

Etude cristallographique de l'hydroxyapatite carbonatée pour le traitement des grands défauts osseux

Host laboratories : Centre Ingénierie et Santé (CIS) - INSERM UMR 1059 - Mines Saint-Etienne
Centre des Matériaux – Mines Paris-Tech

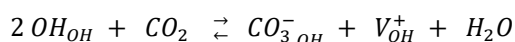
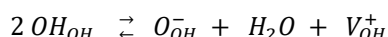
Supervision Nathalie DOUARD / Anthony CHESNAUD

Contact Nathalie DOUARD ; douard@emse.fr; 04 77 42 01 21

L'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – HA) est un phosphate de calcium biocompatible largement employé en substitution osseuse. L'HA étant peu résorbable *in vivo*, la régénération osseuse au contact de cette biocéramique reste limitée ce qui restreint son application au comblement de défaut osseux de faible volume (quelques cm^3). A ce jour, aucune solution thérapeutique n'est pleinement satisfaisante pour la régénération des grands défauts osseux. La prise en charge de tels traumatismes nécessiterait l'emploi de substituts osseux dont la cinétique de dégradation soit concomitante à la phase de formation osseuse. Pour y parvenir, Mines Saint-Etienne développe deux approches parallèles et complémentaires : (i) l'amélioration de la bioactivité des phosphates de calcium en adaptant leur composition chimique et (ii) l'optimisation du design des implants *via* les technologies de fabrication additive. Ce stage s'inscrit dans le premier axe. Dans ce contexte, l'étude de l'incorporation d'ions carbonates CO_3^{2-} dans la maille de l'HA est tout particulièrement intéressante : en modulant la teneur en carbonates il est possible de contrôler, *in vivo*, la bio résorption du matériau, il devient alors possible d'adapter les propriétés biologiques de l'implant au défaut à traiter.

La carbonatation de l'HA est cependant loin d'être triviale. L'incorporation de carbonates peut se faire sur deux sites de la maille cristalline de l'HA: soit en substitution des ions phosphate (site B) conduisant à une **hydroxyapatite carbonatée de type B** (C_BHA) ; soit en substitution des ions hydroxyde (site A) par traitement thermique sous atmosphère riche en dioxyde de carbone (CO_2), conduisant à une **hydroxyapatite carbonatée de type A** (C_AHA). L'élaboration d'implants en C_BHA nécessitant une atmosphère riche en CO_2 pour stabiliser la phase jusqu'à une température autorisant son frittage, les biocéramiques obtenues sont des **hydroxyapatites mixtes**, à la fois carbonatée en type A et B ($\text{C}_{A/B}\text{HA}$).

Au cours du frittage de ces matériaux, au-dessus de 800°C , la phase apatitique est le siège d'échanges d'espèces ioniques sur ses sites A qui mettent en jeu des équilibres de (dé)carbonatation et / ou de (dés)hydratation selon les équilibres ci-dessous :



Ainsi, la composition chimique de ces matériaux évolue continuellement au cours de leur traitement thermique. Un frittage non maîtrisé pouvant conduire à des pièces de compositions variables et potentiellement toxique. Nos travaux actuels (PhD S. Guillou, Mines St Etienne - INSA Lyon) visent à comprendre et contrôler la carbonatation de type A pour être en mesure de produire des pièces pures et de chimie maîtrisée. Ces travaux mettent en évidence que la composition des sites A (*i.e.* la teneur en ions hydroxydes OH^- , carbonates CO_3^{2-} , oxydes O^{2-} et en lacunes d'hydroxydes) joue un rôle essentiel sur la stabilité thermique des apatites carbonatées. La suite de ces travaux consiste à réaliser **l'étude la structure cristalline de ces hydroxyapatites carbonatées** afin d'identifier, de localiser et de quantifier les ions présents dans les sites A. La diffraction des rayons X sur poudre associée à une analyse Rietveld permettra d'étudier les variations de paramètres de maille induites par ces modifications chimiques. Ces données permettront d'estimer les espèces en présence et d'évaluer le taux d'occupation des différents sites de l'apatite. Par ailleurs, l'examen approfondi des évolutions structurales liées aux substitutions permettront d'analyser la stabilité thermique de ces composés.

Profil recherché et comment candidater :

Etudiant en master ou en dernière année d'école d'ingénieur avec une formation dans le domaine des matériaux inorganique et/ou de la chimie du solide. Une motivation pour le travail théorique et le développement de calcul sera appréciée.

Ce stage de 6 mois aura lieu sur le Campus Santé Innovations à proximité du CHU de Saint-Etienne, des déplacements au Centre des Matériaux d'Evry seront à prévoir.

CV et lettre de motivation peuvent être envoyés par mail à Nathalie Douard : douard@emse.fr

