

This article was downloaded by:

On: 28 January 2011

Access details: Access Details: Free Access

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### SYNTHESE DE L'HYDROXYAPATITE PURE A PARTIR DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DU CARBONATE DE CALCIUM

O. Britel<sup>a</sup>; M. Hamad<sup>a</sup>; H. Chaair<sup>b</sup>; S. Belouafa<sup>b</sup>; K. Digua<sup>b</sup>; B. Salek<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Physique Générale, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc <sup>b</sup> Laboratoire de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia, Mohammedia, Maroc <sup>c</sup> Laboratoire des Matériaux, Faculté des Sciences, Kenitra, Maroc

Online publication date: 16 August 2010

**To cite this Article** Britel, O. , Hamad, M. , Chaair, H. , Belouafa, S. , Digua, K. and Salek, B.(2004) 'SYNTHESE DE L'HYDROXYAPATITE PURE A PARTIR DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DU CARBONATE DE CALCIUM', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 179: 9, 1857 — 1865

**To link to this Article:** DOI: 10.1080/10426500490466625

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/10426500490466625>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## SYNTHESE DE L'HYDROXYAPATITE PURE A PARTIR DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET DU CARBONATE DE CALCIUM

O. Britel,<sup>b</sup> M. Hamad,<sup>b</sup> H. Chaair,<sup>a</sup> S. Belouafa,<sup>a</sup> K. Digua,<sup>a</sup> and B. Salek<sup>c</sup>

*Laboratoire de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia, Mohammedia, Maroc;<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Physique Générale, Faculté des Sciences, Rabat, Maroc;<sup>b</sup> and Laboratoire des Matériaux, Faculté des Sciences Kenitra, Maroc<sup>c</sup>*

(Received December 11, 2003; accepted February 3, 2004)

*L'hydroxyapatite de formule  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  a été élaborée à 100°C et à pH 8 par précipitation à partir d'une solution de calcium, obtenue à partir du carbonate de calcium, et d'une solution de phosphate obtenue à partir d'acide phosphorique. Le procédé consiste à additionner les réactifs avec un rapport atomique Ca / P égal à 1,667. La caractérisation et l'analyse chimique de la poudre synthétisée ont été effectuées par diffraction des rayons X (XRD) des poudres, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), BET, MEB, colorimétrie et par absorption atomique.*

*The hydroxyapatite of formula  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  was formed at 100°C and pH 8 by precipitation from a calcium solution obtained from calcium carbonate and a phosphate solution obtained from phosphoric acid. The process consists of adding reagents with an atomic ratio Ca / P equal to 1,667. The characterization and the chemical analysis of the synthetic powder were made by X-ray diffraction (XRD) of powders, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), BET, MEB, colorimetry, and atomic absorption.*

**Mots clés:** Hydroxyapatite; IR; précipitation; procédé; RX; synthèse

**Keywords:** Hydroxyapatite; IR; precipitation; process; RX; synthesis

## INTRODUCTION

L'hydroxyapatite est utilisée en tant que substitut osseux ou dentaire pour sa composition chimique et sa structure cristallographique

Address correspondence to H. Chaair, Laboratoire de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Techniques Mohammedia, B.P. 146, Mohammedia 20650, Maroc. E-mail: chaair@uh2m.ac.ma

similaires à celles des tissus durs humains.<sup>11</sup> C'est un des matériaux, d'applications biomédicales, les plus innovatifs et les plus prometteurs.<sup>21</sup>

Les poudres d'hydroxyapatite synthétiques sont normalement utilisées dans la production des biocéramiques et des polymères composites pour des applications traumatologiques et dentaires. Les applications non médicales comportent les colonnes de chromatographie, les gaz sensors, la catalyse et des matériaux pour lasers.<sup>3</sup>

De nombreuses techniques ont été utilisées pour la préparation des poudres d'hydroxyapatite.<sup>4</sup> Deux principales voies sont souvent employées: la voie humide et la voie sèche. Les méthodes par voie humide peuvent être divisées en trois groupes: précipitation,<sup>4-7</sup> technique hydrothermique<sup>8</sup> et hydrolyse d'autres phosphates de calcium.<sup>9</sup> En outre, il existe d'autres techniques pour la préparation des poudres d'hydroxyapatite telles que sol-gel,<sup>10</sup> électrocrystallisation,<sup>11</sup> pyrolyse-jet,<sup>12</sup> lyophilisation,<sup>13</sup> irradiation avec micro-onde,<sup>14</sup> méthode mécano-chimique,<sup>15</sup> et préparation par émulsion.<sup>16</sup>

La méthode de précipitation est la plus utilisée en raison de la facilité de manipulation, la maîtrise des paramètres influençant la synthèse et la quantité de produit synthétisé.<sup>17,18</sup>

Dans ce travail, nous rapportons la formation de l'hydroxyapatite stœchiométrique par réaction de précipitation entre une solution de calcium obtenue à partir du carbonate de calcium et une solution de phosphate obtenue à partir d'acide phosphorique.

## PARTIE EXPERIMENTALE

Des travaux antérieurs ayant fait l'objet de la préparation de l'hydroxyapatite à partir d'une suspension de carbonate de calcium dans l'eau ont montré la présence d'une phase supplémentaire à celle de l'apatite. Elle a été identifiée à de la chaux qui ne disparaît ni avec le lavage ni avec une maturation de 15 jours.<sup>19</sup>

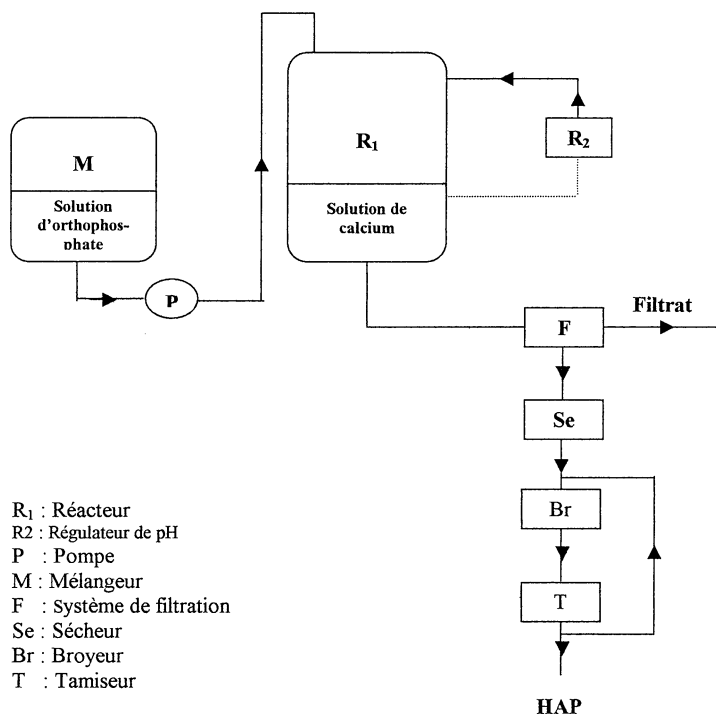
Dans ce qui suit, nous allons présenter la méthode expérimentale permettant l'obtention d'une hydroxyapatite stœchiométrique pure et exempte de toute phase étrangère telle que la chaux ou le phosphate tricalcique.

La première étape consiste à préparer les solutions:

La solution de phosphate est préparée par neutralisation de l'acide phosphorique par de l'ammoniaque.

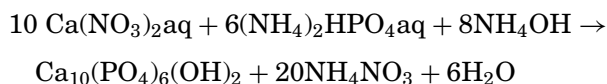
La solution de calcium est préparée par attaque acide du carbonate de calcium suivant la réaction:





**FIGURE 1** Procédé de synthèse de l'hydroxyapatite.

La seconde étape consiste à placer la solution de calcium dans un réacteur de 2 l (Figure 1). Elle est portée à l'ébullition et ajustée à pH 7 avec de l'ammoniaque. A l'aide d'une pompe péristaltique la solution de phosphate ajustée à pH 10 est versée goutte à goutte sur la solution de calcium pendant une heure et demi. La réaction mise en évidence est la suivante:



Le milieu réactionnel est maintenu à pH constant à une valeur de 8 par l'ajout d'ammoniaque au moyen d'une pompe doseuse commandée par un pH-stat relié à une électrode combinée de mesure du pH, plongée dans le milieu réactionnel et préalablement étalonnée à la température de la synthèse. Après une heure et demi de maturation sous agitation et à pH constant, le produit formé est filtré. Une partie est lavée avec de l'eau et l'autre non, puis séchée à 80°C et calcinée à 900°C à l'air pendant une nuit.

Les produits obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X, spectrométrie d'absorption infrarouge, BET, MEB et par analyse chimique.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés à la température ordinaire en utilisant le rayonnement  $K\alpha_1$  du cobalt ( $\lambda = 1.78892\text{\AA}$ ) et une chambre de diffraction type Seeman-Bohlin, disposée sur un générateur CGR Sigma 2060. Les positions des raies ont été déterminées en utilisant NaCl comme étalon interne.<sup>20</sup> Les films obtenus ont été agrandis 10 fois à l'aide d'un microdensitomètre Joyce-Loebl type MK III-C. Le calcul des paramètres cristallins a été effectué en utilisant un raffinement par moindre carré.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectrographe Perkin-Elmer 1600 FTIR. La technique utilisée a été celle du produit (1 mg) dispersé dans une matrice de KBr (300 mg) et comprimé sous forme de pastille.

Le dosage du calcium a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique sur un Perkin-Elmer 5000 Système.<sup>21</sup> Compte tenu de la sensibilité du dosage au pH et à la présence des ions  $\text{PO}_4^{3-}$ , le dosage du calcium a été réalisé en présence de lanthane. L'erreur relative sur la teneur en ion calcium est de l'ordre de 0.5%. Le dosage du phosphate est effectué par colorimétrie du complexe jaune phosphovanadomolybdique en présence d'HCl (2N) sur un CECIL 1000 Series,<sup>22</sup> l'erreur relative est de 0.2%.

Les mesures de la surface spécifique sont effectuées par la méthode de BET sur un appareil Quantasorb (le gaz absorbé est l'hélium).

Le microscope électronique à balayage utilisé dans l'analyse est un appareil JEOL-JSM-6400 préalablement préparé à l'observation, les échantillons sont usuellement métallisés en présence d'argon.

## RESULTATS

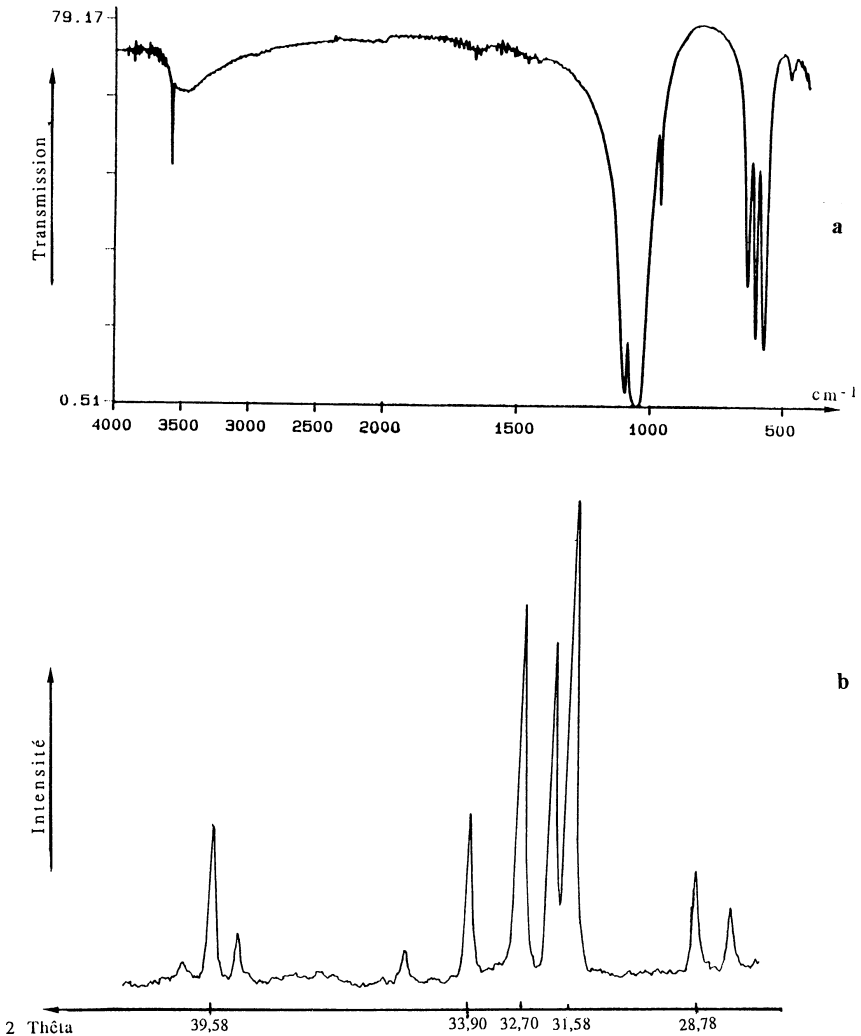
### Spectrométrie d'absorption Infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge du produit lavé et calciné (Figure 2a) est identique à celui d'une hydroxyapatite stœchiométrique. La finesse des bandes atteste l'excellent état de cristallisation du solide.

Quant au produit non lavé et séché à 80°C, il contient en plus de la phase apatitique des bandes caractéristiques des ions ammonium, des ions nitrates et des ions  $\text{HO-PO}_3^{2-}$  qui disparaissent par lavage.

### Diagramme de Diffraction des Rayons X

Le diagramme de diffraction des RX du produit lavé et calciné à 900°C (Figure 2b), révèle la présence de toutes les raies de diffraction



**FIGURE 2** Diagramme de diffraction des rayons X et spectre d'absorption infrarouge du produit lavé et calciné à 900°C.

caractéristiques d'une phase apatitique bien cristallisée. On note également l'absence de raies étrangères telles que celles de la chaux ou du phosphate tricalcique  $\beta$ . Ceci confirme que l'apatite précipitée lavée est une hydroxyapatite stœchiométrique.

L'analyse des résultats portés dans le Tableau I montre que les paramètres cristallographiques de l'apatite calcinée, sont sensiblement identiques et voisins de ceux d'une hydroxyapatite stœchiométrique.<sup>23</sup>

**TABLEAU I** Paramètres Cristallographiques de l'apatite Obtenue Lavée et Calcinée à 900°C

Apatites	Paramètres	
	a(Å)	c(Å)
HAP présent travail	9,422	6,881
HAP Belainass <sup>19</sup>	9,422	6,883
HAP Nadir <sup>24</sup>	9,421	6,883
HAP Trombe <sup>25</sup>	9,421	6,882

## Analyse Chimique

Les résultats de l'analyse chimique montrent que l'apatite obtenue après maturation est une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique (Ca/P = 1,667). Alors que l'apatite obtenue en fin d'addition présente un rapport Ca/P inférieur à 1,667.

## Surface Spécifique

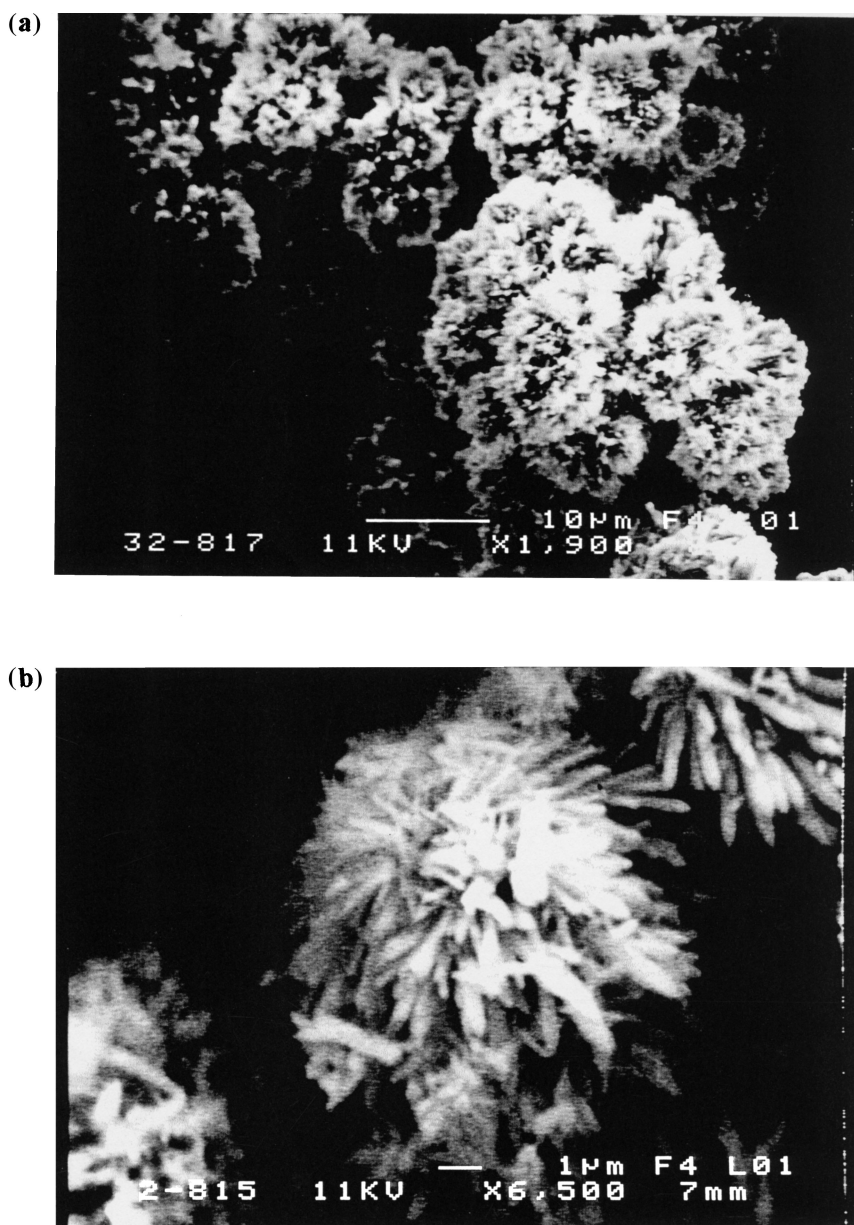
La surface spécifique réalisée sur des poudres rend compte en particulier de l'état de cristallinité de l'échantillon étudié. En effet plus la surface est faible, plus l'état de cristallinité est important. La surface spécifique du solide calciné ou non est de  $6.2 \pm 0.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , valeur nettement inférieure à celle des apatites préparées selon la méthode d'Arends et al.,<sup>26</sup> qui est de l'ordre de  $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

## Microscopie Électronique à Balayage

L'examen par microscopie électronique à balayage du précipité obtenu montre qu'à faible grossissement ( $\times 1900$ ), il est constitué de sphéroïdes homogènes en taille et de diamètre voisin de  $40 \mu\text{m}$  (Figure 3a). A plus fort agrandissement ( $\times 6500$ ) ces sphéroïdes se révèlent être de formation dendritique constituée d'un agglomérat d'aiguilles orientées vers le centre du grain (Figure 3b).

## DISCUSSION

L'étude physico-chimique des solides obtenus montre que le produit après maturation (une heure et demi) est constitué d'une phase apatitique bien cristallisée. Cette phase est quasiment stœchiométrique puisque la calcination conduit à une phase apatitique pure de rapport Ca/P voisin de 1,667.



**FIGURE 3** Microscopie électronique à balayage du précipité obtenu après maturation.

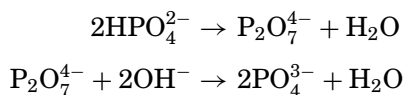


Quant au produit obtenu en fin d'addition (30 mn), il présente un rapport Ca/P inférieur à 1,667 ce qui prouve que la maturation d'une durée d'une heure et demi est suffisante pour conduire à une hydroxyapatite stœchiométrique.

Comparativement, l'hydroxyapatite préparée selon la méthode de Bélaïnass<sup>19</sup> à partir du carbonate de calcium apparaît mal cristallisée et renferme des phases étrangères (chaux) même après 30 jours de maturation.

Ceci peut être expliqué par le fait que les paramètres influençant sensiblement la synthèse d'hydroxyapatite (pH,  $[\text{PO}_4^{3-}] \dots$ ) sont bien contrôlés dans notre procédé.

Nous avons signalé auparavant la présence de faibles quantités d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  dans le cas des précipités non lavés. Ces ions induisent une diminution du rapport Ca/P des apatites et peuvent être impliqués dans l'apparition des traces de  $\beta$ -TCP. On peut admettre que ces ions réagissent, au cours de la calcination à 900°C, selon les schémas réactionnels établis par Heugebaert:<sup>27</sup>



Dans notre cas, le lavage du précipité provoque la disparition des ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ , ce qui montre que ces groupements sont adsorbés à la surface de l'apatite et peuvent être entraînés par le courant d'eau de lavage.

## CONCLUSION

Grâce à cette méthode qui consiste à préparer de l'hydroxyapatite à partir du carbonate de calcium et de l'acide phosphorique, nous avons synthétisé un phosphate de calcium de structure apatitique bien cristallisée non loin de la stœchiométrie de l'hydroxyapatite exempte de chaux ou de phosphate tricalcique et dont la composition peut être décrite par la formule:  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] Suchanck and M. Yoshimura, *J. Mater. Res.*, **13**, 94 (1998).
- [2] J. Wilson, L. L. Hench, and D. Greenspan (Eds.), *Bioceramics*, vol. 8 (Pergamon, Elsevier, 1994).
- [3] K. Yamashita and T. Kanazawa, In *Inorganic Phosphate Materials* (Materials Science Monographs 52), edited by T. Kanazawa (Kodansha et Elsevier, 1989).
- [4] T. S. B. Narasara ju et D. E. Phebe, *J. Mater. Sci.*, **31**, 1 (1996).

- [5] H. Chaair, J. C. Heughebaert, et M. Heughebaert, *J. Mater. Chem.*, **5**, 895 (1995).
- [6] H. Chaair, I. Mansouri, and S. Nadir, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **170**, 247 (2001).
- [7] J. Gomez-Morales, J. Torrent-Burgués, T. Boix, J. Fraile, and R. Rodriguez-Clemente, *Cryst. Res. Technol.*, **36**, 15 (2001).
- [8] A. Ito, S. Nakamura, H. Aoki, M. Akao, K. Teraoka, S. Tsutsumi, K. Onuma, et T. Tateishi, *J. Cryst. Growth*, **163**, 311 (1996).
- [9] E. A. P. de Maeyer, R. M. H. Verbeeck, et D. E. Naessens, *Inorg. Chem.*, **33**, 5999 (1994).
- [10] H. Takahashi, M. Yashima, M. Kakihana, et M. Yoshimura, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **32**, 829 (1995).
- [11] H. Monma, Y. Kitami, et M. Tsutsumi, *Trans. Mater. Res. Soc. J.*, **16B**, 781 (1994).
- [12] P. Luo et T. G. Nieh, *Mater. Sci., Eng.*, **C3**, 75 (1995).
- [13] T. Hattori, Y. Iwadate, H. Inai, K. Sato, et Y. Imai, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 825 (1987).
- [14] E. Lerner, S. Sarig, et R. Azoury, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **2**, 138 (1991).
- [15] M. Toriyama, A. Ravaglioli, A. Krajewski, G. Gelott, et A. Piancastelli, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **16**, 429 (1996).
- [16] M. G. S. Murray, J. Wang, C. B. Ponton, et P. M. Marquis, *J. Mater. Soc.*, **30**, 3061 (1995).
- [17] H. Chaair, I. Mansouri, M. Heughebaert, et S. Nadir, *Phosphorus, Sulfur and Silicon*, **173**, 163 (2001).
- [18] J. C. Heughebaert, H. Chaair, and M. Heughebaert, Brevet N° 92 12271 (INP, Toulouse, France, 1992).
- [19] A. Belainass, Thèse de Doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, Université Hassan II, Casablanca (1995).
- [20] H. E. Swanson et R. K. Fuyat, *Nat. Bur. Stand. Cir.*, **2**, 539 (1953).
- [21] M. Pinta, *Spectrométrie d'Absorption Atomique* (Masson, Paris, Tome II, 1972).
- [22] A. Gee et V. R. Deitz, *Anal. Chem.*, **25**, 1320 (1953).
- [23] Fiche ASTM de l'hydroxyapatite.
- [24] S. Nadir, Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohamed V, Rabat (1986).
- [25] J. C. Trombe, Thèse de l'UPST, Toulouse, France (1972).
- [26] J. Arends, J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, H. Eckert, R. O. Fowler, J. C. Heugebaert, G. H. Nancollas, J. P. Yesinowski, and S. J. Sawacki, *J. Cryst. Growth*, **84**, 1515 (1987).
- [27] J. C. Heughebaert, Thèse de Doctorat d'Etat, INP, Toulouse, France (1977).