

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 PAR NEUTRALISATION D'UNE HYDROXYAPATITE PURE A PARTIR DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE TECHNIQUE ET DE LA CALCITE

S. Nadir^a, A. Belainass^a, A. Irhzo^a; J. L. Lacout^b

^a Laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux, Ecole Hassania des Travaux Publics, Casablanca, Morocco ^b Laboratoire des Matériaux Physico-Chimie des Solides, Ecole Supérieure de Chimie de Toulouse, URA C.N.R.S. 447, 38, Toulouse, France

To cite this Article Nadir, S. , Belainass, A. , Irhzo, A. and Lacout, J. L.(1996) 'SYNTHESE PAR NEUTRALISATION D'UNE HYDROXYAPATITE PURE A PARTIR DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE TECHNIQUE ET DE LA CALCITE', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 112: 1, 33 — 40

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426509608046346

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426509608046346>

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 PAR NEUTRALISATION D'UNE HYDROXYAPATITE PURE A PARTIR DE L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE TECHNIQUE ET DE LA CALCITE

S. NADIR, A. BELAINASS et A. IRHZO

*Laboratoire de Chimie-Physique des Matériaux, Ecole Hassania des Travaux
Publics, Km 7, Route d' El Jadida, B.P. 8108 Oasis, Casablanca, Morocco*

et

J. L. LACOUT

*Laboratoire des Matériaux Physico-Chimie des Solides, Ecole Supérieure de
Chimie de Toulouse, URA C.N.R.S. 447, 38, rue des 36 ponts,
31400 Toulouse, France*

(Received May 30, 1995; in final form September 5, 1995)

It is possible to prepare calcium hydroxyapatite by reaction of phosphoric acid with calcium hydroxide or calcium carbonate. The physico-chemical study of the precipitate shows that the first method with calcium hydroxide, at room temperature, forms after heating at 900°C an apatite mixed with tricalcium phosphate. The second reaction, with calcite, forms at the beginning a mixture of apatite and calcite which goes through a B-type carbonated apatite and finally forms an hydroxyapatite after a long maturation under constant stirring in a nitrogen atmosphere.

Il est possible de préparer les hydroxyapatites par neutralisation de l'acide orthophosphorique par la chaux ou par le carbonate de calcium (caldite). L'étude physico-chimique des produits formés montre que l'apatite synthétisée par la première méthode à température ambiante est toujours mélangée avec du phosphate tricalcique qui disparaît au cours de la maturation. Par contre le produit obtenu par la deuxième méthode est initialement constitué d'un mélange de phosphate et de calcite, qui se transforme avec la maturation en donnant une apatite carbonatée de type B et qui évolue finalement en hydroxyapatite lors d'une longue agitation constante sous flux d'azote.

Key words: Apatite, synthesis, infrared, X-ray

Mots clés: Apatite, préparation, infra-rouge rayons X.

1. INTRODUCTION

L-apatite est un minéral qui cristallise dans le système hexagonal et dont la formule générale est $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$, dans laquelle Me est un cation divalent, XO_4 un groupement anionique trivalent et Y un anion monovalent. L'hydroxyapatite, de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, est un des termes les plus connus de cette famille.^{1,2} Ce composé forme en particulier la majeure partie de la partie minérale des tissus calcifiés des vertébrés. Ceci a d'ailleurs conduit à utiliser largement l'hydroxyapatite comme matériau de substitution osseux.

La plupart des travaux consacrés à la synthèse des apatites, ont été effectués en

utilisant des réactifs de laboratoire de qualité pure.³⁻⁵ Dans ce travail nous nous proposons de préparer l'hydroxyapatite phosphocalcique à partir de l'acide orthophosphorique technique et de vérifier la pureté des composés obtenus. Les synthèses ont été réalisées par une méthode non polluante à savoir la précipitation de l'apatite par neutralisation de l'acide orthophosphorique par l'hydroxyde de calcium ou le carbonate de calcium.

2. CONDITIONS OPÉRATOIRES ET MÉTHODES D'ÉTUDE

2.1. *Préparation des Échantillons*

La méthode de précipitation par neutralisation utilisée est comparable à celle décrite par Trombe et Nadir.^{1,5} Cette méthode consiste à neutraliser rapidement, en présence de quelque gouttes de phénolphthaleine servant d'indicateur de fin de réaction, une solution aqueuse d'acide orthophosphorique technique (0,6 M) par un lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$, pur, fraîchement préparé par dissolution dans l'eau permutée d'oxyde de calcium calciné à 900°C (1 M). La suspension ainsi obtenue est agitée jusqu'au virage rose stable de la phénolphthaleine durant une demi heure. Cette réaction de neutralisation a été réalisée à deux températures différentes: à température ambiante (A) et entre 80°C et 90°C (B).

Une seconde méthode consiste à effectuer la neutralisation d'une solution aqueuse d'acide orthophosphorique technique (0,6 M) par une solution aqueuse de carbonate de calcium (1 M) séché à 100°C. Cette deuxième méthode de synthèse a été réalisée également à deux températures différentes: à température ambiante (C) et à température comprise entre 80 et 90°C (D).

2.2. *Conditions de Maturation*

Quelle que soit la méthode de préparation utilisée, au bout d'un temps donné, une partie aliquote de la suspension est prélevée, filtrée, le solide précipité est lavé à l'eau distillée puis séché une nuit à 80°C et enfin calciné à 900°C. On effectue ainsi quatre prélèvements correspondant à 1 heure, puis 5, 10, 15 et 30 jours. On peut ainsi suivre l'évolution de ces précipités et leur maturation dans leurs eaux-mères. Pour les produits C et D, préparés à partir de carbonate de calcium, cette étape de maturation est réalisée sous barbotage d'azote.

2.3. *Méthodes d'Etude*

Les produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectrométrie d'absorption infra-rouge, analyse chimique et mesure des surfaces spécifiques. La diffraction des rayons X a été réalisée sur les échantillons pulvérulents en utilisant la raie $K_{\alpha}1$ du cobalt au moyen d'un diffractomètre à compteur courbe CPS 120 INEL, couplé à un calculateur pour le stockage et le traitement des données. Le calcul des paramètres cristallins a été effectué en utilisant un raffinement par moindre carré.

Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés par transmission entre

4000 et 400 cm^{-1} , au moyen d'un spectrographe de type Perkin-Elmer 1600 série FTIR. La détermination quantitative des ions calcium cadmium fer et plomb a été réalisée par spectrométrie d'absorption atomique (PR 5000 Zeeman),⁶ et celle des ions phosphates par colorimétrie selon la méthode Gee et Deitz.⁷ Enfin la surface spécifique a été mesurée par la méthode de B.E.T par adsorption de l'hélium.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Caractérisation des Produits A et B Préparés à Partir du Lait de Chaux

Les diagrammes de diffraction des rayons X des produits séchés de type A, préparés à température ambiante, présentent des raies larges et diffuses, caractéristiques d'un composé mal cristallisé; ces raies correspondent cependant à celles d'une apatite. Il n'apparaît pas de phase supplémentaire. En revanche, le produit de type B est bien cristallisé et ses paramètres peuvent être déterminés et correspondent à ceux d'une hydroxyapatite de référence ($a = 9,421 \text{ \AA}$; $c = 6,883 \text{ \AA}$).

Le solide B calciné à 900°C est constitué d'une phase apatitique pratiquement pure, simplement il apparaît parfois des traces d'oxyde de calcium. Par contre le solide A, calciné à 900°C, contient du phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, dont la teneur diminue avec l'augmentation de la durée de maturation, jusqu'à devenir non décelable après 15 jours (Figure 1 (1A)).

Les spectres d'absorption infrarouge des composés A et B séchés à 80°C, présentent toutes les bandes principales d'une hydroxyapatite légèrement hydrolysée (Figures 2 (2A-B)). Les bandes ν_S et ν_L de l'apatite A ont des intensités très faibles par rapport à celles de l'apatite B.

On observe également la présence d'autres bandes supplémentaires de faible intensité situées entre 1400 et 1500 cm^{-1} caractéristiques des ions carbonates. La bande située vers 875 cm^{-1} sera attribuée, soit aux carbonates CO_3^{2-} , soit aux ions hydrogénophosphates HPO_4^{2-} . Ces bandes disparaissent totalement dans le cas des solides calcinés à 900°C. La calcination fait également apparaître très nettement les bandes dues au ions hydroxyles de l'apatite (Figures 3 (3A-3B)).

Le spectre des produits A préparés lors d'une maturation de durée inférieure à 15 jours et calciné à 900°C montre la présence des bandes caractéristiques du phosphate tricalcique.⁸

Le dosage des ions calcium et phosphates permet de déterminer le rapport atomique Ca/P; on remarque

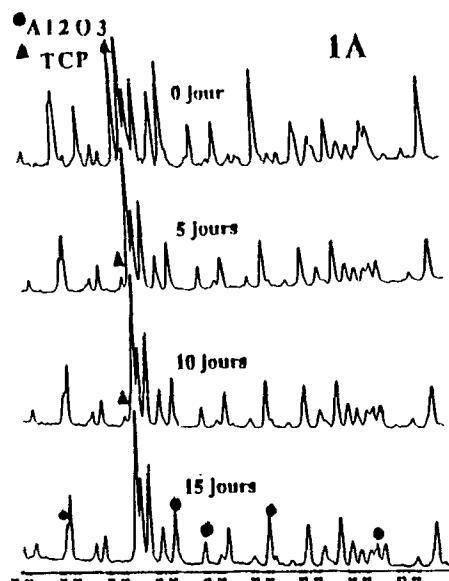


FIGURE 1 (1A) Evolution en fonction de temps des diagrammes de diffraction des rayons X du solide Ax calciné à 900°C

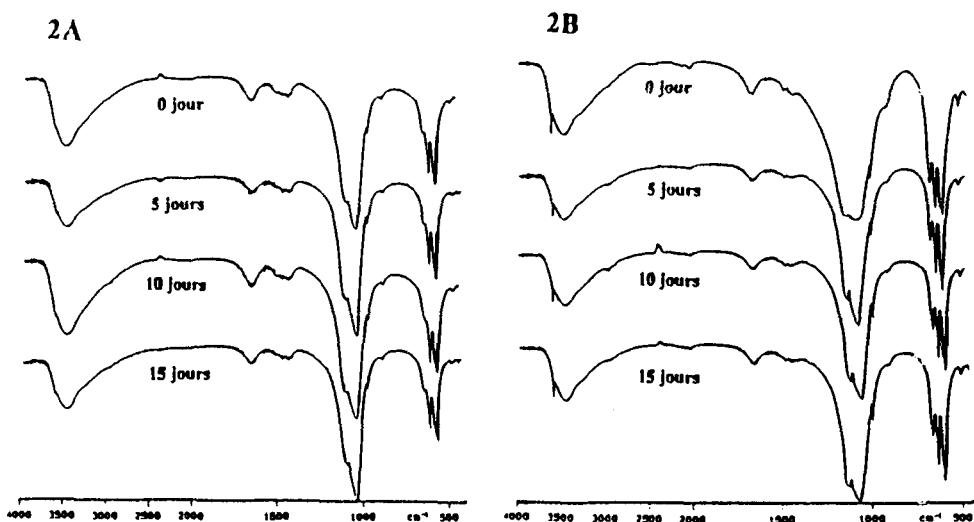


FIGURE 2 (2A–2B) Evolution en fonction du temps des spectres d'absorption infrarouge des solides Ax, et Bx séchés à 80°C.

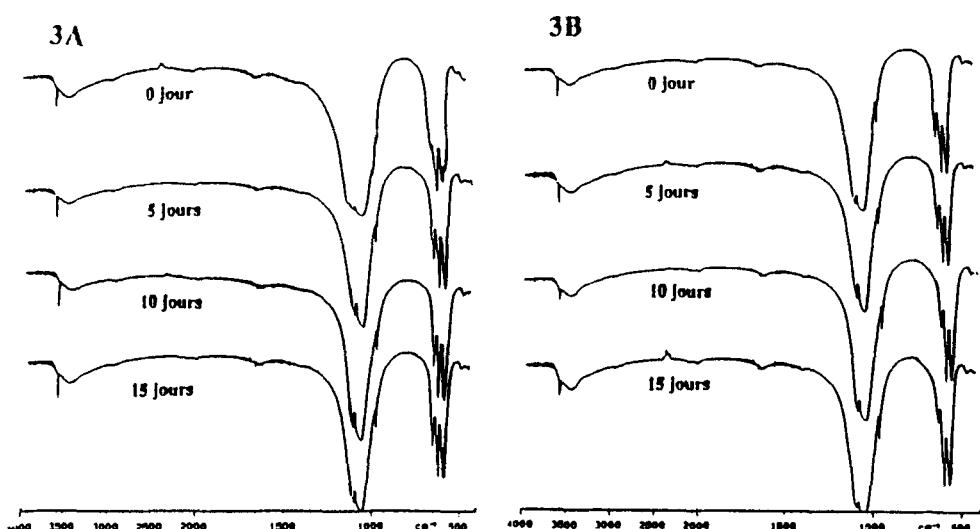


FIGURE 3 (3A–3B) Evolution des spectres d'absorption infrarouge des solides Ax, et Bx, calcinés à 900°C en fonction de temps.

un accroissement continu des rapports atomique des deux apatites A et B. Ces résultats montrent que ces apatites sont déficitaires en calcium et qu'elles tendent vers la stoechiométrie lors de la maturation.

Les résultats des mesures de surface spécifiques effectuées sur les précipités séchés à 80°C sont rapportés dans le Tableau I. On remarque que ces valeurs sont très élevées pour des phosphates de type apatitique.

Charactérisation des Produits C et D Préparés à Partir du Carbonate de Calcium

La diffraction des rayons X montre que les composés de type C et D, préparés respectivement à température ordinaire et à température de 80°C sont tous mal cristallisés et qu'ils contiennent du carbonate de calcium sous forme calcite en phase supplémentaire. La quantité de calcite décroît au cours de la

TABLEAU I

Evolution au cours du temps de la surface spécifique des apatites A et B séchées à 80°C

Surface Spécifique	S (m ² /g)	
Échantillon	Ax	Bx
x = 1 heure	151,60	75,40
x = 5 jours	151,95	77,53
x = 10 jours	152,40	80,75
x = 15 jours	153,80	83,66

maturation mais sans jamais devenir nulle. Après calcination, ces apatites contiennent du phosphate tricalcique et de la chaux.

Les (Figures 4 (4C-4D)) présentent les spectres d'absorption infrarouge des échantillons C et D séchés. Leur examen permet de formuler les remarques suivantes.

Il apparaît des bandes attribuables aux ions carbonates: une bande large entre 1400–1500 cm⁻¹ et celle vers 712 cm⁻¹ caractéristique de la présence de calcite. Au cours de la maturation cette dernière bande disparaît, tandis que la bande carbonate entre 1400 et 1500 cm⁻¹ subit un éclatement en deux bandes, associées d'après Vignoles⁹ aux ions carbonates situés dans les sites de type B de la structure apatitique. Il apparaît alors également une bande vers 875 cm⁻¹ attribuée aux ions carbonates dans la même structure. On n'observe en outre aucune bande attribuable aux bandes hydroxydes.

Par ailleurs les spectres des mêmes solides C et D calcinés à 900°C à l'air (Figure 5 (5C–5D)) montrent que les bandes carbonates ont pratiquement disparues, tandis que des bandes intenses vers 630 et 3579 cm⁻¹, bandes attribuables aux ions hydroxyde ont apparu. Les spectres sont alors similaires à ceux d'une hydroxyapatite. Il y a également alors apparition de la bande caractéristique des ions hydroxydes de la chaux vers 3642 cm⁻¹. Toutefois l'intensité de cette bande subit une diminution constante au cours de la maturation.

3. DISCUSSION

L'étude physico-chimique des solides A et B montre que le solide B, préparé à 80°C, est constitué d'une phase apatitique, bien cristallisée. Cette phase est quasiment stœchiométrique puisque la calcination conduit à une phase apatitique pure de rapport voisin de 1,67. Ce n'est pas le cas des solides préparés à basse température. Ils sont mal cristallisés même si leur état de cristallisation s'améliore au cours de la maturation. Ces composés évoluent donc: ceci se traduit également par la modification de leur rapport Ca/P. Celui ci, largement inférieur à 1,67 dans les produits fraîchement préparés, ce que montrent les dosages et la présence de tricalcique lors de leur calcination, augmente progressivement lors de la maturation. La variation de la quantité de phosphate tricalcique, déterminée par la mesure des intensités de raies de diffraction de rayons X, (BALMAIN) est reporté sur le Tableau II.

D'après Osaka¹⁰ ce résultat peut être prévu du fait que ces produits contiennent des groupements secondaires tel les ions HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- et $\text{Ca}(\text{OH})^+$ qui disparaissent soit du lavage, lors d'un traitement thermique à 900°C, soit entrent en réaction pendant la maturation.

Cette dernière hypothèse paraît logique: en effet le pH de la suspension qui était initialement basique (pH = 9,8), a chuté lors de l'évolution jusqu'à 7,9; ce phénomène est dû à une consommation spontanée des ions OH^- libérés par l'hydroxyde de calcium. Ceci entraîne la libération des ions PO_4^{3-} dans la solution. Après formation de l'hydroxyapatite en fin de maturation, le pH se stabilise vers 9,5.

La modification de l'état de cristallisation lors de la calcination peut également

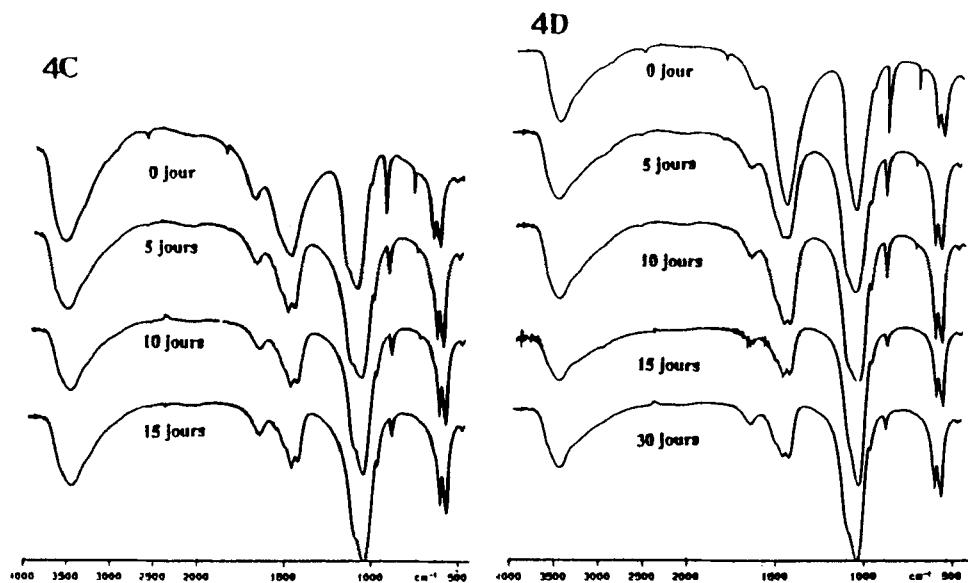


FIGURE 4 (4C–4D) Evolution en fonction de temps des spectres d'absorption infrarouge des solides Cx, et Dx séchés à 80°C.

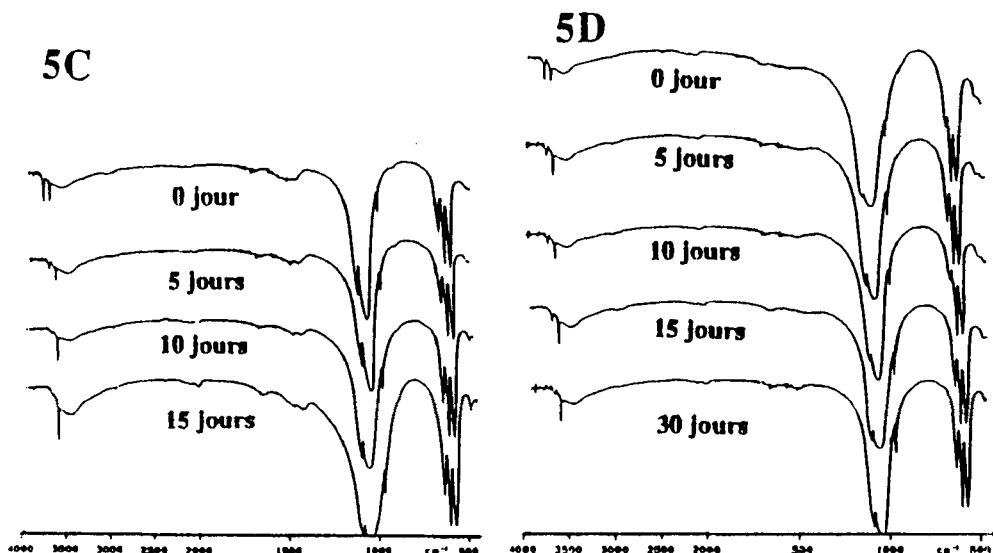


FIGURE 5 (5C–5D) Evolution en fonction du temps des spectres d'absorption infrarouge des solides Cx, et Dx calcinés à 900°C.

être mis en évidence par la différence de la valeur de la mesure de surface spécifique: 150 m²/g pour les produits A séchés, 90 m²/g pour les produits B séchés et 9 m²/g pour les produits A ou B calcinés. Ces différences de valeurs peuvent être attribuées à la fois à l'excessivement fine granulométrie des produits séchés, et aux défauts de surface qu'ils présentent. Qu'ils soient préparés à basse température ou à 80°C, les

TABLEAU II
Différentes phases présentes dans les composés Ax et Bx, calcinés à 900°C

Echantillons Temps (jours)	Mélange Ax	Mélange Bx
x = 0	54,64%HAP + 43,63%TCP	100% HAP
x = 5	96,38%HAP + 3,62%TCP	100% HAP
x = 10	98,22%HAP + 1,78%TCP	100% HAP
x = 15	100% HAP	100% HAP
x = 30	100% HAP	100% HAP

TABLEAU III
Différentes phases présentes dans les composés Cx et Dx, calcinés à 900°C

Echantillons Temps (jours)	Mélange Cx	Mélange Dx
x = 0	Ca(OH)2 + HAP	Ca(OH)2 + HAP
x = 5	Ca(OH)2 + HAP	Ca(OH)2 + HAP
x = 10	Ca(OH)2 + HAP	Ca(OH)2 + HAP
x = 15	HAP	HAP
x = 30	HAP	HAP

matériaux C ou D contiennent du carbonate de calcium associé à l'apatite. Lors de la calcination le carbonate de calcium se transforme en oxyde de calcium, ainsi que le montre la diffraction des rayons X et la spectrographie infrarouge des produits chauffés à 900°C et maturés moins de 15 jours. En effet au delà de cette durée les produits calcinés sont constitués d'une phase aptitique pure.

En fait, au cours de l'évolution des deux précipités C et D en contact de leur solution mère, sous agitation constante à température ambiante sous flux d'azote, nous avons signalé la modification des bandes infrarouge: éclatement de la bande large (1400–1500 cm^{-1}) en deux bandes et apparition de la bande à 875 cm^{-1} . Ces bandes sont caractéristiques d'une apatite carbonatée de type B.⁹ Les apatites de type B sont des apatites qui contiennent des ions carbonates en substitution des ions phosphates. Le remplacement de groupements trivalents par des groupements divalents s'accompagne de divers rééquilibrage de charge: lacunes dans les sites cationiques, dans les tunnels, mais également souvent présence d'ions HPO_4^{2-} . Il est évident que dans ces conditions les apatites précipitées et maturées ne sont pas stœchiométriques. C'est ce qui intervient dans ces composés: les solides précipités et maturés jusqu'à quinze jours contiennent après calcination, de la chaux. C'est à dire qu'ils contiennent de la calcite qui n'a pas encore totalement réagi, ou bien que la phase apatitique formée est non stœchiométrique et présente un rapport Ca/P supérieur à 1,667. On sait en fait d'après les spectres infrarouge que les deux phénomènes doivent coexister.

Cependant après plus de 15 jours de maturation, sous flux d'azote qui permet d'éliminer progressivement le CO_2 formé par réaction du carbonate de calcium, les aptites préparées sont telles qu'elles présentent un rapport Ca/P égal à celui d'une aptite stœchiométrique, ce qui permet d'obtenir une phase pure après calcination. (Tableau III).

L'acide phosphorique utilisé est un acide technique provenant directement de la fabrication. Il contient un certain nombre d'éléments que nous avons déterminés: Fe; Cd; Pb; Na; Zn dans des concentrations comprises entre 2 et 26 ppm. La détermination quantitative sur les solides séchés montre que ces éléments sont indétectables à une sensibilité de 0,001 ppm. Il apparaît donc que ce type de préparation est particulièrement sélectif est que les apatites préparées sont particulièrement pures chimiquement.

BIBLIOGRAPHIE

1. J. C. Trombe, Thèse, U.P.S., Toulouse, 1972.
2. G. Montel, Coll. Int CNRS, Paris, 1973, Vol. 21, édité en 1975.
3. S. Nadir, Thèse d'état, Université Mohammed V, Rabat, 1986.
4. J. L. Lacout, Thèse, I.N.P., Toulouse, 1983.
5. S. Nadir, J. L. Lacout et M. Ferhat, *J. Chim Phys.*, **88**, 1919 (1991).
6. M. Pinta, "Spéctrométrie d'Absorption Atomique," Tome II, Ed. Masson et Cie-Orstom, 1972.
7. G. Charlot, "Les Méthodes de la Chimie Analytique," Ed. Masson et Cie, 1961.
8. J. C. Heughebaert, Thèse, I.N.P., Toulouse, 1977.
9. M. Vignoles, G. Bonel; D. Holcomb et R. Young, *Calcit Tissue Int.*, **43**, 33, 40 (1988).
10. A. Osaka, Y. Miura, K. Takeuchi, M. Osaka et K. Takahashi, *Journal of Materials Science, Matériaux in Medicine*, **2**, 51 (1991).
11. N. Balmain, R. Legros et G. Bonel, "X Ray Diffraction of Calcium Bone Tissue: A Reliable Methode for the Determination of Bone Ca/P Molar Ratio," *Calc. Tiss. Intern.*, **34**, 93 (1982).