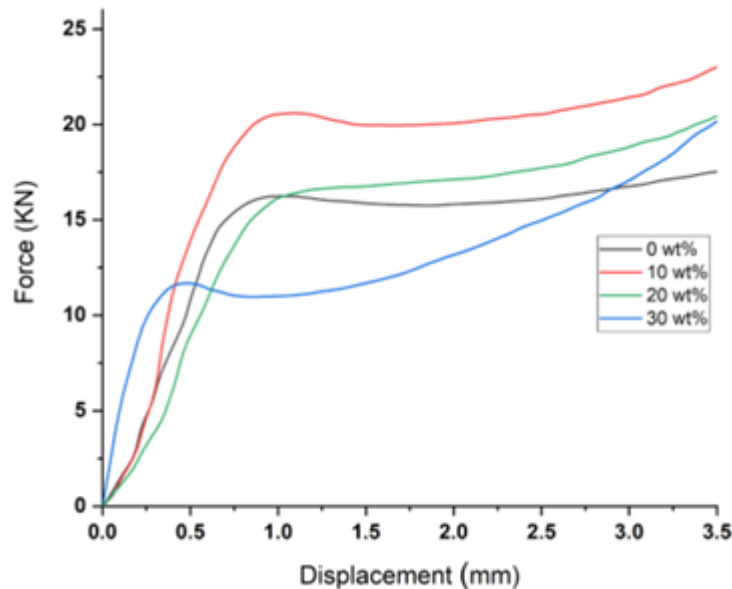


Figure III. 9 : Courbes force-déplacement du composite PMMA/HAp.

III.2.4 Observation microscopique (MEB)

La figure 8.a1 présente l'image MEB du PMMA pur à un grossissement de $\times 1500$ et l'analyse EDS correspondante (figure 8.a2). La morphologie de la surface apparaît relativement lisse et homogène, avec des stries longitudinales visibles, qui sont probablement dues à l'alignement des chaînes polymères ou à des marques d'écoulement formées pendant le processus de moulage ou de durcissement. De plus, on observe de petites irrégularités circulaires ou des vides, probablement dus à des bulles d'air emprisonnées ou au retrait pendant la solidification, un phénomène courant dans les matériaux thermoplastiques non renforcés. L'absence de texture granuleuse ou de phase particulière discernable confirme la composition purement organique du matériau, sans ajout de charges inorganiques.

La figure 8.b1 montre l'image SEM du composite contenant du PMMA/ 30 % en poids de composite HAp à un grossissement de $\times 1500$ et l'analyse EDS correspondante (figure 8.b2). La surface apparaît nettement plus texturée et hétérogène, ce qui indique l'incorporation réussie de la phase céramique HAp. L'image révèle la présence de micro-crêtes, de zones

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/HAP

surélevées et de régions compactes, correspondant à des nanoparticules d'hydroxyapatite agrégées ou bien dispersées, intégrées dans la matrice polymère. Bien que certaines agglomérations localisées ou certains espaces interfaciaux entre les particules et la matrice soient évidents, la distribution globale de l'HAp semble relativement homogène à l'échelle microscopique, ce qui suggère une dispersion efficace de la charge.

La rugosité accrue de la surface et l'aspect granuleux indiquent une cohésion structurelle et un entrelacement mécanique améliorés, qui devraient contribuer à améliorer les propriétés mécaniques et le transfert de charge au sein du composite. Dans certaines régions, la morphologie fibreuse peut résulter de contraintes internes résiduelles induites pendant le traitement du composite ou l'évaporation du solvant. Ces changements morphologiques sont en forme aux études précédentes sur les composites PMMA/HAp, qui indiquent que la topographie de surface joue un rôle crucial dans l'amélioration de la bioactivité et de la prolifération cellulaire. Selon [46], les échafaudages nanofibreux PMMA/HAp présentent une amélioration de la prolifération cellulaire, de la propagation et du potentiel ostéogénique, grâce à la nature bioactive de l'hydroxyapatite et aux repères topographiques fournis par la surface modifiée. Ces caractéristiques sont essentielles pour la régénération osseuse *in vitro* et *in vivo*, confirmant que l'inclusion de HAp améliore non seulement l'intégrité structurelle du PMMA, mais aussi sa fonctionnalité biologique. De plus, le spectre EDS du composite (Fig. 8.b2) confirme la présence élémentaire de Ca et P, caractéristique du HAp, vérifiant ainsi l'incorporation réussie.

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/HAP

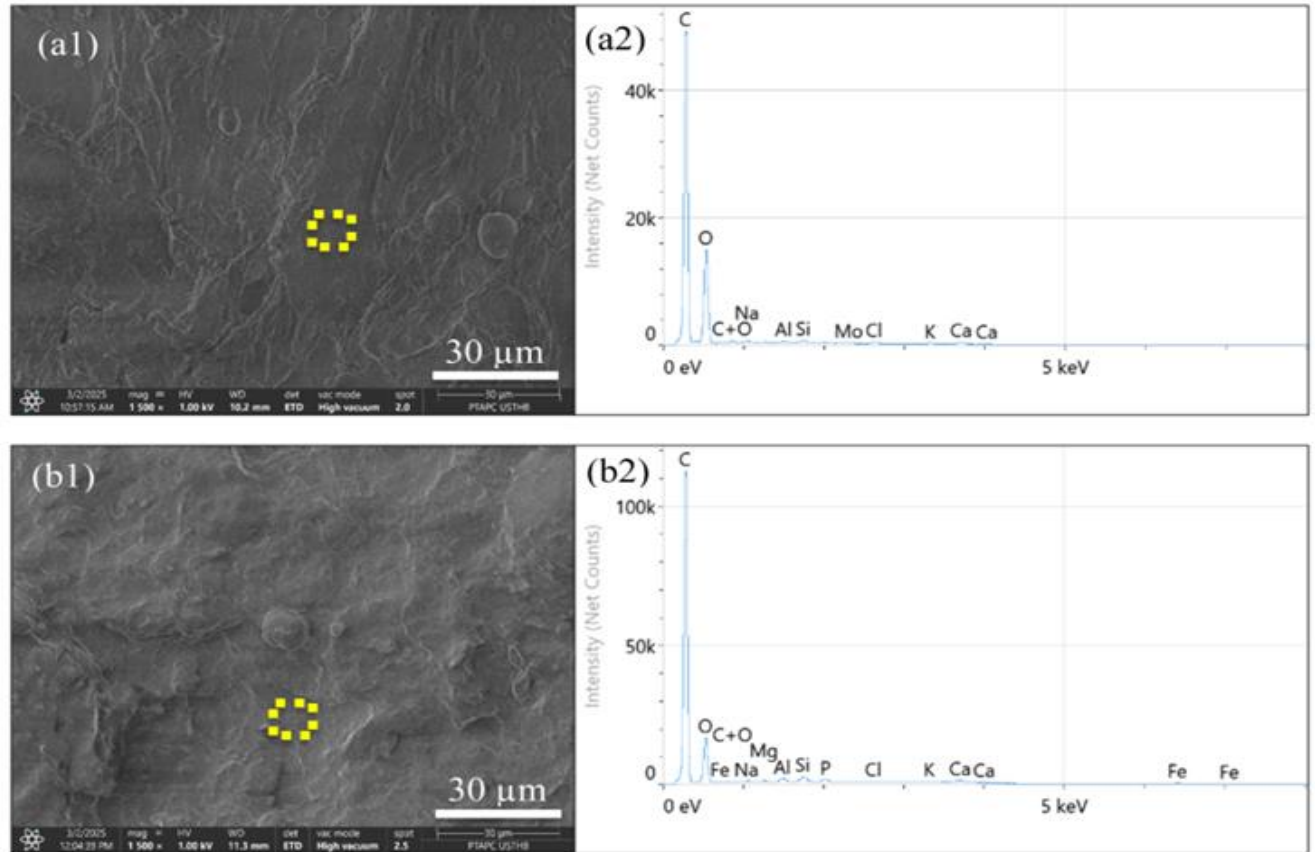


Figure III. 10 : (1) Micrographies SEM et (2) spectres EDS correspondants de : (a) PMMA pur ; (b) composite de PMMA renforcé avec 30 % en poids de HAp. Les zones d'analyse EDS sont indiquées par les encadrés jaunes en pointillés sur les images (1).

III.3 Discussion

Cette étude visait à évaluer l'effet de l'incorporation de HAp dérivé de coquilles d'œufs dans le PMMA afin d'améliorer ses propriétés mécaniques et thermiques tout en conservant une synthèse respectueuse de l'environnement. Les résultats ont confirmé que 10 % en poids de HAp offrait les performances les plus équilibrées, améliorant la résistance, la rigidité et la stabilité thermique, tandis que des charges plus élevées entraînaient une agglomération des particules et réduisaient l'efficacité du renforcement.

L'analyse FTIR a confirmé que l'HAp dérivé de coquilles d'œufs conservait son intégrité structurale après incorporation dans la matrice PMMA et interagissait activement avec les chaînes polymères. La légère réduction de l'intensité de la bande carbonyle (CO) et les légers décalages des pics spécifiques au PMMA suggèrent une liaison interfaciale entre le PMMA et l'HAp, ce qui contribue probablement à améliorer le transfert de contrainte et la stabilité. De plus, en comparant les figures 3 et 4, on peut remarquer que le bruit et les fluctuations observés dans les spectres FTIR des composites PMMA/HAp sont principalement dus à des facteurs liés à la nature physique des échantillons et à leurs interactions spectrales. Pour le PMMA pur, la rugosité de surface, la porosité de la poudre et la distribution irrégulière de la taille des particules entraînent une diffusion inégale du rayonnement infrarouge, générant ainsi des variations aléatoires du signal. Dans le cas du PMMA combiné à l'HAp, ces effets sont amplifiés par la dispersion souvent hétérogène des particules d'HAp dans la matrice polymère.

L'analyse thermique a mis en évidence l'effet renforçateur de l'HAp sur les composites PMMA/HAp fabriqués. Les résultats DSC ont démontré une augmentation de la Tg de ~68 °C pour le PMMA pur à ~72 °C pour les composites à 10-20 % en poids, reflétant une mobilité limitée des chaînes et une stabilité thermique améliorée. Les courbes ATG ont en outre confirmé que la masse résiduelle augmentait avec la teneur en HAp, ce qui correspond à la stabilité thermique de la charge céramique. Cependant, l'amélioration était la plus efficace à 10 % en poids, au-delà de laquelle l'agrégation des particules a probablement entravé le transfert de chaleur homogène et réduit l'efficacité du renforcement. Ce comportement thermique est conforme à des rapports indiquant que les charges céramiques agissent comme des barrières thermiques lorsqu'elles sont bien dispersées, retardant la dégradation des polymères et améliorant la stabilité [30, 32].

Les résultats présentés dans les figures 9 et 10 confirment que les performances mécaniques des composites PMMA/HAp sont fortement influencées par les mécanismes de transfert de contraintes, la liaison interfaciale et la dispersion des particules. Le comportement mécanique et thermique d'un composite à base de PMMA renforcé par du HAp est fortement influencé par les mécanismes de transfert de contraintes, l'adhérence charge-matrice et la qualité de la

dispersion des particules. Un transfert de contrainte efficace permet à la matrice polymère relativement souple de transmettre les charges appliquées à la phase céramique rigide, améliorant ainsi la rigidité, la résistance à la rupture et la dureté. Un tel renforcement n'est possible que lorsqu'il existe une forte adhérence interfaciale entre l'HAp et le PMMA, garantissant une liaison cohésive qui empêche l'apparition de microfissures ou la formation de vides sous contrainte. Tout aussi importante, une dispersion homogène des particules d'HAp dans la matrice assure une répartition uniforme des contraintes et minimise les agglomérats, qui pourraient autrement constituer des points faibles sur le plan mécanique. L'uniformité de la dispersion favorise également la stabilité thermique en empêchant l'accumulation localisée de chaleur. Ainsi, l'interaction synergique entre le transfert de contrainte, la liaison interfaciale et la qualité de la dispersion est essentielle pour déterminer les performances globales du composite. Cette relation est clairement reflétée dans nos résultats, où la formulation à 10 % en poids de HAp (présentant une forte liaison interfaciale et une dispersion fine) a atteint les meilleures performances mécaniques et thermiques.

Une interface mal contrôlée entre le PMMA et l'HAp peut nuire considérablement aux performances du composite. Du point de vue de la science des matériaux, une faible adhérence interfaciale limite l'efficacité du transfert des contraintes, réduit la résistance mécanique et facilite l'apparition et la propagation de fissures sous charge. Une mauvaise compatibilité chimique peut entraîner la formation de vides et une porosité accrue, réduisant ainsi la densité et la cohésion structurelle. Ces défauts agissent comme des concentrateurs de contraintes, accélérant la fracture et la rupture par fatigue. Sur le plan thermique, une interface instable limite la conduction thermique entre les phases et augmente la sensibilité à l'humidité, ce qui entraîne un gonflement, une dégradation hydrolytique ou une instabilité dimensionnelle au fil du temps. Sur le plan biologique, une liaison compromise peut réduire la bioactivité de l'HAp en limitant son exposition effective à la surface, ce qui peut diminuer la libération d'ions et le potentiel d'ostéointégration et dans certains cas, provoquer réactions tissulaires indésirables. De plus, un contrôle interfacial inadéquat peut modifier la rhéologie de la masse fondue pendant le traitement, réduisant ainsi la moulabilité et l'uniformité de la dispersion des charges. En revanche, la formulation à 10 % en poids de HAp utilisée dans cette étude a

démontré une bonne adhérence interfaciale, permettant un transfert efficace des contraintes du PMMA vers les particules de HAp et produisant des améliorations équilibrées en termes de rigidité, de résistance à la traction et de résistance à la compression. La dispersion fine à cette concentration a minimisé les microvides et la porosité, donnant une microstructure plus dense et plus uniforme. Les interfaces bien liées ont agi comme des barrières à la propagation des fissures, dissipant l'énergie mécanique et retardant l'apparition des fractures. Le contact intime entre les phases a également facilité l'amélioration du transfert thermique, contribuant aux augmentations observées de la température de transition vitreuse et de la stabilité thermique. Sur le plan biologique, la forte liaison interfaciale a permis aux particules de HAp bioactives de rester exposées à la surface du composite, favorisant la libération continue d'ions, le potentiel de reminéralisation et des réponses tissulaires favorables. Collectivement, ces avantages interfaciaux expliquent pourquoi une charge de 10 % en poids de HAp a fourni la combinaison la plus favorable de performances mécaniques et thermiques dans le cadre de cette étude.

1. Évaluation des hypothèses de l'étude

Les hypothèses présentées dans l'introduction ont été examinées à travers des expériences et des caractérisations systématiques.

Hypothèse 1 : l'incorporation de HAp nanométrique améliore la résistance mécanique (à la traction et à la compression) et la stabilité thermique du PMMA par rapport à la résine pure. Cette hypothèse est acceptée. Les essais mécaniques ont démontré que le composite contenant 10 % en poids d'HAp présentait des améliorations significatives en termes de résistance à la traction et à la compression par rapport au PMMA pur. Les analyses thermiques (DSC et ATG) ont en outre révélé une augmentation de la température de transition vitreuse et une amélioration de la stabilité résiduelle, confirmant une meilleure résistance thermique.

Hypothèse 2. Il existe une teneur optimale en HAp qui maximise le renforcement tout en minimisant l'agglomération des particules. Cette hypothèse est également acceptée. Parmi les différentes charges, une teneur de 10 % en poids de HAp s'est avérée offrir les performances

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/HAP

les plus équilibrées. Les observations au MEB et à l'EDS ont montré une dispersion homogène à ce niveau, tandis que des concentrations plus élevées (20 à 30 % en poids) ont entraîné une agglomération, une diminution de l'uniformité et une baisse partielle des avantages thermiques et mécaniques.

Hypothèse 3. Le HAp dérivé de la coquille d'œuf offre une alternative durable aux charges conventionnelles, fournissant une fonctionnalité comparable ou supérieure tout en s'inscrivant dans le développement de matériaux respectueux de l'environnement. Cette hypothèse est confirmée. Les coquilles d'œufs ont fourni un précurseur riche en calcium, vérifié par

XRF, et ont donné un HAp de haute pureté après calcination et précipitation. Les composites obtenus ont démontré des performances compétitives par rapport aux systèmes PMMA/HAp rapportés préparés à partir de HAp commercial. De plus, le processus de synthèse a évité des traitements de surface supplémentaires ou des réactifs toxiques, soulignant le caractère écologique et évolutif de l'approche.

III.4 Conclusion

Cette étude a présenté une approche durable pour améliorer le PMMA de qualité dentaire en le renforçant avec de l'HAp synthétisé à partir de déchets de coquilles d'œufs. Les coquilles d'œufs ont servi de précurseur renouvelable et riche en calcium, permettant d'obtenir un HAp de haute pureté (Ca ~ 95 % en poids) grâce à un procédé de synthèse peu coûteux et respectueux de l'environnement, qui transforme les déchets biologiques en une charge minérale bioactive.

L'incorporation de HAp à 10 % en poids s'est avérée optimale, améliorant considérablement les propriétés mécaniques du composite, avec des augmentations observées de la résistance à la traction et à la compression, ainsi que du module d'élasticité, tout en conservant un comportement de traitement acceptable. Sur le plan thermique, Le composite a présenté une température de transition vitreuse élevée ($T_{71-72} \text{ g} \sim \text{C}$) et une meilleure résistance à la dégradation thermique, indiquant une stabilité dimensionnelle et structurale supérieure dans

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/HAP

des conditions cliniques. Ces améliorations rendent le matériau particulièrement adapté aux prothèses amovibles, aux bases de prothèses dentaires, aux regarnissages et aux résines de réparation. Le composite a conservé son intégrité structurelle sans silanisation, en particulier à des concentrations de charge plus faibles.

Cette étude présente certaines limites. Elle n'a notamment pas exploré le comportement à long terme du composite dans des conditions similaires à celles de la cavité buccale, telles que l'exposition à des fluctuations acides, salines et thermiques. De plus, les performances antibactériennes et la biocompatibilité in vivo restent à valider. Ces aspects, ainsi que les techniques de caractérisation avancées et les méthodes de traitement évolutives telles que la fabrication additive, seront abordés dans le cadre de travaux futurs. Cependant, cette recherche ouvre la voie à des composites dentaires durables et d'origine biologique, avec un fort potentiel d'expansion dans la chirurgie maxillo-faciale ou l'ingénierie des tissus osseux, à condition que leurs performances cliniques soient confirmées.

Référence

- [1] Agop-Forna D, Popa PS, Popa GV. PMMA in dentistry: a modern solution for sustainable dental restorations. *Med Mater* 2024;4(2):77–84.
- [2] Al-Thobity AM. Impact of polymerization technique and glass-fiber reinforcement on the flexural properties of denture base resin material. *Eur J Dent* 2020;14(1): 92–9.
- [3] Chen X, Yan T, Sun S, Li A, Wang X. Effects of nano-silver loaded zirconium phosphate on antibacterial properties, mechanical properties, and biosafety of room temperature curing PMMA materials. *Front Cell Infect Microbiol* 2023;13: 1325103.
- [4] Rokaya D, Srimaneepong V, Sapkota J, Qin J, Siraleartmukul K, Siri Wongrungson V. Polymeric materials and films in dentistry: an overview. *J Adv Res* 2018;14:25–34.
- [5] Zhang BJ, Li HY, He L, Han ZW, Zhou T, Zhi W, et al. Surface-decorated hydroxyapatite scaffold with on-demand delivery of dexamethasone and stromal cell-derived factor-1 for enhanced osteogenesis. *Mater Sci Eng C* 2018 ;89 :355–70.
- [6] Kumar M, Ben Achour MA, Lasgorceix M, Quadros P, Mincheva R, Raquez JM, et al. Densification of hydroxyapatite through cold sintering process: role of liquid phase chemistry and physical characteristics of HA powder. *Open Ceram* 2024;17: 100566.
- [7] George SM, Nayak C, Singh I, Balani K. Multifunctional hydroxyapatite composites for orthopedic applications: a review. *ACS Biomater Sci Eng* 2022;8(8):3162–86.
- [8] Mondal S, Pal U. 3D hydroxyapatite scaffold for bone regeneration and local drug delivery applications. *J Drug Deliv Sci Technol* 2019;53:101131.
- [9] Wang L, Luo X, Barbieri D, Bao C, Yuan H. Controlling surface microstructure of calcium phosphate ceramic from random to custom-design. *Ceram Int* 2014 ;40(5) : 7889–97.
- [10] Ponnammam D, Parangusan H, Deshmukh K, Kar P, Muzaffar A, Pasha SK, et al. Green synthesized materials for sensor, actuator, energy storage and energy generation: a review. *Polym Plast Technol Mater* 2020;59(1):1–62.

- [11] Yook H, Hwang J, Yeo W, Bang J, Kim J, Kim TY, et al. Design strategies for hydroxyapatite-based materials to enhance their catalytic performance and applicability. *Adv Mater* 2023;35(43):2204938.
- [12] Jemli Y.E., Abdelouahdi K., Minh D.P., Barakat A., Solhy A. Synthesis and characterization of hydroxyapatite and hydroxyapatite-based catalysts. In: *Design and applications of hydroxyapatite-based catalysts*. Elsevier, 2022 ; p.19–72.
- [13] Jardim RN, Rocha AA, Rossi AM, et al. Fabrication and characterization of remineralizing dental composites containing hydroxyapatite nanoparticles. *J Mech Behav Biomed Mater* 2020 ;109 :103817.
- [14] Chen H, Wang R, Qian L, et al. Surface modification of urchin-like serried hydroxyapatite with sol-gel method and its application in dental composites. *Compos Part B Eng* 2020 ;182:107621.
- [15] Mohd Pu'ad NAS, Alipal J, Abdullah HZ, Idris MI, Lee TC. Synthesis of eggshell-derived hydroxyapatite via chemical precipitation and calcination method. *Mater Today Proc* 2023;80. xxx–xxx.
- [16] Schestakow A, Pütz N, Guth MS, et al. Influence of a hydroxyapatite suspension on 48-h dental biofilm formation in situ. *Arch Oral Biol* 2022;136:105388.
- [17] Mondal S, Park S, Choi J. Hydroxyapatite: a journey from biomaterials to advanced functional materials. *Adv Colloid Interface Sci* 2023;321:103013.
- [18] Nikfallah A, Mohammadi A, Ahmadakhondi M, Ansari M. Synthesis and physicochemical characterization of mesoporous hydroxyapatite and its application in toothpaste formulation.
- [19] Waly K, Elwakad MT, Shoieb M, Mousa M, Eldesoky AS. Zinc–magnesium-based biodegradable alloys for bone plate application. *Eng Res J Shoubra Fac Eng* 2021; 48:59–73.
- [20] Seesala VS, Sheikh L, Basu B, Mukherjee S. Mechanical and bioactive properties of PMMA bone cement: a review. *ACS Biomater Sci Eng* 2024;10(10):5939–59. *Dental Materials* xxx (xxxx) xxx.

- [21] Chung JP, Seong YM, Kim TY, Choi Y, Kim TH, Choi HJ, et al. Development of a PMMA phantom as a practical alternative for quality control of gamma Knife® dosimetry. *Radiat Oncol* 2018 ;13 :176.
- [22] Sabri BA, Satgunam M, Abreeza NM, Abed NA. A review on enhancements of PMMA denture base material with different nano-fillers. *Cogent Eng* 2021 ;8(1) : 1875968.
- [23] Percoco G, Lavecchia F, Galantucci LM. Compressive properties of FDM rapid prototypes treated with a low-cost chemical finishing. *Res J Appl Sci Eng Technol* 2012 ;4(19) :3838–42.
- [24] Muthu D, Kumar GS, Gowri M, Prasath M, Viswabaskaran V, Kattimani VS, et al. Rapid synthesis of eggshell-derived hydroxyapatite with nanoscale characteristics for biomedical applications. *Ceram Int*, 2022; 48(1):1326–39.
- [25] Ni GX, Yao ZP, Huang GT, Liu WG, Lu WW. Effect of strontium incorporation in hydroxyapatite on osteoblasts in vitro. *J Mater Sci Mater Med*, 2011; 22(4):961–7.
- [26] Głąb M., Kudłacik-Kramarczyk S., Drabczyk A., Kordyka A., Godzierz M., Wrobel P., et al. Evaluation of the impact of pH of the reaction mixture, stirring type, and reagent concentration in the wet precipitation method on hydroxyapatite properties. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*, 2022; 110(10):2364–2376..
- [27] Zhang Y, Yokogawa Y, Kameyama T. Influence of powder particle size of slurries on mechanical properties of porous hydroxyapatite ceramics. *Key Eng Mater* 2005: 284–6. 3658.
- [28] Zaszczynska, A., Kołbuk, D., Gradys, A., & Sajkiewicz, P. (2024). Development of poly (methyl methacrylate)/nano-hydroxyapatite (PMMA/nHA) nanofibers for tissue engineering regeneration using an electrospinning technique. *Polymers*, 16(4), 531.
- [29] Elsayed, Y. M., Abdel-Monem, M. O., Elwaseif, A. A., Elshora, H. M., & Hassan, M. G. (2024). Antibacterial activity of some plant extracts on human pathogenic bacteria. *Benha Journal of Applied Sciences*, 9(3) 219-225. <https://doi.org/10.21608/bjas.2024.278199.1363>.

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/HAP

- [30] Hussain, S., & Sabiruddin, K. (2021). Effect of heat treatment on the synthesis of hydroxyapatite from Indian clam seashell by hydrothermal method. *Ceramics International*, 47(21), 29660-29669.
- [31] Seesala VS, Sheikh L, Basu B, Mukherjee S. Mechanical and bioactive properties of PMMA bone cement: a review. *ACS Biomater Sci Eng* 2024;10(10):5939–59.
- [32] Saji GS, Shamnadh M, Varma S, Amanulla S, Bharath RS, Oommen C. Experimental evaluation of compressive strength of PMMA–seashell based biocomposites for orthopedic applications. *Mater Today Proc* 2018;5(8):16509–15.
- [33] Montañó CJ, Campos TPR, Lemos BRS, Yoshida MI, Almeida NGS, Aguilar MTP, et al. Effects of hydroxyapatite on PMMA–HAp cement for biomedical applications. *Biomed Mater Eng* 2020;31(3):191–201.
- [34] Montañó CJ, Lemos BRS, Yoshida MI, Almeida NGS, Campos TPR. Hydroxyapatite influence on the thermal and mechanical properties of a highly porous bone cement. *Rev Lat Met Mater* 2021;41(1):21–33.
- [35] Honma T, Marin E, Boschetto F, Idrus MD, Mizuno K, Miyamoto N, et al. In vitro osteoconductivity of PMMA–Y₂O₃ composite resins. *Adv Ind Eng Polym Res* 2023;6 (1):24–38.
- [36] Radha G, Balakumar S, Venkatesan B, Vellaichamy E. A novel hydroxyapatite–PMMA hybrid scaffold via conjugated thermal induced phase separation and wet-chemical approach: analysis of mechanical and biological properties. *Mater Sci Eng C* 2017 ;75 :221–8.

Chapitre IV Elaboration et Caractérisation du Composite PMMA/Siwak

IV.1 introduction

L'un des signes du vieillissement est la perte des dents. Les deux principaux dispositifs prothétiques utilisés pour restaurer les fonctions physiologiques et esthétiques des tissus buccaux des patients sont les prothèses dentaires et les implants dentaires. Il est préférable d'utiliser un matériau de base pour prothèses dentaires présentant des qualités mécaniques exceptionnelles, notamment un module d'élasticité, une résistance aux chocs, une dureté et une force de liaison suffisante avec les dents artificielles et les matériaux de revêtement, ainsi qu'une biocompatibilité avec les tissus buccaux. La popularité des prothèses dentaires fabriquées à partir de systèmes polymères à base de résine peut être attribuée à leur simplicité de moulage, à leur aspect esthétique exceptionnel et à leurs propriétés mécaniques appropriées dans la majorité des contextes cliniques. Une esthétique excellente, des qualités mécaniques supérieures, en particulier le module d'élasticité, la résistance aux chocs, la résistance à la flexion et la dureté, une force d'adhérence adéquate avec les dents artificielles et les matériaux de revêtement, la capacité à réparer ou à modifier les contours et la précision dimensionnelle sont autant de caractéristiques du matériau de base idéal pour les prothèses dentaires [1-2].

Les restaurations dentaires qui doivent respecter des normes strictes en matière de durabilité, de biocompatibilité et d'esthétique utilisent du PMMA. Le PMMA (polyméthacrylate de méthyle) est devenu un matériau très prisé, car il répond à ces exigences. En raison de la demande croissante des patients pour des solutions durables et esthétiques, ainsi que des progrès technologiques, l'utilisation du PMMA en dentisterie a considérablement augmenté au cours des dernières décennies [3]. Néanmoins, la résistance mécanique de la résine acrylique est insuffisante pour préserver la durée de vie des prothèses dentaires. Le problème qui se pose avec les bases de prothèses dentaires est la fracture, qui est provoquée par des facteurs tels qu'un ajustement inadéquat, une occlusion déséquilibrée et une contrainte sur la base après des années d'utilisation [3-4-5]. De nombreuses tentatives ont été faites pour renforcer les polymères par diverses méthodes, telles que la modification de la matrice ou l'ajout de certains renforteurs aux polymères [6-7-8]. En outre, d'autres types de fibres, telles que les fibres carbonées (graphite), les fibres aramides, les fibres métalliques tissées et les fibres de verre, ont été ajoutées à la base acrylique des prothèses dentaires afin d'améliorer leurs

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/SIWAK

qualités mécaniques et physiques [3-9-10-11]. D'autres études ont tenté d'améliorer certaines propriétés mécaniques de la résine acrylique en ajoutant des charges nanométriques, telles que le ZnO_2 et le TiO_2 . La silice est fréquemment utilisée comme agent renforçateur dans l'industrie et comme charge dans les matériaux dentaires [12].

L'utilisation du PMMA est limitée aux applications mécaniques à court terme ou à faible contrainte en raison de sa fragilité et de sa résistance nettement faible aux chocs et à l'usure, malgré son aspect agréable. Une fracture de la prothèse peut survenir à la suite d'un accident ou d'une charge dynamique répétée [13].

En raison de leurs avantages par rapport aux fibres synthétiques traditionnelles, les chercheurs et les scientifiques s'intéressent depuis peu aux fibres naturelles. Contrairement aux autres fibres, ces fibres naturelles sont abordables, légères, possèdent des qualités spécifiques élevées, sont facilement disponibles, biodégradables et non abrasives. Cependant, certains inconvénients de ces fibres, tels que leur incompatibilité avec la matrice (polymère) et leur extrême manque de résistance à l'humidité, limitent la possibilité d'utiliser des fibres naturelles comme renfort de matrice. En modifiant la surface de la fibre, il est possible de renforcer la liaison entre la fibre naturelle et la matrice (polymère). En éliminant les résidus organiques de la surface de la fibre, le traitement chimique améliore l'adhérence et permet à la fibre de s'imbriquer dans la matrice [14,15].

L'arbre *Salvadora persica*, souvent appelé arbre arak, est à l'origine de la brindille utilisée pour le nettoyage dentaire connue sous le nom de miswak, parfois orthographiée « miswaak » ou « siwak ». Partout dans le monde, en particulier au Moyen-Orient, en Afrique et en Asie du Sud, elle est utilisée comme alternative naturelle à la brosse à dents. Le miswak aide à lutter contre les bactéries, à éliminer la plaque dentaire et à rafraîchir l'haleine lorsqu'il est mâché ou utilisé pour se brosser les dents. Grâce à la présence de substances telles que la triéthylamine, la salvadorine, la flavodine, les saponines, le stérol, l'huile de moutarde, la vitamine C, les résines et le fluorure, il contient des fibres naturelles qui facilitent le nettoyage mécanique des dents et des gencives. De plus, ses propriétés antimicrobiennes inhérentes contribuent à réduire les bactéries et à prévenir la formation de plaque dentaire. Il possède également des effets analgésiques, antifongiques, antiviraux, anticariogènes et anti-inflammatoires, en plus

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/SIWAK

de son action antioxydante. Ces caractéristiques multiples soulignent les avantages potentiels de la consommation de miswak pour la santé dentaire [16,17,18].

Bien qu'il soit apprécié pour son attrait visuel, sa simplicité d'utilisation et sa biocompatibilité, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) présente de sérieux inconvénients mécaniques, notamment une faible résistance à la fatigue, une usure rapide et une faible résistance à la fracture. En renforçant les qualités mécaniques, biologiques et fonctionnelles du matériau, l'ajout de particules de siwak à la matrice PMMA s'est révélé prometteur pour remédier à ces inconvénients.

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques de la matrice en polyméthacrylate de méthyle (PMMA), des particules de siwak ont été ajoutées dans le cadre de ces travaux. Le siwak, bien connu pour sa biocompatibilité inhérente et son utilisation historique dans l'hygiène dentaire, constitue un renfort potentiel intéressant pour les biomatériaux. Il s'agit d'une option viable pour les applications médicales, en particulier les implants et les prothèses, car son intégration dans le PMMA augmente non seulement la résistance mécanique du polymère, mais préserve, voire améliore, sa compatibilité biologique. Certaines caractéristiques physicochimiques de la matrice polymère ont également été affectées par l'ajout de ces charges naturelles. Les particules de siwak, en particulier, ont augmenté l'absorption d'eau en raison de leur porosité et de leur hydrophilie. De plus, leur présence a affecté la conductivité thermique de la résine, ce qui pourrait améliorer la capacité du matériau à dissiper la chaleur. Ces changements pourraient avoir un impact significatif sur le comportement global du composite dans l'environnement buccal, affectant à la fois sa stabilité dimensionnelle et son confort thermique [19,20].

Dans le cadre de ce travail, nous avons créé un composite dentaire à base de PMMA renforcé par des particules de siwak. Des tests physicochimiques, notamment FTIR et ATG, ont été utilisés pour décrire le composite obtenu. Des échantillons composés du composite PMMA/particules de siwak ont été soumis à des tests de tension mécanique et de dureté. La microstructure du composite a également été examinée à l'aide de mesures SEM. L'originalité du développement d'un biocomposite dentaire à base de PMMA renforcé par de la poudre de siwak (*Salvadora persica*) réside dans l'incorporation d'un matériau naturel, bioactif et

traditionnellement utilisé pour l'hygiène bucco-dentaire dans une matrice polymère dentaire largement utilisée. Contrairement aux charges conventionnelles telles que la silice, les fibres de verre ou les nanoparticules inorganiques, la poudre de siwak offre non seulement un renforcement mécanique potentiel (grâce à son effet de charge), mais aussi des fonctionnalités biologiques uniques en raison de sa riche teneur en minéraux (calcium, phosphates), en composés bioactifs (fluorures, tanins, flavonoïdes, isothiocyanates) et en agents antimicrobiens naturels. Ce double rôle, mécanique et bioactif, offre une nouveauté tant scientifique que clinique : le composite vise à améliorer la résistance et la stabilité du PMMA tout en lui conférant des propriétés antibactériennes, reminéralisantes et biocompatibles, réduisant ainsi la formation de biofilm, favorisant la santé bucco-dentaire et améliorant potentiellement les performances à long terme des prothèses et restaurations dentaires.

IV.2 Résultats du la poudre de siwak

1. Résultats XRF

La poudre de siwak a été caractérisée par fluorescence X (XRF) (voir figure 1), révélant un profil minéral riche et varié. Le calcium (24,26 %) est apparu comme l'élément prédominant, suggérant la présence de sels tels que le carbonate ou le phosphate de calcium, tous deux bien connus pour leur capacité à reminéraliser et à renforcer l'émail. Le soufre (11,55 %) a également été trouvé en quantités importantes et est probablement associé à des composés à base de soufre ou à des sulfates, reconnus pour leurs effets antiseptiques et antimicrobiens, ce qui confirme l'activité antibactérienne historiquement attribuée au siwak et confirmée par la recherche moderne. Le potassium (5,13 %), présent à un niveau modéré, peut contribuer à la régulation biologique et est lié aux propriétés désensibilisantes incorporées dans certaines formulations dentaires. Le fluorure (3,75 %), bien que moins abondant, reste essentiel en raison de son rôle dans l'augmentation de la résistance de l'émail et la diminution de la solubilité de l'hydroxyapatite dans les environnements acides, ce qui explique l'effet anticariogène du siwak. Le magnésium (0,07 %), détecté uniquement à l'état de traces, peut contribuer à stabiliser les structures des sels de calcium et à renforcer l'intégrité mécanique

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/SIWAK

des dépôts minéraux. Au total, les éléments identifiés (44,76 %) indiquent que le reste est composé de matière organique et d'oligo-éléments non détectés, reflétant la double nature organique et minérale du siwak. Cette composition confère une double fonctionnalité : une action reminéralisante et protectrice fournie par le calcium et le fluorure, ainsi qu'un effet antimicrobien et thérapeutique provenant du soufre et du potassium, renforçant le potentiel du siwak en tant qu'additif naturel dans les dentifrices et en tant que composant fonctionnel dans les composites polymères dentaires.

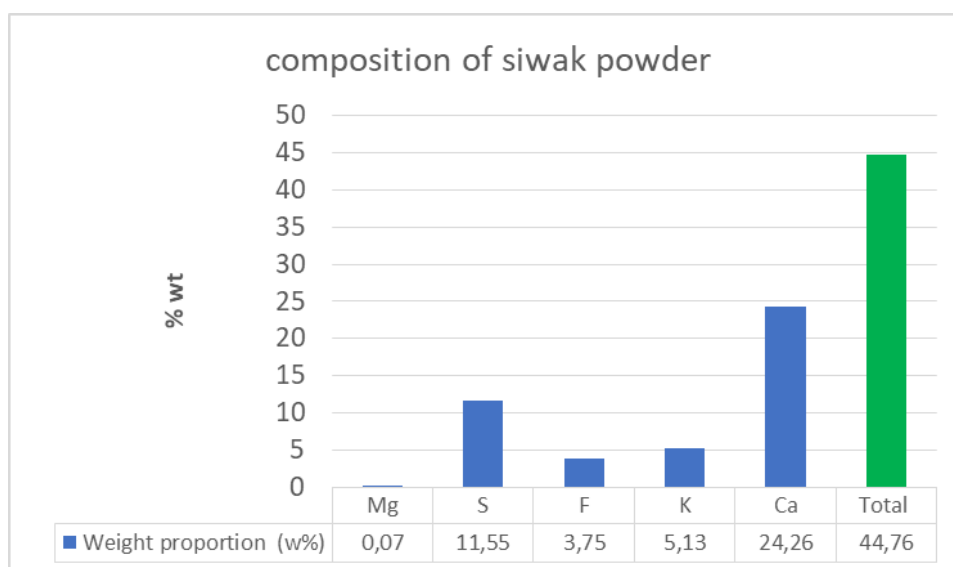


Figure IV. 1 : Composition minérale de la poudre de siwak.

2 Analyse FTIR

Afin de déterminer l'identité chimique du matériau Siwak, deux échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre FTIR fonctionnant en mode de réflexion totale atténuée (ATR), avec une plage de balayage comprise entre 4000 et 450 cm^{-1} . La figure 2 compare les spectres FTIR résultant de l'analyse de l'écorce (partie externe) et de la fibre (partie interne) avec les groupes fonctionnels typiques. L'analyse des spectres FTIR montre une très faible différence de composition. En effet, la seule différence notable dans la composition concerne

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/SIWAK

l'écorce, qui présente une bande de transmittance avec des fonctions plus importantes provenant de vibrations plus importantes. La composition de cette fraction est confirmée par la présence d'une bande de forte intensité à 1032 cm^{-1} caractéristique de la présence de groupes C-O. L'absence de bandes caractéristiques des composés phénoliques dans la zone 1300 à 1500 cm^{-1} met en évidence une composition non phénolique de cette fraction. La présence de bandes à 1637 et 1730 cm^{-1} est caractéristique des groupes carbonyles. La présence de deux bandes de faible intensité à 2932 et 3281 cm^{-1} des groupes C-H proches d'une double liaison caractéristique des groupes aliphatiques CH₂ et CH₃

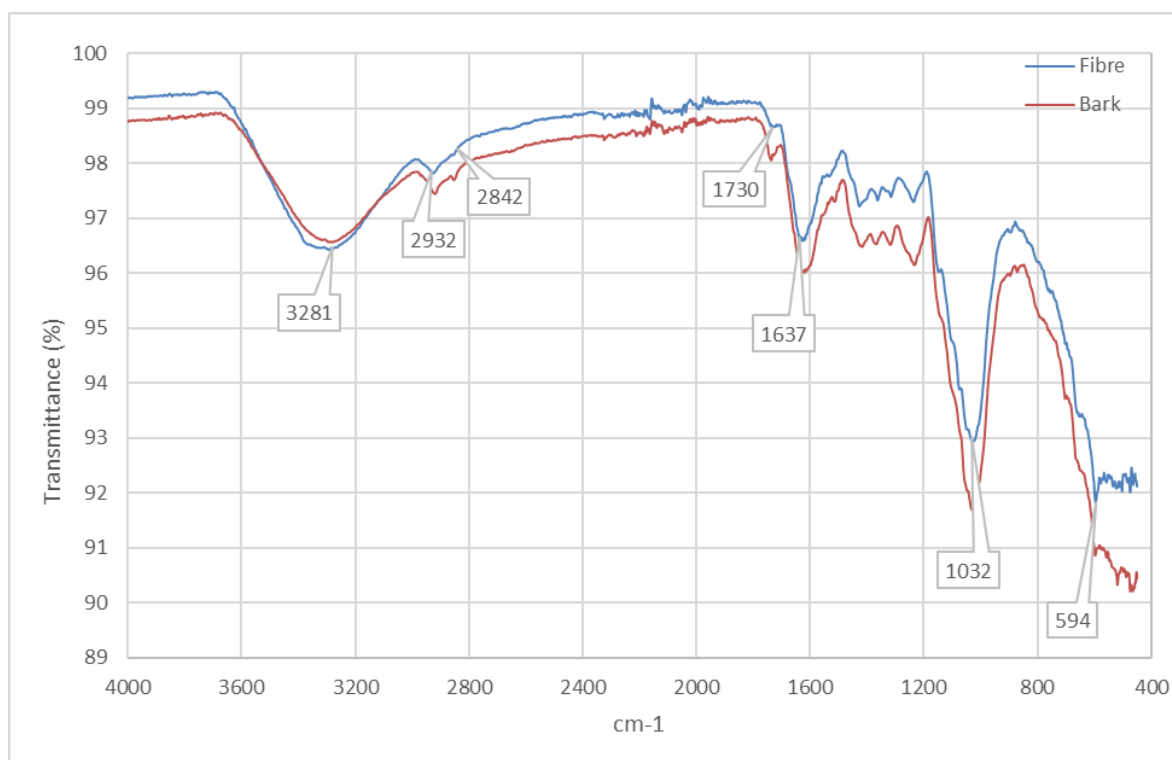


Figure IV. 2 : Spectre FTIR des fibres et de l'écorce du siwak.

3. Analyse ATG

La figure 3 montre la courbe ATG pour la poudre de siwak contenant l'écorce et les fibres de cette racine. Le comportement thermogravimétrique de la poudre de siwak dans la plage de température comprise entre 30 °C et 940 °C montre plusieurs phases de dégradation. Ces

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/SIWAK

dégradations se manifestent par une perte de masse de l'échantillon. La première phase de dégradation a commencé à une température de 30 °C et s'est terminée à une température de 140 °C. Cette dégradation est due à l'évaporation de l'humidité et des divers composés volatils contenus dans la poudre de siwak. Ces divers composants représentent environ 7,98 % de la masse totale de l'échantillon de poudre de siwak. Une deuxième phase de dégradation, de 140 °C à 210 °C, qui est la continuation de la première phase, se caractérise par une perte de masse de 6,25 %. La troisième phase de dégradation, la plus importante, illustrée à la figure 6, commence à 210 °C et se poursuit jusqu'à 300 °C, avec une perte de masse de 38,86 %. Cette phase correspond à la volatilisation de l'isothiocyanate de benzyle, un composant très important du siwak [21]. Plusieurs chercheurs ont démontré l'efficacité antibactérienne de cette substance, ainsi que ses propriétés antioxydantes et anti-inflammatoires [21,22]. Contenant du soufre, l'isothiocyanate de benzyle est la substance responsable de la couleur jaune du siwak. La quatrième phase de dégradation se déroule entre 400 °C et 700 °C, avec une perte de masse de 28,12 %. Au cours de cette phase, divers composants sont particulièrement perdus, notamment l'hydroxyde de potassium et les alcaloïdes. À la fin du test ATG, environ 28 % de matière inorganique reste dans le porte-échantillon jusqu'à la fin du test à une température de 940 °C.

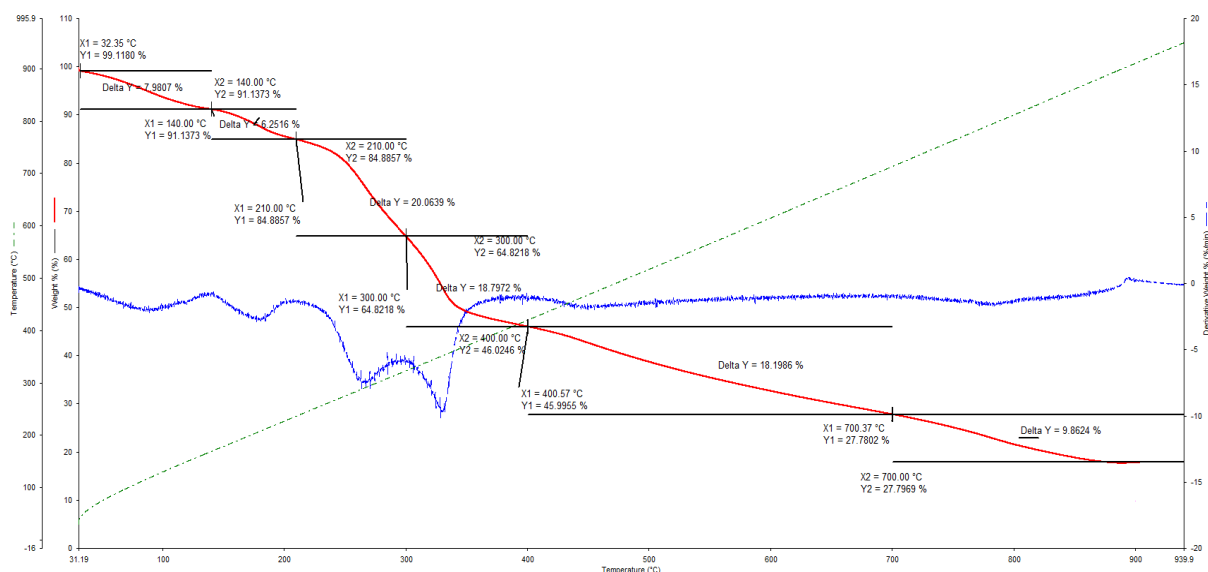


Figure IV. 3 : Courbes TGA de la poudre de siwak.

4. Analyse DSC

Nous avons utilisé la technique DSC pour caractériser thermiquement la poudre de siwak, et le thermogramme obtenu est présenté à la figure 4. Une multitude de transformations sont visibles sur ce thermogramme, mais trois transformations se distinguent : la première commence à une température de 56,46 °C avec un pic de température de 101,66, le flux thermique correspondant est de 7 mW générant une différence d'enthalpie $\Delta H = 102$ J/g. Cette transformation correspond à la fusion de la partie organique contenue dans les fibres de siwak. La deuxième transformation commence à une température de 159,36 °C avec un pic de température de 177,96 °C, la hauteur du pic de flux thermique provoquant cette transformation est de 13,94 mW et la différence d'enthalpie correspondante est de $\Delta H = 115$ J/g. Cette deuxième transformation correspond à la fusion des constituants organiques de l'écorce du bâton de siwak. Enfin, la troisième transformation, qui commence à une température de 362,44 °C avec un pic de température de 402 °C, correspond à la fusion de l'hydroxyde de potassium contenu dans le siwak. La littérature indique une température de fusion comprise entre 380 °C et 410 °C pour ce matériau [23].

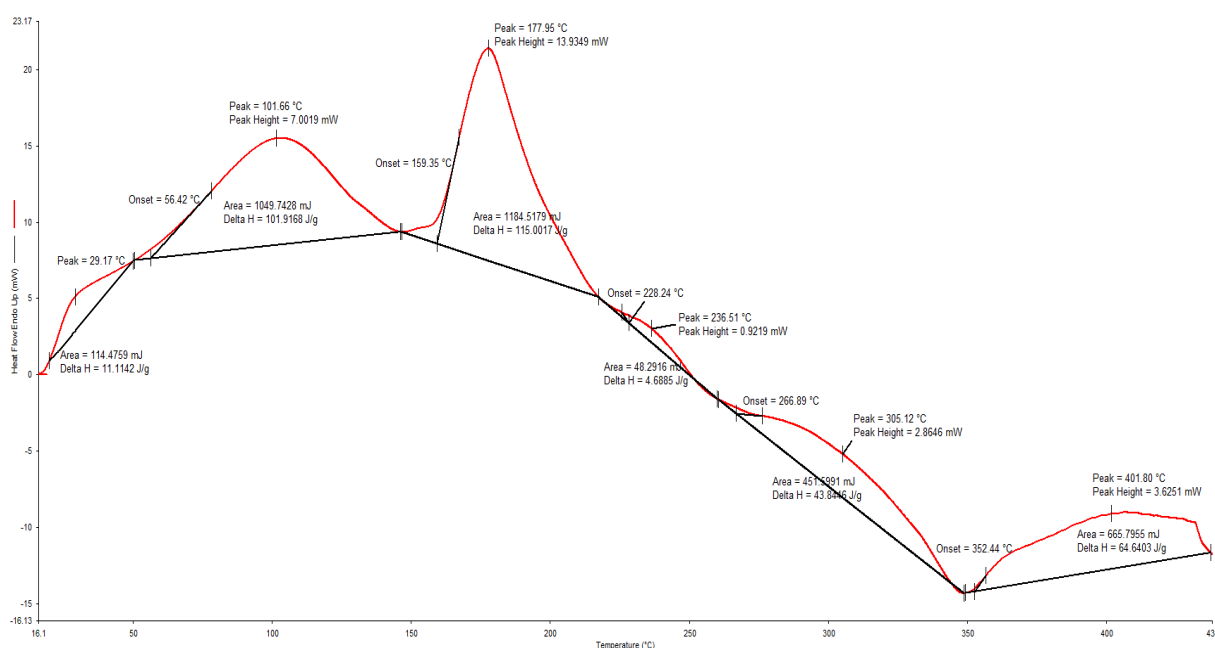


Figure IV. 4 : Thermogramme de l'analyse DSC pour la poudre de siwak.

IV.3 Analyse du composite PMMA/siwak

1 Analyse FTIR

À l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la bande distinctive des échantillons composites PMMA a été examinée (voir figure 5). Les pics asymétriques et symétriques à 2990 et 2950 cm^{-1} , respectivement, correspondent à l'étirement (C–H) du groupe méthyle (CH_3), comme le montre la figure qui représente les spectres infrarouges du PMMA pur. De plus, les bandes C=O et C–O sont visibles dans les plages de 1500 à 2000 cm^{-1} et de 1000 à 1400 cm^{-1} , respectivement. [24] L'intensité moyenne de l'étirement C=O est attribuée à 1720 cm^{-1} .

Les bandes à 1446 cm^{-1} et 1385 cm^{-1} correspondent respectivement aux modes d'étirement symétrique et asymétrique de C–H. La bande à 1241 cm^{-1} est attribuée à la torsion du groupe méthylène (CH_2), tandis que le pic à 1141 cm^{-1} est lié à la vibration du groupe ester (C–O). Les bandes d'étirement pour (C–C) sont observées à 985 et 842 cm^{-1} .

La force moyenne de flexion C=O dans ce spectre est située à 750 cm^{-1} . Le spectre infrarouge de ces échantillons composites montre que, lorsque de la fibre de siwak a été ajoutée aux échantillons composites PMMA, aucun nouveau pic ni aucun déplacement de pic n'a été observé.

Cela s'explique par le fait que ces échantillons ne présentent aucune réticulation et ont une forte liaison physique. Nous constatons une diminution de la longueur des pointes chaque fois que nous ajoutons des particules de siwak. Le test FTIR montre que les échantillons composites en PMMA auxquels des fibres de siwak ont été ajoutées ne présentent aucun pic supplémentaire ni aucun décalage de pic. [1]

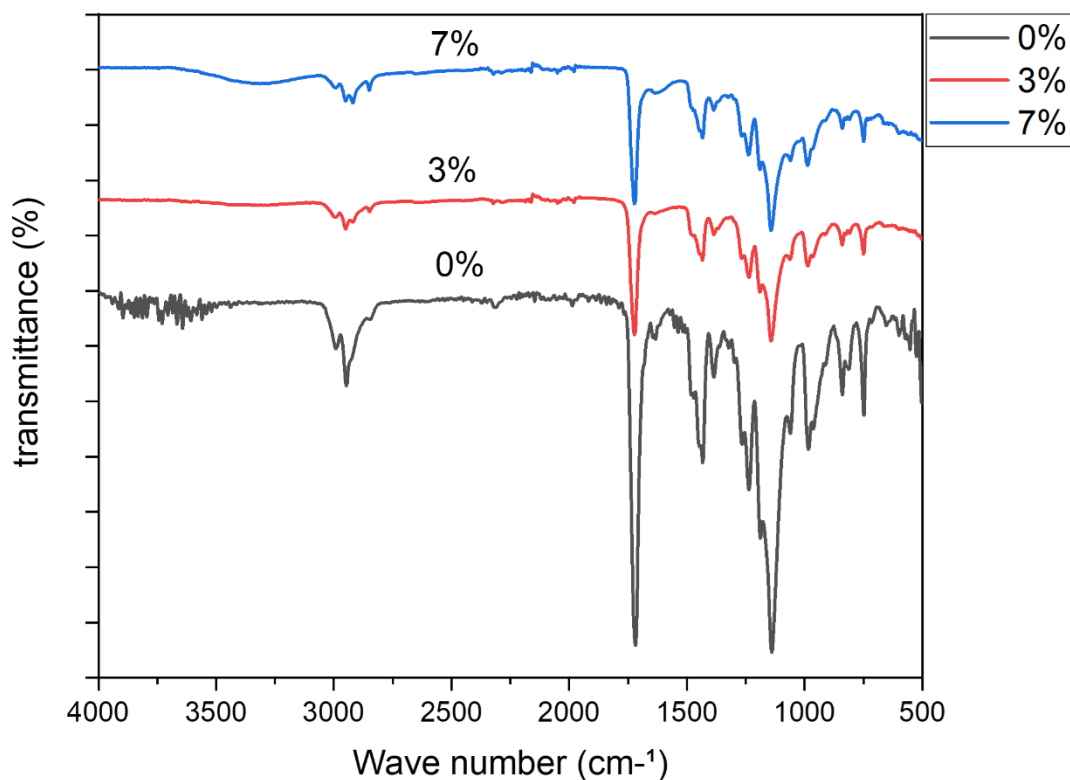


Figure IV. 5 : Spectres FTIR des composites PMMA/siwak avec différentes teneurs en siwak:
0 %, 3 % et 7 % en poids.

2. Caractérisation thermique (Analyse ATG)

Les caractéristiques thermophysiques des composites sont tout aussi importantes que leurs caractéristiques physiques. On s'attend à ce que les nouveaux composites présentent diverses caractéristiques thermophysiques qui simplifient leur traitement et leur confèrent une forte stabilité thermique, en particulier dans le domaine d'application. Étant donné que les charges peuvent servir de dissipateurs thermiques et modifier la stabilité thermique finale du composite, il est communément admis que les propriétés thermiques des composites diffèrent de celles de

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/SIWAK

leurs constituants [25]. La figure 6 présente les courbes thermogravimétriques des biocomposites PMMA avec et sans charge (7 % de particules de siwak). Les thermogrammes montrent que l'ajout de particules de siwak augmente la stabilité thermique du composite polymère d'environ 35,8 °C. D'autres composites PMMA ont montré une amélioration comparable de la stabilité thermique.

On pense que trois étapes de dépolymérisation interviennent dans la dégradation thermique du PMMA : la première étape commence par des liaisons tête-à-tête, la deuxième étape commence par des extrémités vinyliques insaturées et la troisième étape implique des scissions aléatoires de la chaîne [26]. La poudre polymère ayant été incorporée in situ pendant le processus de durcissement du MMA, la matrice PMMA elle-même a été créée sous forme de composite dans ce cas. Bien que le schéma soit assez proche de celui décrit pour le PMMA pur, il est évident que ces échantillons ne correspondent pas exactement. Il est plus logique de comparer le PMMA avec et sans charge sur une base relative, et tous les changements thermiques observés au-dessus de 100 °C dépassent le cadre de son utilisation prévue. En ce qui concerne la stabilité thermique, seuls les biocomposites présentant des propriétés mécaniques optimales ont été étudiés. Il serait toutefois intéressant d'examiner l'impact du pourcentage de charge et de la taille des particules sur la stabilité thermique des biocomposites.

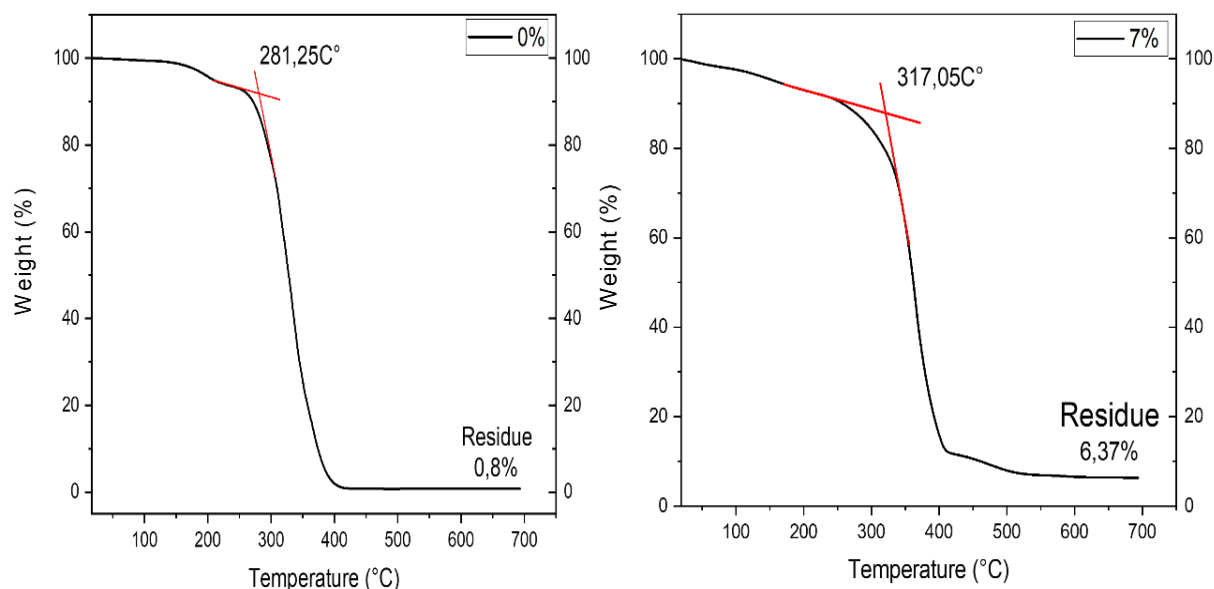


Figure IV. 6 : Courbes ATG: (a) PMMA pur ; (b) PMMA/7 % de siwak.

3. Caractérisations Mécaniques

3.1 Résultats de microdureté

Quatre échantillons ont été soumis à des essais de microdureté : trois biocomposites PMMA/Siwak avec différents pourcentages de charge (3 %, 5 % et 7 %) et un échantillon en PMMA pur (sans charge). Les valeurs moyennes de dureté Vickers des biocomposites PMMA/Siwak à ces concentrations de charge sont présentées dans la figure 8, ainsi qu'une comparaison avec l'échantillon en PMMA sans charge. La dureté Vickers moyenne de l'échantillon de PMMA non chargé était de 19,99 HV. Les valeurs moyennes de dureté Vickers pour les composites PMMA/Siwak avec des teneurs en charge de 3 %, 5 % et 7 % étaient respectivement de 21,93 HV, 22,47 HV et 23,50 HV. Le composite présentant la valeur de dureté la plus élevée était celui contenant 7 % de charge de Siwak. L'augmentation de la concentration en particules de Siwak, qui améliore l'interaction entre la charge et la matrice PMMA, est responsable de cette amélioration de la dureté. Par rapport au composite à 7 %, le

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/SIWAK

composite à 3 % de Siwak présente une microdureté réduite, car il contient moins de particules de renforcement, ce qui limite l'interaction entre la charge et la matrice. À l'inverse, le composite contenant 7 % de particules de Siwak présente probablement une concentration en charge plus importante, ce qui améliore l'interaction des particules de Siwak avec la résine PMMA. Associée à la dispersion homogène de la charge, cette interaction améliorée explique l'augmentation apparente de la microdureté du biocomposite. L'agglomération des particules et leur dispersion inégale sont plus susceptibles de se produire si les particules de Siwak sont ajoutées en quantité supérieure à 7 %, car cela pourrait réduire la distance entre les particules. La dureté peut diminuer en raison de ces influences sur les caractéristiques mécaniques.

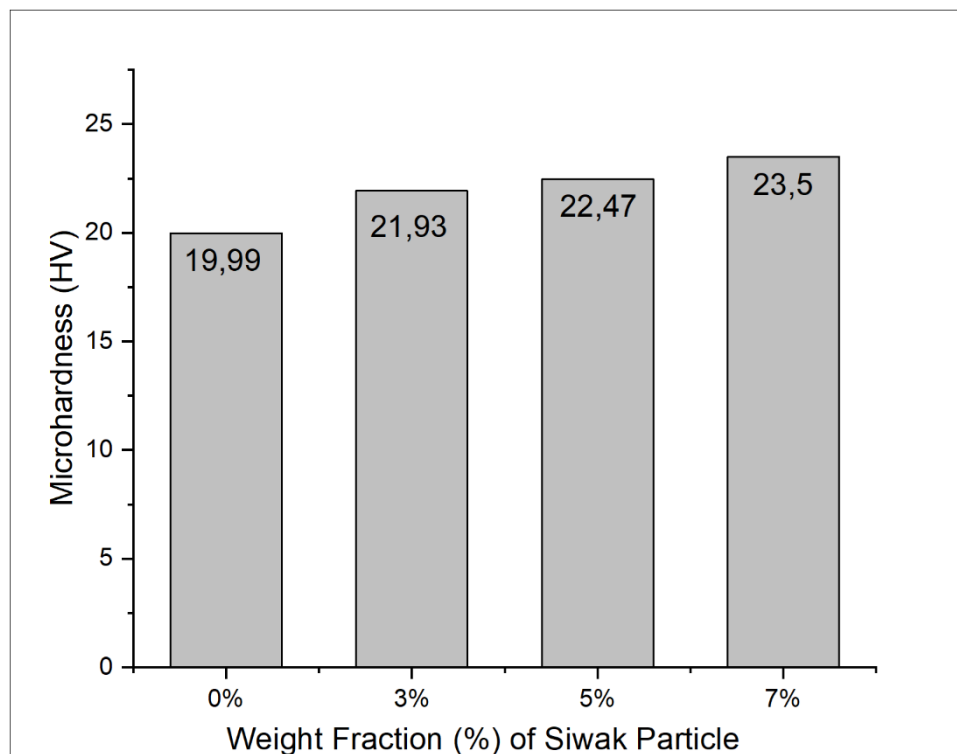


Figure IV. 7 : Variation de la microdureté du remplissage au siwak.

3.2 Résultats des essais de traction

Les courbes de traction du PMMA renforcé avec de la poudre de siwak (figure 8) montrent que l'ajout de charge influe fortement sur le comportement mécanique du matériau. Le PMMA pur (0 %) présente une déformation relativement élevée avant rupture ($\sim 0,08$) avec une résistance modérée (~ 45 MPa), ce qui reflète sa ductilité due à la libre mobilité des chaînes polymères. Avec 3 % de poudre de siwak, la résistance maximale augmente à environ 60 MPa avec une rigidité plus élevée, mais la rupture survient plus tôt ($\sim 0,025$). Cela s'explique par une bonne dispersion des particules, qui assure un transfert efficace des contraintes et limite la mobilité des chaînes, améliorant ainsi la résistance mais réduisant la ductilité. À 5 %, la résistance reste supérieure à celle du PMMA pur (~ 50 MPa) mais inférieure à celle obtenue à 3 %, probablement en raison d'une agglomération partielle des particules qui perturbe la matrice, réduit l'adhérence interfaciale et favorise l'apparition de fissures. À 7 %, la résistance diminue considérablement (~ 37 MPa) et la fracture survient prématurément, en raison d'une forte agglomération des particules et d'une mauvaise adhérence interfaciale qui créent des zones de concentration des contraintes et accélèrent la propagation des fissures. Par conséquent, l'effet de renforcement de la poudre de Siwak est optimal à faible teneur (environ 3 %), tandis que des charges plus élevées entraînent une dégradation mécanique due à des défauts structurels.

Le graphique à barres de la figure 9 illustre la variation du module d'Young du PMMA dentaire renforcé avec différents pourcentages de poudre de Siwak. Le PMMA pur présente un module d'environ 2931 MPa. Avec 3 % de Siwak, le module augmente considérablement pour atteindre 3329 MPa, ce qui représente le meilleur effet de renforcement. À 5 %, le module diminue légèrement pour atteindre 3052 MPa, ce qui reste supérieur au PMMA pur, mais moins efficace qu'à 3 %. À 7 %, le module chute encore pour atteindre 2961 MPa, ce qui est proche de la valeur du polymère non renforcé.

Physiquement, ce comportement s'explique par l'interaction entre les particules de Siwak et la matrice PMMA. À 3 %, les particules sont bien dispersées et agissent comme des renforts rigides qui limitent la mobilité des chaînes polymères, ce qui améliore la rigidité. La bonne dispersion permet également un transfert de charge efficace entre la matrice et les particules,

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/SIWAK

ce qui explique le module le plus élevé à cette composition. À 5 %, la teneur plus élevée en charge entraîne le début de l'agglomération des particules et une adhérence plus faible entre les particules et la matrice. Ces effets provoquent des concentrations de contraintes localisées et réduisent l'efficacité du transfert de charge, ce qui diminue légèrement le module. À 7 %, la quantité excessive de poudre de Siwak produit une agglomération prononcée et une mauvaise liaison interfaciale, créant des micro-vides et des défauts à l'intérieur du composite. Ces faiblesses structurelles agissent comme des points faibles, réduisant la rigidité et annulant l'effet de renforcement, ce qui explique pourquoi le module se rapproche de celui du PMMA pur.

Cette interprétation montre que la poudre de Siwak a un effet de renforcement optimal à faible teneur, autour de 3 %, tandis que des ajouts plus importants entraînent une perte d'efficacité due à une mauvaise dispersion et à des défauts structurels.

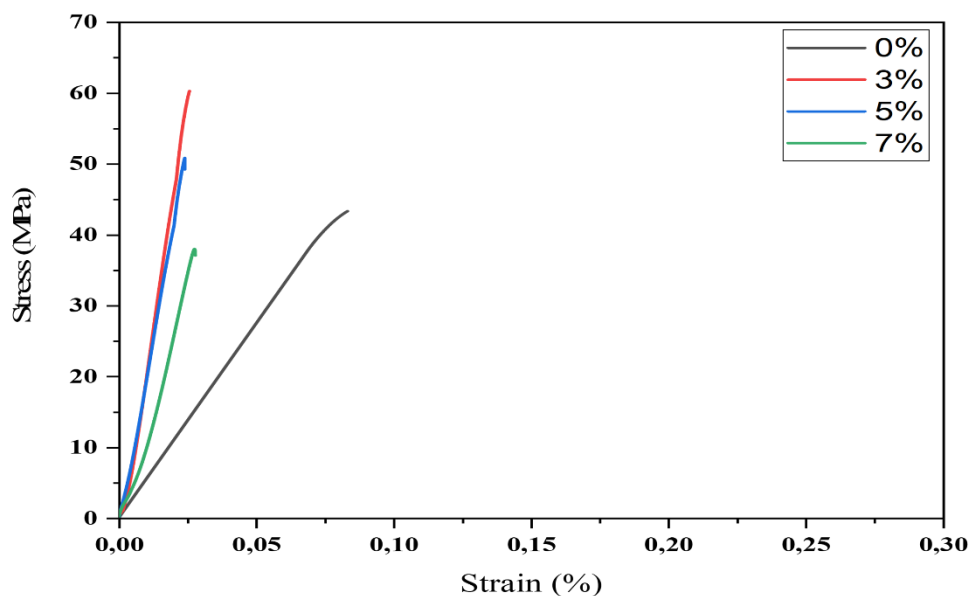


Figure IV. 8 : Courbes contrainte-déformation du composite PMMA/Siwak.

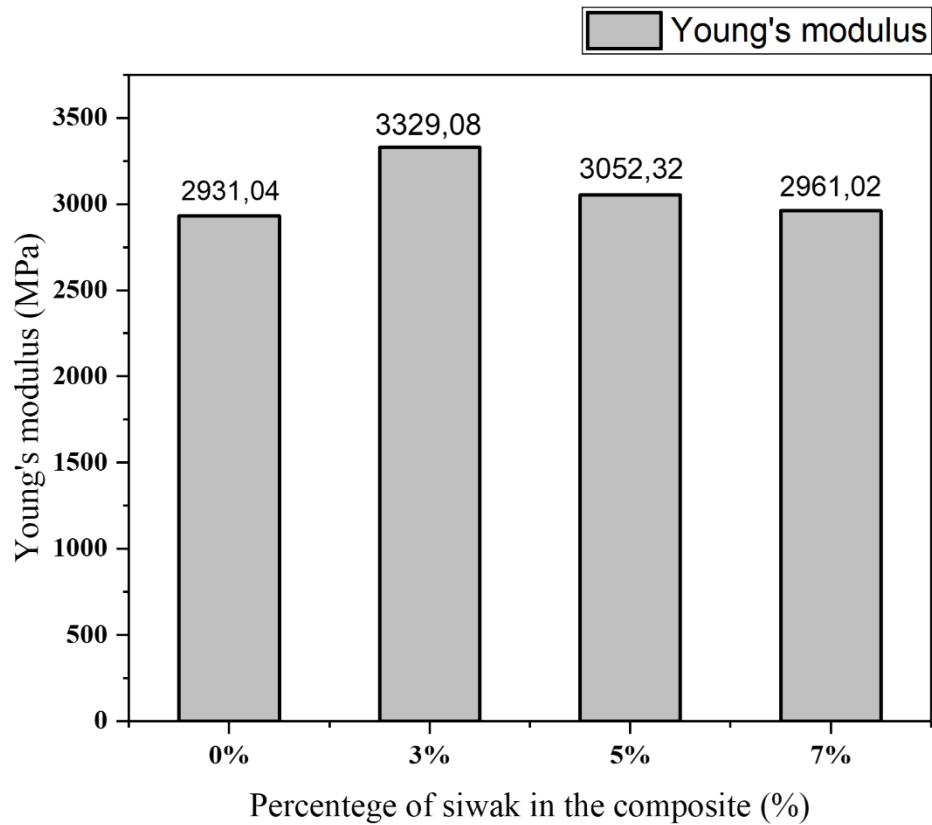


Figure IV. 9 : *Module d'Young du composite PMMA/siwak en fonction de la proportion de siwak.*

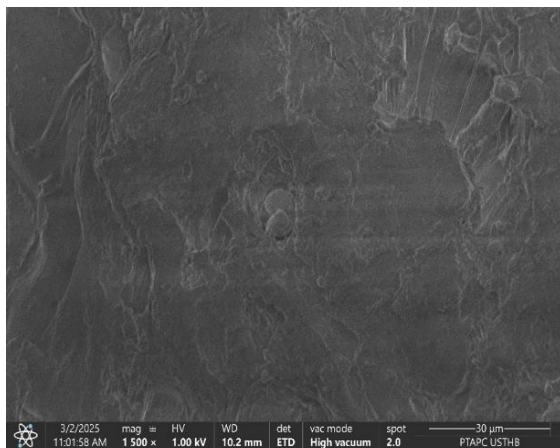
4. Observation microscopique (MEB)

Des micrographies au microscope électronique à balayage (MEB) ont été obtenues à partir des surfaces fracturées d'échantillons soumis à des essais de traction, comprenant à la fois le polymère PMMA pur et des composites PMMA avec différentes teneurs en fibres de siwak. Les images ont été capturées avec un grossissement de 30×.

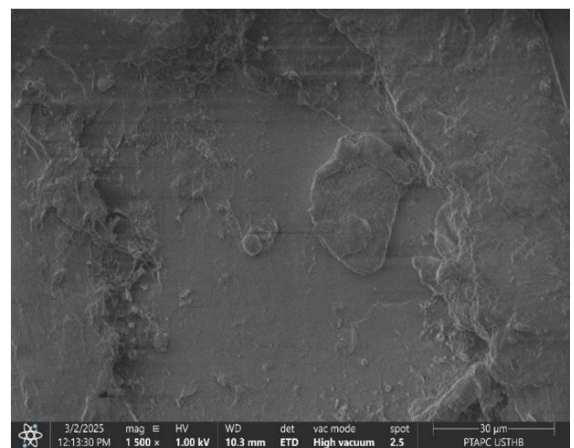
Comme le montre la figure 10(a), la surface brisée de l'échantillon de PMMA vierge présentait une forme largement homogène, suggérant une fracture fragile avec peu de déformation plastique. Le composite PMMA renforcé avec 3 % de fibres de siwak, en

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/SIWAK

revanche, présentait une surface de fracture semi-continue sur la micrographie SEM de la figure 10(b). Cela indique une possible interaction entre les fibres et la matrice lors de la fracture, ainsi qu'une meilleure absorption de l'énergie. En modifiant la morphologie d'une surface lisse et cassante à une texture plus irrégulière et rugueuse, les particules de siwak semblent influencer le comportement à la fracture. Cela suggère un meilleur entrelacement mécanique et de possibles effets de renforcement.



(a)



(b)

Figure IV. 10 : Image SEM, (a) PMMA dentaire pur ; (b) PMMA dentaire renforcé avec 3 % de siwak.

IV.3 Conclusion

Le renforcement du PMMA dentaire avec de la poudre de siwak a plusieurs effets positifs sur les propriétés mécaniques, thermiques et biologiques du matériau. Tout d'abord, l'incorporation de poudre de siwak améliore la résistance mécanique, en particulier la résistance à la traction et le module d'élasticité, car les particules d'origine végétale agissent comme un renfort et contribuent à empêcher la propagation des fissures dans la matrice polymère. Cela permet d'obtenir des restaurations plus durables et plus résistantes. Deuxièmement, l'incorporation de poudre de siwak dans le PMMA dentaire améliore considérablement sa stabilité thermique. Cette amélioration est principalement due au rôle protecteur des composants minéraux et bioactifs du siwak, qui agissent comme une barrière thermique et favorisent la formation de résidus stables. Ainsi, l'utilisation de la poudre de siwak comme agent de renforcement dans le PMMA ne se limite pas à des avantages mécaniques, mais représente également une approche prometteuse pour améliorer la durabilité thermique des matériaux composites dentaires. Le siwak est naturellement riche en composés bioactifs tels que la silice, le fluorure, le calcium, le soufre et les huiles essentielles, qui confèrent au PMMA des propriétés antimicrobiennes et antifongiques, réduisant ainsi la colonisation bactérienne et diminuant le risque d'infections ou de formation de plaque dentaire. De plus, la présence de minéraux naturels dans le siwak contribue à améliorer la biocompatibilité et à favoriser une interaction favorable avec les tissus buccaux, ce qui peut potentiellement soutenir les processus de guérison et la reminéralisation de l'émail. Enfin, l'utilisation de la poudre de siwak comme additif naturel, biodégradable et peu coûteux s'inscrit également dans le cadre d'une approche écologique et économiquement durable en dentisterie. Dans le cadre de travaux futurs, nous prévoyons d'étudier l'amélioration de la résistance antibactérienne du PMMA lorsqu'il est renforcé par de la poudre de siwak, en collaboration avec des spécialistes en microbiologie.

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE

PMMA/SIWAK

References

- [1] Salih, S. I., Oleiwi, J. K., & Fadhil, H. S. (2017). Preparation and Investigation of some Properties of Acrylic Resin Reinforced with Siwak Fiber Used for Denture Base Applications: Acrylic Resin, Natural fibers, Siwak, Denture. *Kurdistan Journal of Applied Research*, 309-314.
- [2] Alla, R. K., Sajjan, S., Alluri, V. R., Ginjupalli, K., & Upadhya, N. (2013). Influence of fiber reinforcement on the properties of denture base resins. *Journal of biomaterials and nanobiotechnology*, 4(1), 91-97.
- [3] Doriana, A. F., Paul Serban, P., & Gabriel Valentin, P. (2024). PMMA in dentistry: a modern solution for sustainable dental restorations. *Medicine and materials*, 77-84.
- [4] Jagger, D. C., Jagger, R. G., Allen, S. M., & Harrison, A. (2002). An investigation into the transverse and impact strength of high strength denture base acrylic resins. *Journal of oral rehabilitation*, 29(3), 263-267.
- [5] Arena, C. A., Evans, D. B., & Hilton, T. J. (1993). A comparison of bond strengths among chairside hard reline materials. *The Journal of prosthetic dentistry*, 70(2), 126-131.
- [6] zun, G., Hersek, N., & Tincer, T. (1999). Effect of five woven fiber reinforcements on the impact and transverse strength of a denture base resin. *The Journal of prosthetic dentistry*, 81(5), 616-620.
- [7] Pires-de-Souza, F. D. C. P., Panzeri, H., Vieira, M. A., Garcia, L. D. F. R., & Consani, S. (2009). Impact and fracture resistance of an experimental acrylic polymer with elastomer in different proportions. *Materials Research*, 12, 415-418.
- [8] Intisar J. Ismail (2007). Preparation and characterization of PMMA graft. Lignin copolymer and evaluate its effect on some properties of acrylic denture base. Ph.D. Thesis, College of Dentistry. Baghdad University.
- [9] Solnit, G. S. (1991). The effect of methyl methacrylate reinforcement with silane-treated and untreated glass fibers. *The Journal of prosthetic dentistry*, 66(3), 310-314.

ELABORATION ET CARACTERISATION DU COMPOSITE PMMA/SIWAK

- [10] De Boer, J., Vermilyea, S. G., & Brady, R. E. (1984). The effect of carbon fiber orientation on the fatigue resistance and bending properties of two denture resins. *The Journal of prosthetic dentistry*, 51(1), 119-121.
- [11] RH, M. (1985). Aramid fiber reinforcement of acrylic appliances. *J Clin Orthod*, 19, 655-658.
- [12] Khalaf, H. A. R. (2013). Effect of siwak on certain mechanical properties of acrylic resin. *Journal of Oral and Dental Research*, 1(1), 40-45.
- [13] Al-Thobity AM. The Impact of Polymerization Technique and Glass-Fiber Reinforcement on the Flexural Properties of Denture Base Resin Material. *Eur J Dent*. 2020, 14, 1, 92-99
- [14] Oleiwi, J. K., Salih, S. I., & Fadhil, H. S. (2017). Effect of siwak and bamboo fibers on tensile properties of self-cure acrylic resin used for denture applications. *J Material Sci Eng*, 6(370), 2169-0022.
- [15] Abhary, M., & Al-Hazmi, A. A. (2016). Antibacterial activity of Miswak (*Salvadora persica* L.) extracts on oral hygiene. *Journal of Taibah University for Science*, 10(4), 513-520.
- [16] Abdellatif, H. M., Hebbal, M., Alsagob, E., Alsaleh, A., Mwena, A., Almusaad, M., ... & Alreshaidan, S. W. (2024, October). Comparative Effectiveness of Miswak and Toothbrushing on Dental Plaque and Gingivitis: A Randomized Controlled Trial. In *Healthcare* (Vol. 12, No. 21, p. 2150). MDPI.
- [17] Jassam, A., Mohammed, F. M., & Hamad, H. M. (2021, February). Effect of Natural Fillers on the Tensile and Flexural Properties of PMMA used in Denture Manufacture. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 1094, No. 1, p. 012080). IOP Publishing.
- [18] Abdel-Rahim, R. H., & Mohammed, R. A. (2020). Characteristics Polymer for Denture Base Modified by Siwak Particles. *Solid State Technology*, 63(6), 12386-12400.

- [19] CHOURE, R., YADAV, N. S., SOMKUWAR, K., SAXENA, V., TIWARI, R., & BHATIA, R. (2024). Comparative Assessment of Flexural Strength in Heat-cured Polymethyl Methacrylate Resin Reinforced with Silver Nanoparticles, Siwak, and Fluconazole: An In-vitro Study. *Journal of Clinical & Diagnostic Research*, 18(3).
- [20] Oleiwi, J. K., Salih, S. I., & Fadhil, H. S. (2018). Water absorption and thermal properties of PMMA reinforced by natural fibers for denture applications. *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*, 8(3), 1105-1116.
- [21] Maged S. Abdel-Kader , Prawez Alam , Y.T. Kamal , Khalid M. Alkharfy , Ahmed I. Foudah , Saleh I. Alqasoumi , Optimization of the extraction condition for benzyl isothiocyanate contents in *Salvadora persica* roots “Siwak”, [Saudi Pharmaceutical Journal](#), 27 (6): 756-755 (2019)
- [22] Maged Saad Abdel-Kader , , Elsadig Hassan Khamis , , Ahmed Ibrahim Foudah , Mohammed Hamed Alqarni , GC quantitative analysis of benzyl isothiocyanate in *Salvadora persica* roots extract and dental care herbal products, [Saudi Pharmaceutical Journal](#), 27 : 462-466 (2018)
- [23] Ralph P. Seward , Kenneth E. Martin, The Melting Point of Potassium Hydroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 171 (1949,): 10, 3564–3565
- [24] Chen, F., Wang, Z. C., & Lin, C. J. (2002). Preparation and characterization of nano-sized hydroxyapatite particles and hydroxyapatite/chitosan nano-composite for use in biomedical materials. *Materials letters*, 57(4), 858-861.
- [25] Michael, F. M., Khalid, M., Walvekar, R., Ratnam, C. T., Ramarad, S., Siddiqui, H., & Hoque, M. E. (2016). Effect of nanofillers on the physico-mechanical properties of load bearing bone implants. *Materials Science and Engineering: C*, 67, 792-806.
- [26], P., Kowalonek, J., & Kaczmarek, H. (2014). Thermogravimetric analysis of thermal stability of poly (methyl methacrylate) films modified with photoinitiators. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 1387-1394.

Conclusion Générale et Perspectives

Cette thèse a été consacrée à l'élaboration et à la caractérisation de biocomposites innovants destinés aux applications biomédicales et dentaires, en s'appuyant sur une approche durable fondée sur la valorisation de ressources naturelles. L'objectif principal était de développer des composites à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) renforcé par deux charges bioactives distinctes : la nano-hydroxyapatite (nHAp) synthétisée à partir de coquilles d'œufs et la poudre de siwak (*Salvadora persica*).

La synthèse de la nano-hydroxyapatite à partir de coquilles d'œufs a permis de valoriser un déchet biominéral abondant et peu coûteux, s'inscrivant ainsi dans une démarche de développement durable. Les caractérisations physicochimiques ont confirmé l'obtention d'une phase apatite bien cristallisée et chimiquement conforme à la structure attendue. L'incorporation de cette nHAp dans la matrice PMMA a démontré une amélioration significative des propriétés thermiques et mécaniques, notamment du module d'élasticité et de la résistance à la rupture.

Par ailleurs, l'élaboration du composite PMMA/Siwak a permis d'explorer l'intégration d'un matériau naturel bioactif reconnu pour ses propriétés antimicrobiennes et anti-inflammatoires. Les résultats obtenus suggèrent que l'incorporation contrôlée de poudre de siwak peut modifier favorablement certaines propriétés du PMMA.

Dans leur ensemble, ces travaux démontrent que l'intégration de charges naturelles, minérales ou végétales, constitue une stratégie prometteuse pour améliorer les performances des polymères utilisés en dentisterie.

Perspectives :

1. Optimisation des formulations composites : étude de différents taux de renforcement et tailles de particules afin d'améliorer la dispersion et l'adhésion interfaciale.
2. Études biologiques approfondies : réalisation d'essais de cytotoxicité, d'adhésion cellulaire et d'activité antibactérienne, ainsi que des études *in vivo*.

3. Évaluation à long terme : étude du vieillissement accéléré et du comportement en environnement buccal simulé.
4. Amélioration de l'interface charge/matrice : utilisation d'agents de couplage pour renforcer l'adhésion interfaciale.
5. Applications cliniques élargies : exploration des usages en bases prothétiques, restaurations temporaires et dispositifs orthodontiques.
6. Développement de composites hybrides : combinaison synergique de nHAp et de siwak dans une même matrice pour obtenir un matériau multifonctionnel.

Recommandations

Au regard des résultats obtenus dans cette thèse, plusieurs recommandations peuvent être formulées afin d'approfondir et de valoriser les travaux réalisés.

Premièrement, il est recommandé d'optimiser davantage les formulations composites en étudiant l'influence de paramètres supplémentaires tels que la taille nanométrique des particules, le traitement de surface des charges et l'utilisation d'agents de couplage silaniques. Une amélioration de l'interface charge/matrice pourrait renforcer significativement les performances mécaniques et la durabilité des matériaux développés.

Deuxièmement, il serait pertinent de compléter cette étude par des investigations biologiques approfondies, incluant des tests de cytocompatibilité, d'adhésion cellulaire et d'activité antibactérienne. Ces analyses permettraient de confirmer le potentiel bioactif des composites PMMA/nHAp et PMMA/Siwak et d'évaluer leur sécurité d'utilisation en milieu clinique.

Troisièmement, des essais de vieillissement accéléré et de fatigue mécanique en environnement simulant les conditions buccales (variations de pH, cycles thermiques, immersion prolongée) sont recommandés afin d'évaluer la stabilité à long terme des matériaux et leur comportement sous contraintes répétées.

Quatrièmement, la combinaison synergique des deux charges naturelles nano-hydroxyapatite et poudre de siwak — au sein d'une même matrice polymérique pourrait être envisagée. Une

Conclusion Générale et Perspectives

telle approche multifonctionnelle permettrait d'obtenir un matériau à la fois renforcé mécaniquement et doté de propriétés antimicrobiennes accrues.

Enfin, dans une perspective de valorisation industrielle, il serait intéressant d'explorer la mise à l'échelle du procédé de synthèse de la nHAp à partir de coquilles d'œufs, en tenant compte des aspects économiques, environnementaux et réglementaires liés à la production de biomatériaux dentaires.

Ces recommandations constituent des axes de recherche prometteurs pouvant contribuer au développement de biomatériaux dentaires innovants, durables et adaptés aux exigences cliniques contemporaines.