

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>

ETUDE DE LA PRECIPITATION DES PHOSPHATES DE CALCIUM

H. Chaair^a; I. Mansouri^b; S. Nadir^c

^a Laboratoire de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Techniques, Mohammedia, Maroc ^b

Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences, Casablanca, Maroc ^c Laboratoire de Chimie-

Physique des Matériaux, Casablanca, Maroc

To cite this Article Chaair, H. , Mansouri, I. and Nadir, S.(2001) 'ETUDE DE LA PRECIPITATION DES PHOSPHATES DE CALCIUM', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 170: 1, 247 — 259

To link to this Article: DOI: 10.1080/10426500108040602

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500108040602>

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.

ETUDE DE LA PRECIPITATION DES PHOSPHATES DE CALCIUM

H. CHAAIR^{a*}, I. MANSOURI^b et S. NADIR^c

^aLaboratoire de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Techniques, Mohammedia, B.P. 146, Mohammedia 20650, Maroc, ^bLaboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences, Ain Chock, B.P. 5366, Casablanca, Maroc et ^cLaboratoire de Chimie-Physique des Matériaux, Ecole Hassania, des travaux Publics, Km 7, Route d'El Jadida, B.P. 8108, Oasis, Casablanca, Maroc

(soumis le October 24, 2000 ; accepté le November 21, 2000)

Plusieurs étapes sont observées durant la précipitation de l'hydroxyapatite ($\text{Ca/P} = 1.667$), en particulier pendant les deux premières heures de précipitation qui sont nécessaires pour que le réacteur atteigne son régime permanent. Les résultats obtenus, pendant les premières minutes de précipitation, montrent qu'un solide amorphe déficient en ion Ca^{2+} est formé, puis transformé en une phase apatitique dont le rapport atomique Ca/P augmente durant le temps jusqu'à ce qu'il se stabilise à une valeur de 1.667, correspondant à une hydroxyapatite stœchiométrique.

Mots-clés: phosphate; calcium; précipitation; étude

Various stages have been observed during the stoichiometric hydroxyapatite ($\text{Ca/P} = 1.667$) precipitation, particularly during the first 2 hours necessary for the reactor to reach a steady state. The results show that an amorphous Ca^{2+} deficient phosphate is formed in the early minutes of precipitation, then transforms into an apatitic phase which leads to a stoichiometric hydroxyapatite.

Keywords: calcium; phosphate; precipitation; study

1. INTRODUCTION

L'intérêt des phosphates de calcium en particulier l'hydroxyapatite et le phosphate tricalcique apatitique n'est plus à démontrer surtout dans le domaine biomédical ^[1, 2]. Leurs utilisations les plus importantes, du moins

* Correspondance auteur : Tel ** 212 (3) 31 47 08, Fax ** 212 (3) 31 53 53, E-mail : chaair@uh2m.ac.ma

pour la quantité de produit, sont le recouvrement de prothèses en titane par la technique du plasma-spray [3] et le comblement des poches parodontales. Ces dernières nécessitent l'utilisation d'une quantité de phosphates de calcium moins grande que le recouvrement de prothèses. Ces deux utilisations nécessitent des produits en grande quantité et de bonne qualité en ce qui concerne la pureté et la reproductibilité du matériau final.

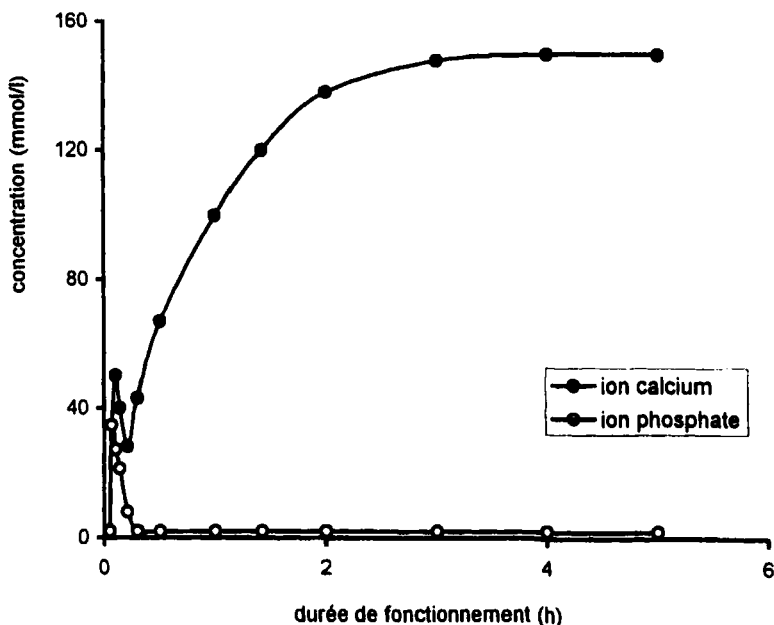


FIGURE 1 variation de la concentration des ions calcium et phosphates dans la solution mère en fonction de la durée de fonctionnement du réacteur

Jusqu'à maintenant l'hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ s'obtient par une méthode de synthèse type laboratoire [4,5], méthode qui ne permet de préparer que quelques centaines de grammes de produit avec une reproductibilité qui est loin d'être parfaite. Quand on procède à une synthèse, même en opérant toujours dans les mêmes conditions, on ne sait jamais si on obtiendra après calcination, une hydroxyapatite pure [HAP; $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$], une hydroxyapatite mélangée à du phosphate tricalcique β [β -TCP; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] ou mélangée à de la chaux [CaO]. Le problème est dû à ce qu'on ne contrôle aucun des paramètres de la synthèse

(pH, rapport molaire Ca/P ...). Afin de contrôler les paramètres influençant la synthèse et d'obtenir des phosphates de calcium avec des propriétés reproductibles, nous avons mis au point un procédé qui permet de préparer un kilogramme de ces derniers par cycle de fonctionnement (4 heures) : un réacteur de 8 l, thermostaté, agité, préalablement rempli d'eau distillée (2 l), portée à l'ébullition, et alimenté simultanément à l'aide d'une pompe doseuse, par une solution aqueuse de nitrate de calcium de concentration 2 mol/l et une solution de phosphate d'ammonium de concentration 1.2 mol/l, (contrairement aux méthodes de la synthèse classique où la solution de phosphate est ajouté à la solution de calcium [6]). Le pH du milieu réactionnel est maintenu constant à une valeur de 9, par l'ajout d'ammoniaque pur ($d = 0,92$) 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 3 heures de fonctionnement, le produit formé est filtré, lavé, séché à 80 °C et calciné à 900 °C à l'air pendant une nuit.

Nous nous proposons dans cet article d'étudier la précipitation de l'hydroxyapatite pendant la mise en équilibre du réacteur d'une part, et en régime permanent d'autre part.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

Des prélèvements de précipité ont été effectués à différents temps de fonctionnement du réacteur. Les échantillons prélevés ont été filtrés, lavés (ou non) avec de l'eau distillée, séchés à 80 °C à l'étuve puis calcinés à 900 °C à l'air pendant une nuit. Ils ont été ensuite étudiés par analyse chimique, spectrométrie d'absorption infrarouge, diffraction des rayons X, mesure des surfaces spécifiques (BET) et analyse granulométrique.

L'analyse chimique des ions Ca^{2+} et des ions PO_4^{3-} restés en solution a été réalisée à l'aide d'un auto-analyseur TECHNICON utilisant le logiciel Technicon GTPC, par une méthode colorimétrique. Les ions Ca^{2+} ont été titrés en présence de l'indicateur coloré bleu de Bromothymol à 625 nm en présence de 8-hydroquinoline qui supprime l'interférence des ions magnésium [7]. Cette technique permet d'analyser les ions Ca^{2+} pour une gamme de concentration en ion Ca^{2+} comprise entre 0 et 40 ppm, la précision relative est de 5%. Les orthophosphates réagissent avec le molybdate d'ammo-

nium en milieu acide pour former l'acide phosphomolybdique. Celui-ci est réduit en bleu de molybdène par l'acide ascorbique [8]. La précision relative est de 5% pour une gamme de concentration en ion PO_4^{3-} comprise entre 0 et 15 ppm.

Le calcium du solide calciné à 900 °C, a été dosé par spectrométrie d'absorption atomique sur un Perkin-Elmer 5000 système [9]. Compte tenu de la sensibilité du dosage au pH et à la présence des ions PO_4^{3-} , les dosages du calcium ont été réalisés en présence de lanthane. L'erreur relative sur la teneur en ion calcium et de l'ordre de 0.5%. Le dosage du phosphate du solide calciné à 900 °C est effectué par colorimétrie du complexe jaune phosphovanadomolybdique en présence d'HCl (2N) [10], l'erreur relative est de 0.2 %.

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 d'une pastille.

Les diagrammes de diffraction des rayons \times ont été réalisés à la température ordinaire en utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha_1$ 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 [11]. 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.

Le rapport atomique Ca/P du précipité lavé (ou non) calciné à 900 °C a été calculé à partir des diagrammes de diffraction des rayons \times par comparaison avec des mélanges étalons d'HAP et du β -TCP en mesurant l'intensité relative de la raie 02.10 du β -TCP, dans le système hexagonal, rapportée à celle de la raie 21.1 de l'HAP [12].

Les mesures de la surface spécifique (B.E.T) des solides lavés (ou non) calciné sont effectuées sur un appareil Quantasorb (le gaz adsorbé est l'hélium).

La taille des particules a été mesurée sur une fraction du précipité en suspension dans la solution mère, à l'aide d'un granulateur Malvern. Les mesures se sont avérées délicates, car les particules ont tendance à s'agglomérer. Nous avons donc été amenés à ajouter à la suspension une substance tensioactive (Teepol) afin d'éviter la formation d'agglomérats.

3. RESULTATS

3.1. Concentration des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} libres en solution

La variation des concentrations des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} libres en solution en fonction de la durée de fonctionnement, est représentée sur la figure 1. Elle fait apparaître deux domaines :

- le premier représente les premiers instants de la précipitation et s'étend de 0 à 5 minutes environ. On y observe une augmentation brutale des concentrations puis une rapide diminution se poursuivant jusqu'à 5 minutes.
- au-delà de 5 mn, débute le deuxième domaine, dans lequel la concentration en ion calcium augmente continûment selon une variation logarithmique, et se stabilise après deux heures à la valeur de 150 M. mole/l; alors que la concentration en ion PO_4^{3-} continue à diminuer jusqu'à une valeur quasiment nulle après 30 minutes.

3.2 Rapport atomique Ca/P des solide calcinés

La variation de la valeur du rapport atomique Ca/P des solides lavés (ou non) et calcinés à 900 °C à l'air, en fonction de la durée de fonctionnement du réacteur, est représentée sur la figure 2. Le rapport atomique Ca/P du solide non lavé et calciné augmente de façon continue et se stabilise à une valeur de 1.663 ± 0.001 après environ 2 heures de fonctionnement. Au-delà de cette durée, aucune variation significative du rapport atomique n'est observée. Cette durée de deux heures correspond sensiblement au temps de séjour moyen des particules dans le réacteur.

Le rapport atomique Ca/P du solide lavé et calciné augmente plus rapidement que celui du solide non lavé puis se stabilise après 30 minutes de fonctionnement environ, à une valeur très proche de celle d'une hydroxyapatite stœchiométrique. Le solide obtenu, lavé et calciné est exempt de β -TCP ou de CaO par diffraction des rayons X.

Les valeurs du rapport atomique Ca/P du solide précipité entre 0 et 5 mn, lavé (ou non), déterminées par dosage chimique, sont sensiblement identiques et égales à 1.60 ± 0.02 .

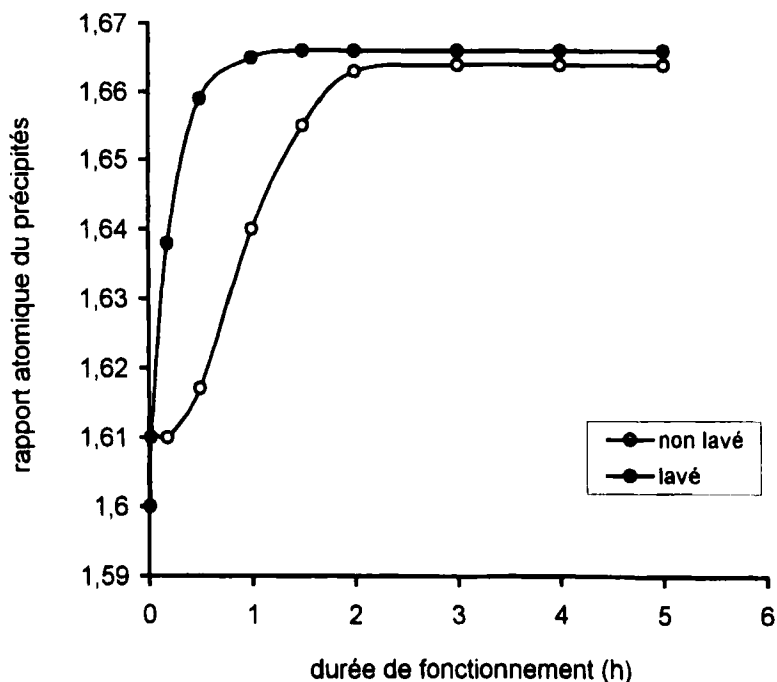


FIGURE 2 variation du rapport atomique Ca/P du précipité en fonction de la durée de fonctionnement du réacteur

3.3. Diagramme de diffraction des rayons \times

La figure 3 (a) montre l'évolution du diagramme de diffraction des rayons \times du précipité lavé et non calciné en fonction de la durée de fonctionnement. Un précipité amorphe est formé dès les premières minutes de précipitation. Après 30 minutes, un solide bien cristallisé apparaît. Après calcination à 900 °C, on obtient une hydroxyapatite stœchiométrique [figure 3 (b)].

3.4. Spectrométrie d'absorption infrarouge

Le spectre d'absorption infrarouge du solide obtenu après deux heures de précipitation est représenté sur la figure 4. Le spectre du solide non calciné et non lavé révèle la présence des bandes caractéristique des ions OH^-

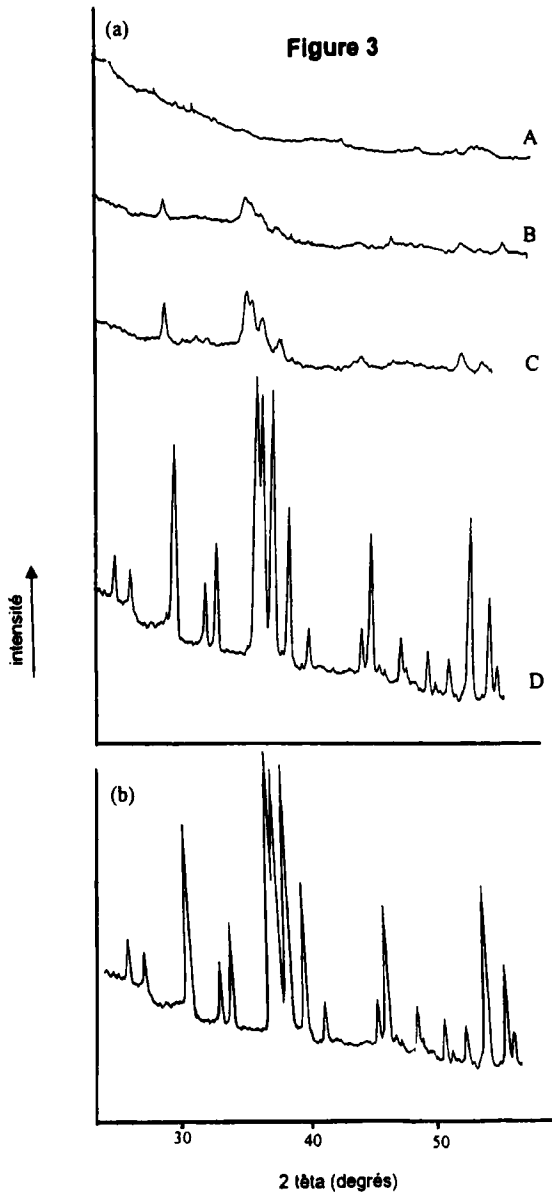


FIGURE 3 évolution du diagramme de diffraction des rayons \times du précipité lavé en fonction de la durée de fonctionnement du réacteur. (a) précipité non calciné. A, 30 sec; B, 1 min; C, 5 min; et D, 30 min. (b) précipité calciné à 900 °C

(3572 cm^{-1}), des bandes caractéristiques des ions NO_3^- situé à 3500 , 3300 , 1400 et 822 cm^{-1} et des bandes de faible intensité caractéristique des ions HPO_4^{2-} (875 cm^{-1}). Le précipité ne semble pas renfermer des ions carbonate ($1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$). La finesse de ces bandes atteste l'excellent état de cristallisation du solide obtenu par cette méthode.

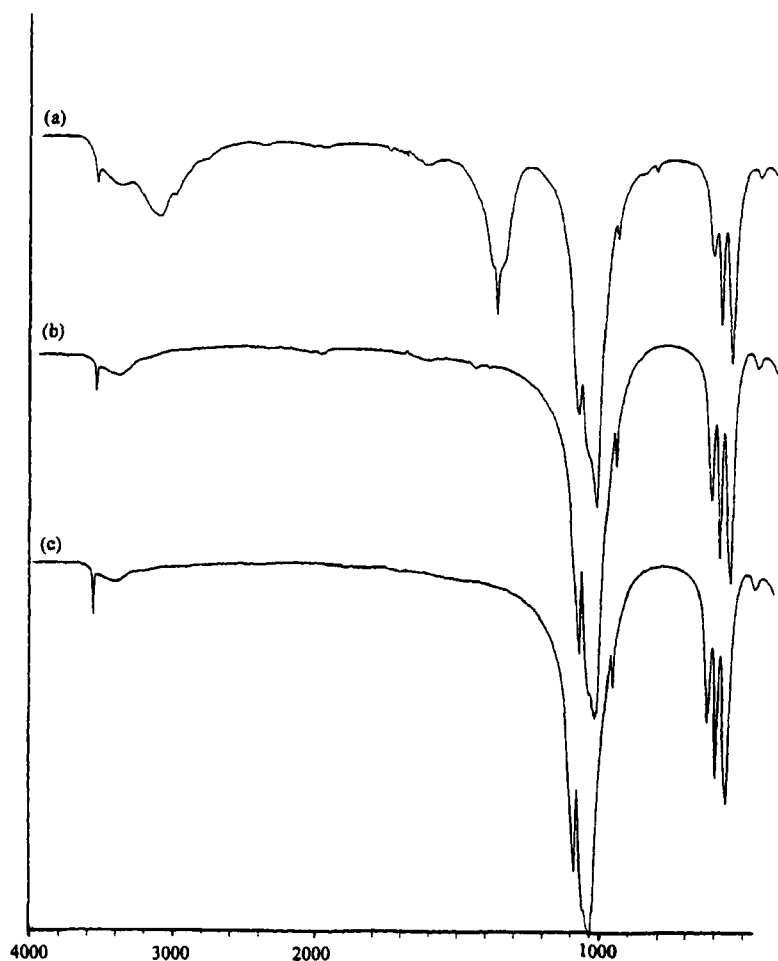


FIGURE 4 Spectre d'absorption infrarouge du précipité à l'équilibre dynamique du réacteur. (a) non lavée et séchée à 80°C . (b) lavée et séchée à 80°C . (c) lavée et calcinée à 900°C

3.5. Surface spécifique

La surface spécifique des solides calcinés (ou non), diminue rapidement en fonction de la durée de fonctionnement, et se stabilise lentement à la valeur de $4.2 \pm 0.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ après deux heures de précipitation (figure 5). Lorsque la durée de précipitation est inférieure à deux heures, la surface spécifique des solides non calcinés est supérieure à celle des solides calcinés.

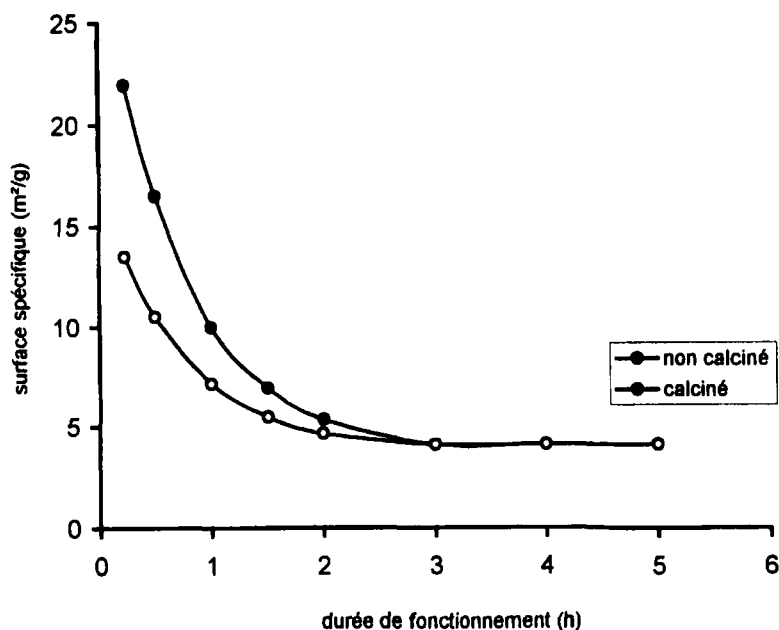


FIGURE 5 variation de la surface spécifique des solides en fonction de la durée de fonctionnement du réacteur

3.6. Taille des particules

La taille des particules augmente rapidement pendant les premiers étapes de précipitation, puis plus lentement jusqu'à ce qu'il se stabilise à $50 \mu\text{m}$ après une heure de précipitation (figure 6).

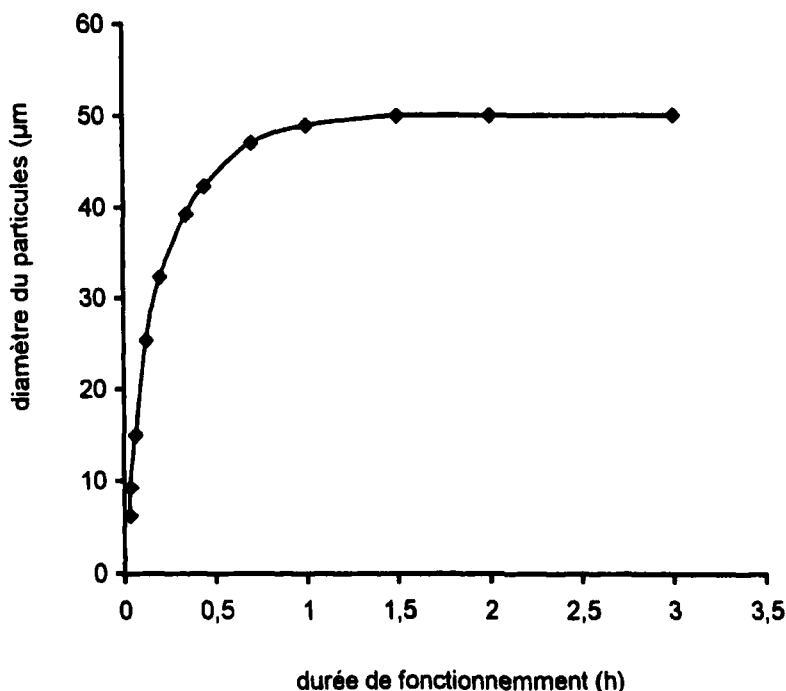


FIGURE 6 variation de la taille des particules en fonction de la durée de fonctionnement du réacteur

3.7. Influence du lavage

La comparaison des spectres infrarouges des précipités lavés et non lavés (figure 4) indique que l'intensité des bandes caractéristiques des ions HPO_4^{2-} a diminué voire même disparu et que les bandes caractéristiques des ions nitrates et ammonium ont également disparu.

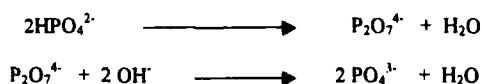
4. DISCUSSION

Pendant les premiers instants de l'ajout des réactifs, on peut supposer qu'il s'établit dans le milieu réactionnel, une saturation en ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} libres en solution. Lorsque leurs concentrations dans la solution atteint les

valeurs limites correspondant à la précipitation d'un phosphate amorphe, celui-ci précipite sous forme de germes, c'est l'étape de nucléation indispensable à la précipitation d'un solide en solution ^[13, 14]. On observe, en effet très nettement une rapide augmentation de la concentration en ions PO_4^{3-} et en ions Ca^{2+} dans le milieu réactionnel dès les premiers instants de fonctionnement du réacteur (figure 1). Lorsque les germes sont formés, un solide de rapport atomique $\text{Ca/P} = 1.60$ précipite en solution après une minute (figure 2) ; le rapport atomique Ca/P du précipité augmente avec la durée du fonctionnement ^[16, 17]. Bien qu'un solide se forme, les concentrations en ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} en solution continuent à augmenter. On peut penser que les quantités d'ions Ca^{2+} et d'ions PO_4^{3-} précipités sont inférieures aux quantités d'ions introduites dans le réacteur, en raison de l'effet combiné de la formation de nouveaux germes et de la croissance des germes existants. Le précipité qui se forme est un phosphate amorphe déficient en ions Ca^{2+} . Eanes ^[7] a en effet observé qu'il se forme un phosphate amorphe de rapport atomique Ca/P compris entre 1.30 et 1.60, dès le premier stade de la précipitation des apatites en solution. Boskey et Posner ^[15] ont également observé que la formation d'une phase apatitique est toujours précédé de la formation d'une phase amorphe. Legéros et al ^[19] ont préparé par précipitation directe, à 100 °C et dans un domaine de pH variant de 4 à 11, de l'hydroxyapatite, alors qu'à 60 °C et pour un pH de 5 à 6, seul le phosphate octocalcique $[\text{OCP}; \text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6, 5\text{H}_2\text{O}]$ est formé.

La transformation de la phase amorphe en phase apatitique est un phénomène autocatalytique dont la vitesse dépend fortement du pH et de la température. La disparition très rapide de la phase amorphe dans nos conditions de précipitation est certainement due à la température élevée à laquelle fonctionne le réacteur (100 °C). En effet, Heughebaert a montré que la conversion du phosphate amorphe en phosphate apatitique est d'autant plus rapide que la température est élevée ^[19].

La faible quantité d'ions HPO_4^{2-} observée dans le précipité non lavé, induit une diminution du rapport atomique Ca/P des apatites et peut être impliquée dans l'apparition des traces de β -TCP, lequel se produit lors de la calcination des apatites non lavées selon le schéma réactionnel ^[19]:



La présence d'ions HPO_4^{2-} dans les apatites précipitées est une observation très courante, et la plupart des méthodes de précipitation conduisent à des apatites sous-stœchiométriques renfermant des ions HPO_4^{2-} . Pour certaines, ces ions sont inclus dans le réseau apatitique [20, 21], pour d'autres, ils peuvent se trouver en surface des cristallites d'apatites stœchiométriques, et provoquer une diminution du rapport atomique Ca/P du solide [22, 23]. Dans notre cas, le lavage du précipité obtenu après deux heures de fonctionnement entraîne la disparition des bandes I.R attribuables aux ions HPO_4^{2-} , ce qui montre que ces groupements sont faiblement liés ou non à l'apatite stœchiométrique et peuvent être entraînés par le courant d'eau de lavage.

CONCLUSION

La précipitation de l'hydroxyapatite, dans les conditions définies ci-dessus est précédée par la formation d'un solide amorphe, déficient en ion Ca^{2+} , de rapport atomique Ca/P = 1.60. Ce dernier évolue en une phase apatitique avec une vitesse de transformation croissant avec la température. La phase apatitique obtenue est ensuite transformée en hydroxyapatite de rapport atomique Ca/P = 1.667, après deux heures de fonctionnement : temps de séjour moyen du réacteur. Au-delà de cette durée, le rapport atomique Ca/P du solide obtenu reste stable. Nous avons donc mis au point un procédé qui permet de contrôler tous les paramètres influençant la synthèse et de préparer un phosphate de calcium apatitique parfaitement cristallisé, pour lequel aucun écart par rapport à la stœchiométrie de l'hydroxyapatite n'a pu être mis en évidence à l'aide des techniques d'analyse utilisées, et dont la composition est décrite par la formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$.

Références

- [1] I. Orly, M. Gregoire, J. Menanteau, M. Heughebaert and B. Kerbel, *Cal. Tiss. Int.*, **45**, 20, (1989).
- [2] E. P. Benqué, M. Gineste and M. Heughebaert, *J. Biol. Buscale*, **13**, 271, (1985).
- [3] I. A. Fisher, *Int. Met. Rev.*, **17**, 117, (1972).
- [4] S. Nadir, A. Belainass et A. Irhzo, *J. Phosp., Sul., Sil.*, **112**, 33 (1996).
- [5] J. C. Trombe, Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique, Toulouse, 1972.
- [6] G. Bonel, J. C. Heughebaert, M. Heughebaert, J. L. Lacout and A. Lebugle, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **523**, 115, (1988).
- [7] V. Alexéev, *Analyse Quantitative*, Mir, Moscow, 1980.
- [8] R. A. Chalmers and D. A. Thomson, *Anal. Chim. Acta*, **18**, 575, (1958).

- [9] M. Pinta, *Spectrométrie d'absorption Atomique*, Masson, Paris, Tome II, 1972.
- [10] A. Gee and V. R. Deitz, *Anal. Chem.*, **25**, 1320, (1953).
- [11] H. E. Swanson and R. K. Fuyat, *Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns*, Nat. Bur. Stand., Cir, **2**, 539, (1953).
- [12] R. Wallaey, *Ann. Chim.*, **7**, 808, (1952).
- [13] J. L. Meyer and E. D. Eanes, *Calc. Tissue Int.*, **23**, 259, (1977).
- [14] W. E. Brown, L. W. Schroeder and J. S. Ferris, *J. Phys. Chem.*, **83**, 1385, (1979).
- [15] A. L. Boskey and A. S. Posner, *J. Phys. Chem.*, **80**, 40, (1976).
- [16] E. D. Eanes, I. H. Gillesen and A. S. Posner, *Nature (London)*, **208**, 365, (1965).
- [17] E. D. Eanes, *Colloques Internationaux du CNRS*, **230**, 295, (1975).
- [18] R. Z. Legeros, R. Kijkowska and J. P. Legeros, *Scan. Electron Microsc.*, **4**, 1771, (1984).
- [19] J. C. Heughebaert, *Thèse de Doctorat d'Etat*, Institut National Polytechnique, Toulouse, 1977.
- [20] A. S. Posner, J. M. Stutman et E. R. Lippincot *Nature*, **183**, 486, (1970).
- [21] L. Win and M. J. Dallemagne, *Nature*, **193**, 369, (1962).
- [22] W. E. Brown, *Clin. Ortho.*, **44**, 205, (1966).
- [23] J. Arends, J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, H. Eckert, B. O. Fowler, J. C. Heughebaert, G. H. Nancollas, J. P. Yesinowski, S. J. Sawacki, *J. Cryst. Growth.*, **84**, 1515, (1987).