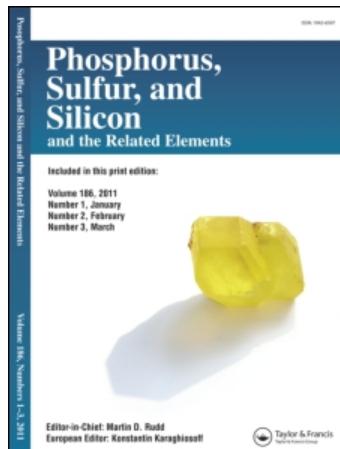


This article was downloaded by:
On: 28 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



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 Reactivite Entre L'orthophosphate Tricalcique Apatitique et L'oxalate de Calcium

Mohamed Khachane^a; Salah Nadir^a; J. Louis Lacout^b

^a Ecole Hassania des Travaux Publics, Casablanca, Maroc ^b Laboratoire de Physico-chimie des Solides, des Hautes Températures, Toulouse, France

Online publication date: 27 October 2010

To cite this Article Khachane, Mohamed , Nadir, Salah and Lacout, J. Louis(2003) 'Etude de la Reactivite Entre L'orthophosphate Tricalcique Apatitique et L'oxalate de Calcium', Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 178: 5, 1055 — 1067

To link to this Article: DOI: [10.1080/10426500307857](https://doi.org/10.1080/10426500307857)

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/10426500307857>

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 REACTIVITE ENTRE L'ORTHOPHOSPHATE TRICALCIQUE APATITIQUE ET L'OXALATE DE CALCIUM

Mohamed Khachane,^a Salah Nadir,^a and J. Louis Lacout^b
Ecole Hassania des Travaux Publics, Casablanca, Maroc,^a and
Laboratoire de Physico-chimie des Solides et des Hautes
Températures, Toulouse, France^b

(Received May 28, 2002; accepted October 29, 2002)

Several difficulties arise when studying the mineral component of calcified tissues: This material is complex due to the large number of atomic components, its heterogeneous composition, and varying factors. It is linked strongly to the organic component, and today no available technique allows a complete separation of these two components without alteration of one of them. In the present work the interaction of apatitic calcium phosphate with calcium oxalate has been studied. By heating stoichiometric amounts of these two solids, it was found that the presence of CO_3^{2-} and CaO produced by calcium oxalate induces a decrease in $P_2O_7^{4-}$ arising from HPO_4^{2-} content of apatitic calcium phosphate.

L'étude physico-chimique de la partie minérale des tissus calcifiés est extrêmement étendue et complexe. Fortement liée à des composés organiques, des difficultés de séparation, d'identification et d'étude du comportement de ces matériaux ont été signalées par de nombreux auteurs. En vue d'identifier l'effet des ions carbonate CO_3^{2-} et du CaO sur la détermination de la teneur des ions (HPO_4^{2-}) des apatites synthétiques, les interactions entre le phosphate tricalcique apatitique et l'oxalate de calcium ont été étudiées. Il a été constaté que les ions CO_3^{2-} produits par le carbonate de calcium issu de l'oxalate de calcium, conduisent à une diminution relative de la teneur des ions $P_2O_7^{4-}$ (provenant des ions HPO_4^{2-}) dans le mélange équimolaire de phosphate apatitique et d'oxalate de calcium, dans le domaine de températures 400–520°C. Au-delà de 520°C la seconde diminution de la teneur des ions $P_2O_7^{4-}$ est attribuée aux interactions des ions $P_2O_7^{4-}$ et du CaO .

Keywords: Apatitic phosphate; biological phosphate; calcium oxalate

Address correspondence to M. Khachane, Ecole Hassania des Travaux Publics, BP 8108 Oasis Casablanca, Maroc. E-mail: khachane@hotmail.com

On sait que les phosphates de calcium biologiques, constituants naturels de la partie minérale des tissus calcifiés (os, dents) sont essentiellement des apatites carbonatées déficientes en ions calcium, mais qui contiennent également d'autres substances telles que des citrates^{1–4} ou des lactates.⁵ Cependant, certaines pathologies du tissu calcifié font apparaître des substances "biominéralisantes". Dans le cas des calculs urinaires^{6–9} ou des os atteints d'oxalose¹⁰ par exemple, la substance biominéralisante est l'oxalate de calcium associé au phosphate tricalcique. Il semble que cette association soit très étroite. En effet, dans le cas des calculs urinaires il s'agirait d'une relation épitaxique entre l'apatite et l'oxalate de calcium.^{11–14} Dans le cas d'os atteints d'oxalose, l'oxalate de calcium remplacerait la structure phosphatée de l'os.¹⁰ Par conséquent, la détermination de la teneur en ions HPO_4^{2-} ou $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ des phosphates biologiques en présence d'ions carbonate,^{15–20} d'ions fluorure^{20,21} ou bien d'ions oxalate est particulièrement délicate.

Il nous a donc paru intéressant de reprendre l'étude des interactions entre les phosphates apatitiques qui contiennent des ions HPO_4^{2-} , plus particulièrement l'orthophosphate tricalcique apatitique synthétique et l'oxalate de calcium qui donne par décomposition un carbonate de calcium plus réactif.

METHODE D'ETUDE

L'orthophosphate tricalcique apatitique utilisé dans la réalisation des mélanges a été synthétisé selon la méthode décrite par Heughebaert.^{20–23} Elle consiste à précipiter le phosphate par double décomposition entre une solution ammoniacale de nitrate de calcium et une solution ammoniacale de phosphate d'ammonium. L'oxalate de calcium $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilisé est un produit Merck.

Diverses méthodes d'analyse ont été utilisées dans ce travail: thermogravimétrie (ATG), diffraction des rayons X (le générateur utilisé est équipé d'un tube muni d'une anticathode au cobalt ($\lambda K_{\alpha} = 1.7889 \text{ \AA}$) et le diffractomètre est équipé d'un monochromateur et d'une chambre de type SEEMAN-BOHLIN), spectrographie infrarouge, et analyse chimique.

Le dosage par complexométrie en retour est la méthode que nous avons retenue pour le dosage des ions calcium.²⁴

Le phosphore a été dosé, sous forme d'ions PO_4^{3-} , par colorimétrie selon la méthode de Gee et Detz.²⁵ Elle consiste à mesurer la densité optique de la coloration jaune du complexe phosphovanadomolybdique, formé par les ions PO_4^{3-} en présence des ions métavanadate et des

ions molybdate en milieu perchlorique HClO_4 . Les ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ sont préalablement hydrolysés en milieu acide fort à 100°C.

Enfin, l'évaluation de la teneur en ions carbonate a été effectuée de la manière suivante: la calcination des mélanges à 950°C en milieu oxydant permet de libérer le CO_2 provenant des carbonates, et dont la teneur est évaluée par un micro analyseur C.H.N. Perkin Elmer 240.

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

Analyse Thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées avec des mélanges contenant la même quantité d'oxalate de calcium. Les mélanges ont été chauffés à une vitesse de montée en température de 300°C · h⁻¹ sous un débit d'hélium U d'environ 0.5 l · h⁻¹.

La Figure 1 présente les courbes ATG du phosphate tricalcique apatitique (A) de l'oxalate du calcium (B) et du mélange équimolaire des deux constituants (C) chauffé à la vitesse de montée en température de 300°C · h⁻¹, sous Hélium U. On remarque, sur la courbe (B) plusieurs étapes séparées par des paliers bien marqués: 70–130°C, 320–410°C, et 540–735°C, correspondant respectivement au départ d'une molécule d'eau, d'une molécule de CO et d'une molécule de CO_2 . La courbe (C), correspond au mélange équimolaire de phosphate apatitique et d'oxalate de calcium, révèle plusieurs pertes de poids situées dans des domaines de température voisins de ceux de la whewellite. Ces variations de pertes de poids correspondent, dans la limite de la sensibilité de la technique, à la superposition des courbes ATG de l'orthophosphate tricalcique apatitique et de l'oxalate de calcium pur.

Diffraction Des Rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X du phosphate tricalcique, de l'oxalate de calcium pur et des mélanges équimolaires des deux solides chauffés à une vitesse de montée en température de 300°C · h⁻¹ sous un débit d'hélium U d'environ 0.5 l · h⁻¹, sont présentés sur les Figures 2 et 3. Les diagrammes des mélanges chauffés jusqu'à 300°C (Figure 2C), montrent les raies caractéristiques de la whewellite à côté de celles de l'apatite. À partir de 360°C, on note la présence des raies de la calcite (diagramme D, Figure 2 et diagrammes E, F, Figure 3) provenant de la décomposition de la whewellite. Au-delà de 700°C, à côté des raies caractéristiques du phosphate tricalcique (β) apparaissent les raies du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et celles de l'hydroxyapatite, diagramme G (Figure 3).

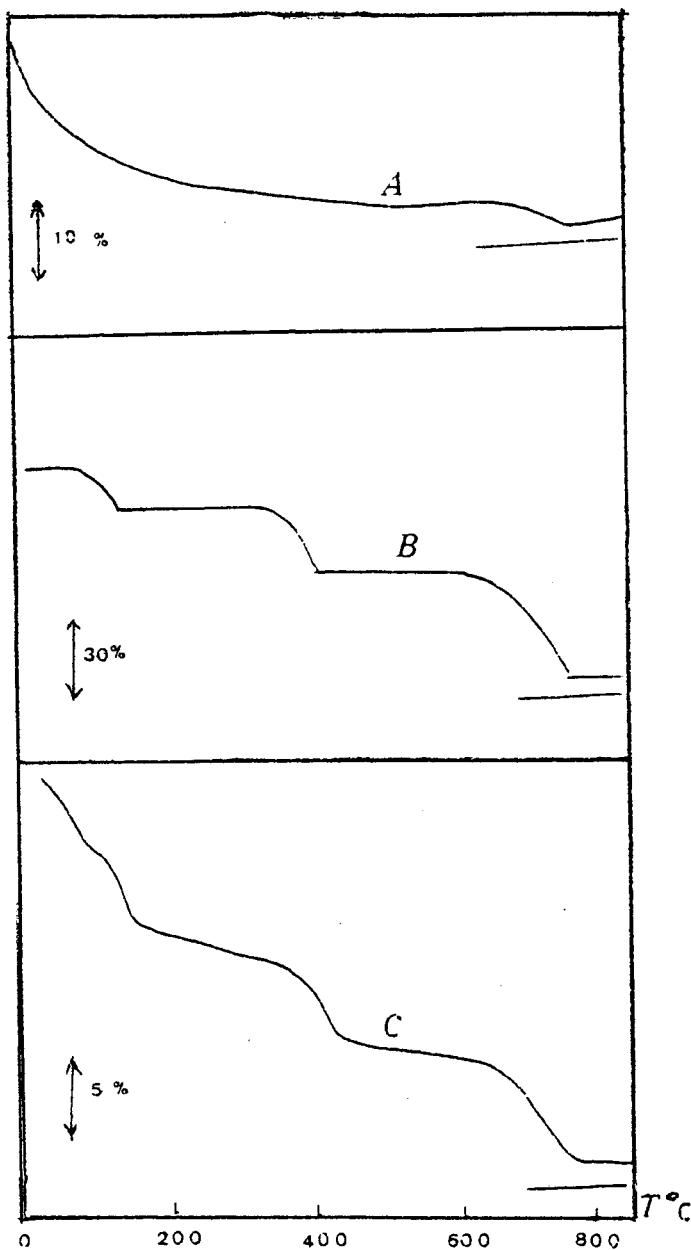


FIGURE 1 Courbes thermogravimétriques, réalisées sous atmosphère d'hélium U, avec une vitesse de montée en température de $300^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$. (A) de l'orthophosphate tricalcique apatitique; (B) de l'oxalate de calcium pur (la whewellite); (C) du mélange équimolaire d'orthophosphate tricalcique apatitique et d'oxalate de calcium (whewellite).

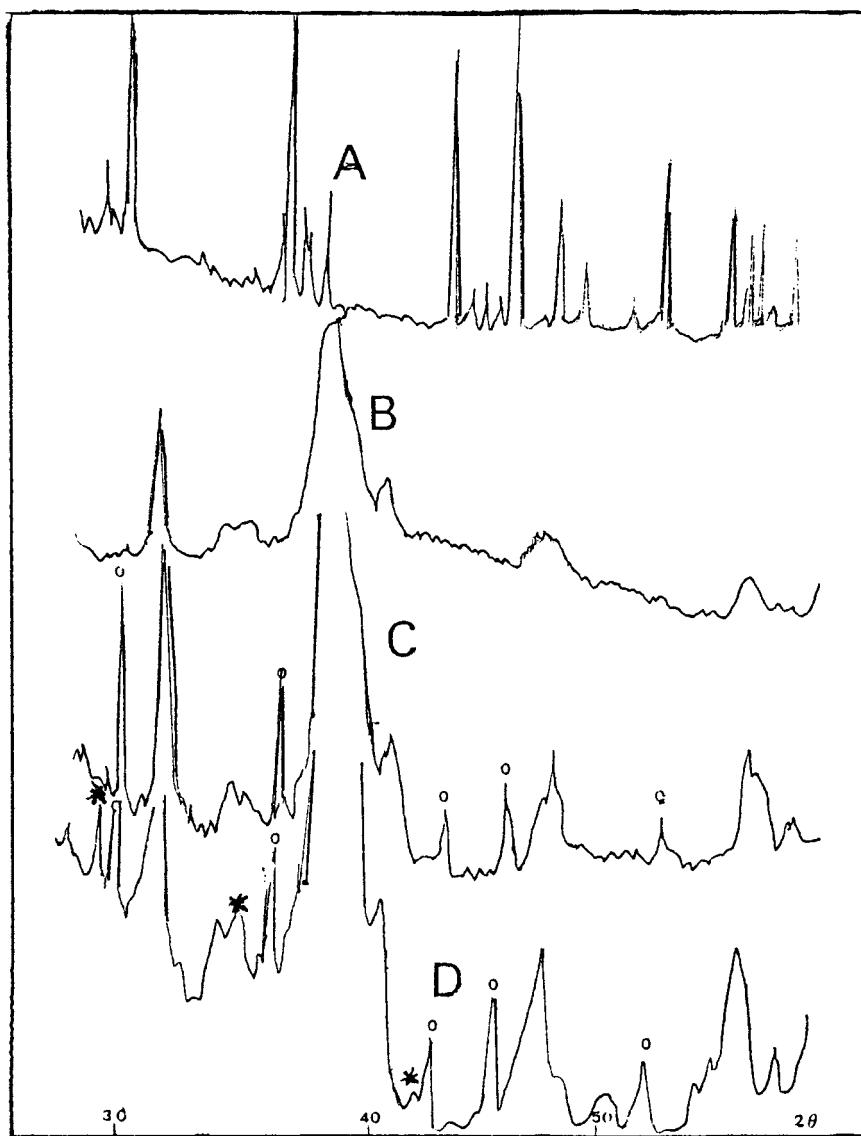


FIGURE 2 Diagrammes de diffraction des rayons X: (A) de l'oxalate de calcium; (B) du phosphate tricalcique apatitique; (C) du mélange équimolaire de phosphate tricalcique apatitique et d'oxalate de calcium, chauffé jusqu'à 200°C à une vitesse de montée en température de $300^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ sous un débit d'hélium U de $0.5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; (D) du mélange équimolaire chauffé jusqu'à 360°C, (○) la whewellite, (☆) la calcite.

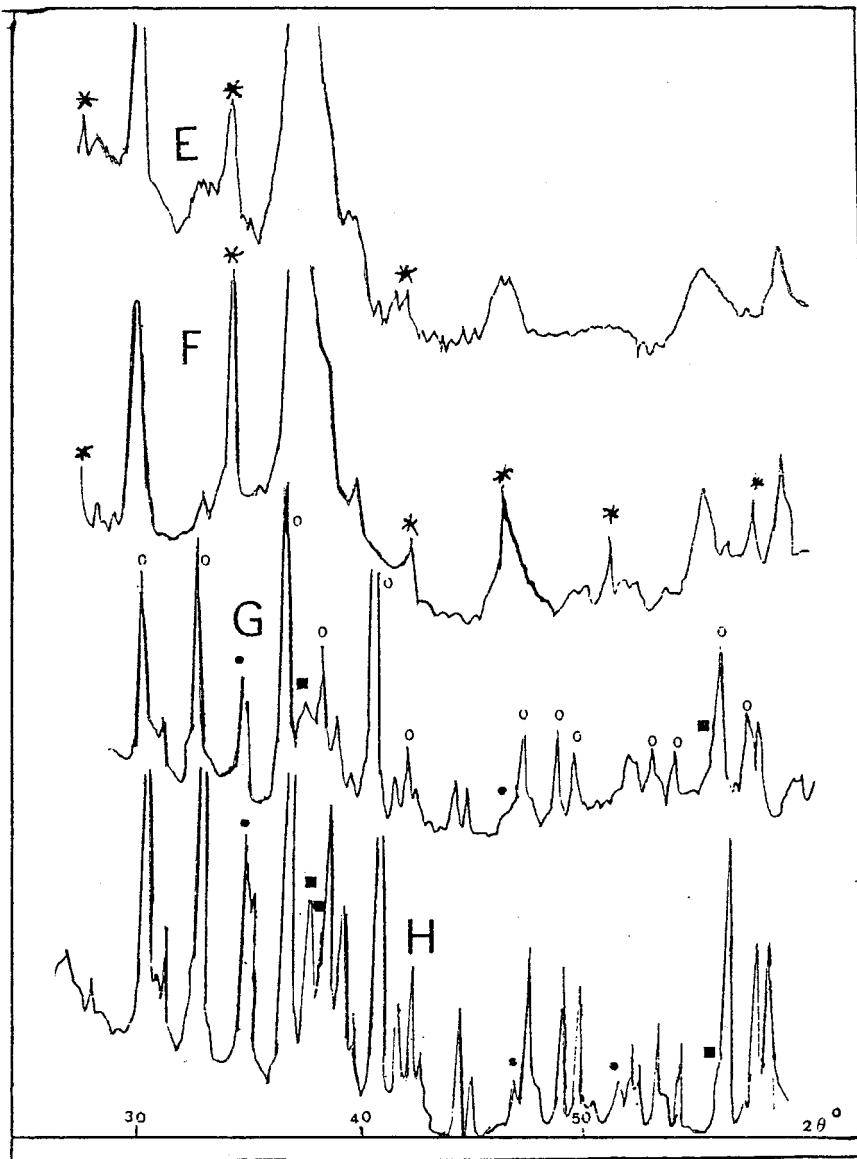


FIGURE 3 Diagrammes de diffraction des rayons X du mélange équimolaire de phosphate tricalcique apatitique et d'oxalate de calcium, chauffé à une vitesse de montée en température de $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ sous un débit d'hélium U de $0.5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$. E: mélange chauffé jusqu'à 400°C , F: mélange chauffé jusqu'à 600°C , G: mélange chauffé jusqu'à 700°C , H: mélange chauffé jusqu'à 800°C ; (○) Phosphate tricalcique (β), (☆) calcite, (●) $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Spectrographie d'Absorption Infrarouge

La Figure 4 présente les spectres infrarouges de la whewellite chauffée à différentes températures. L'ensemble des spectres infrarouges de la whewellite pure, du phosphate tricalcique apatitique et du mélange équimolaire des deux constituants est présenté sur la Figure 5.

L'examen des spectres infrarouges des mélanges équimolaires, de phosphate et d'oxalate de calcium, chauffés à différentes températures appelle les remarques suivantes:

- On observe les bandes caractéristiques de l'oxalate de calcium sur les spectres des mélanges chauffés jusqu'à 430°C (spectres C, D, E, F, Figure 5). Rappelons que l'analyse thermogravimétrique de la whewellite a montré qu'elle perd une molécule d'eau entre 70 et 130°C, mais nous avons souvent remarqué, au cours de notre

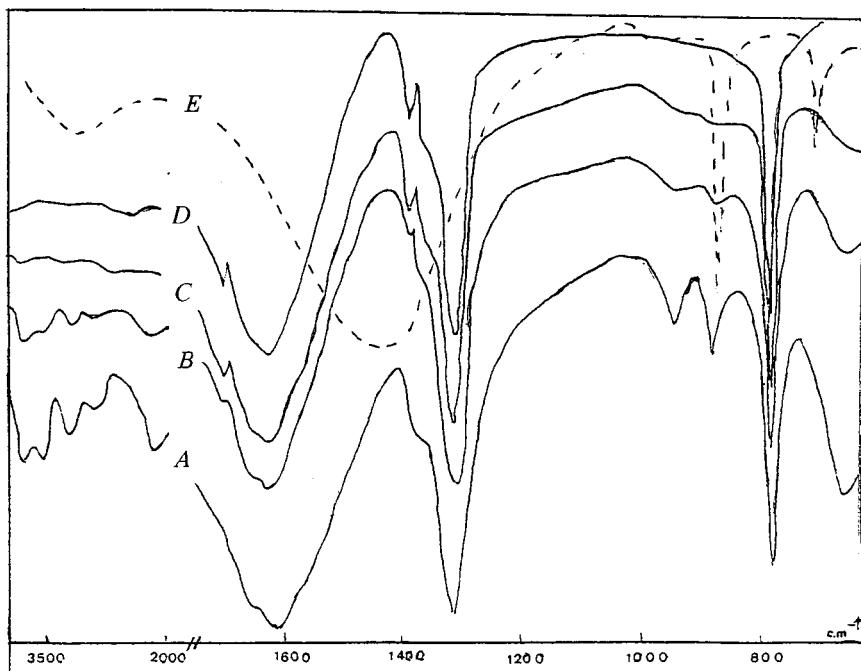


FIGURE 4 Spectres d'absorption infrarouge de: (A) l'oxalate de calcium non chauffé; (B) l'oxalate de calcium chauffé à 250°C une nuit, sous un débit d'hélium U de $0.5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$; (C) l'oxalate de calcium chauffé à 250°C, 3 nuits sous He U; (D) l'oxalate de calcium chauffé à 250°C, 4 nuits sous He U; (E) l'oxalate de calcium chauffé à 500°C, 1 heure sous He U.

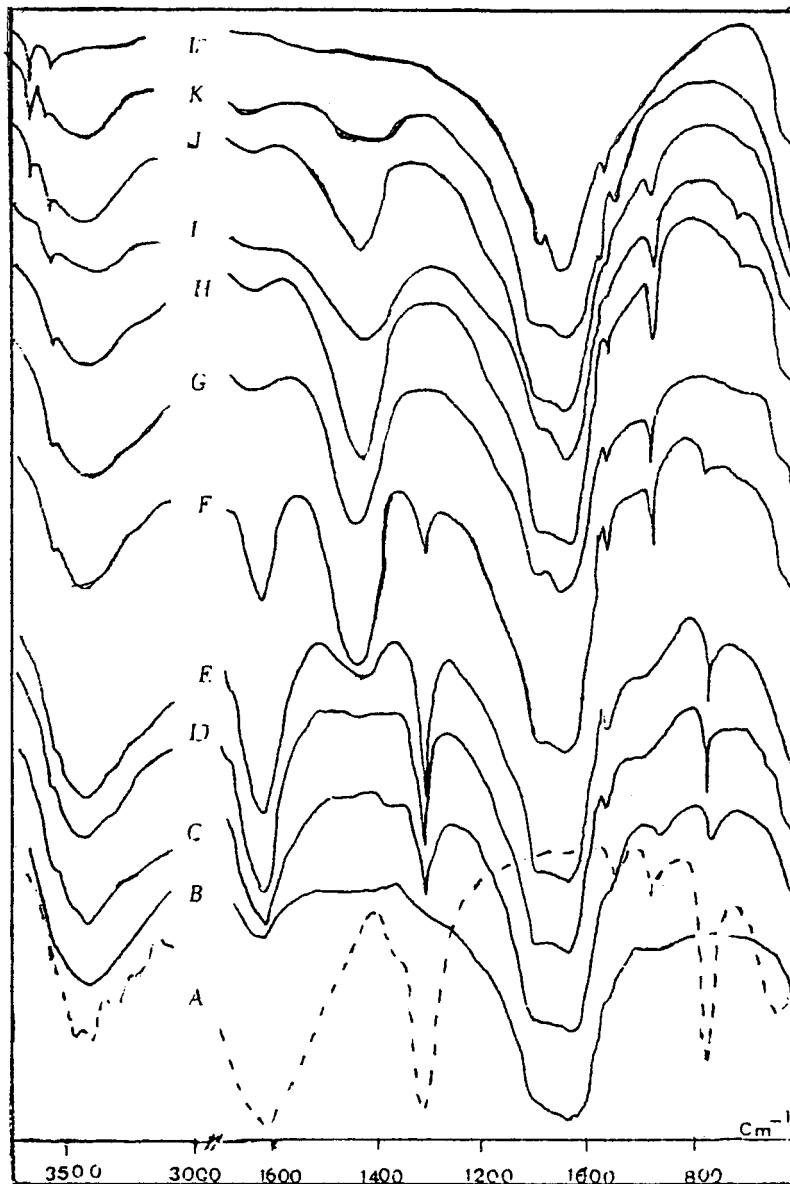


FIGURE 5 Spectres d'absorption infrarouge: (A) de l'oxalate de calcium non chauffé; (B) de l'orthophosphate tricalcique apatitique; (C) du mélange équimolaire de phosphate tricalcique apatitique et d'oxalate de calcium, non chauffé; (D) du mélange équimolaire de phosphate tricalcique et d'oxalate de calcium chauffé à une vitesse de montée en température de $300^{\circ}\text{C}/\text{h}$, sous atmosphère d'hélium U, jusqu'à 360°C , E— 400°C , F— 430°C , G— 460°C , H— 600°C , I— 660°C , J— 700°C , K— 800°C ; L— 1000°C .

expérimentation, que l'oxalate de calcium anhydre se réhydrate très facilement et qu'il est difficile de le conserver sous cette forme en présence d'humidité.

- On voit apparaître une bande vers 3630 cm^{-1} , caractéristique des ions OH^- de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, qui provient de l'hydratation du CaO au cours du refroidissement. On remarque, qu'à 430°C , les bandes carbonate à $1420\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ apparaissent, par contre les bandes carbonate à $690\text{--}715\text{ cm}^{-1}$ n'apparaissent pas. Rappelons en outre, que la libération de CO, observée par ATG, débute à 320°C (Figure 1A). Ces résultats nous conduisent à admettre que la décomposition de l'oxalate de calcium donne naissance, de manière transitoire, au carbonate de calcium amorphe.
- Au-delà de 430°C , on voit apparaître deux bandes, une centrée vers 1440 cm^{-1} et une autre ayant deux composantes vers 695 et 710 cm^{-1} . Ces deux bandes sont caractéristiques du carbonate de calcium. Cependant, on ne peut pas éliminer la possibilité de la formation d'une apatite carbonatée de type B dont les bandes caractéristiques, situées dans ce domaine de nombre d'onde, seraient masquées par celles du carbonate de calcium.
- Vers $630\text{--}660^\circ\text{C}$, la bande OH^- de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à 3630 cm^{-1} apparaît nettement et la bande à 1440 cm^{-1} se déplace vers 1420 cm^{-1} . Il s'agit de la réaction de décarbonatation du carbonate de calcium et formation de CaO qui se réhydrate au cours du refroidissement en $\text{Ca}(\text{OH})_2$.
- A 700°C , la bande hydroxyle de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est intense. De plus, des épaulements à 500 , 920 et entre $1150\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ apparaissent. Il s'agit, soit des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ du pyrophosphate de calcium, soit des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ en solution solide dans le réseau apatitique.¹⁶
- De 730 à 800°C , l'intensité de la bande située à 1420 cm^{-1} décroît très vite et présente deux composantes de faible intensité vers 1420 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} caractéristiques d'une apatite carbonatée de type B.
- A 800°C , les bandes attribuées aux ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ disparaissent, et la bande OH^- d'une apatite hydroxylée apparaît. A cette température le système est probablement constitué de trois phases: le phosphate tricalcique, l'apatite carbonatée hydroxylée et du CaO.

Etude Analytique

Teneur en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$

Les variations, en fonction de la température, de la teneur en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ de l'orthophosphate tricalcique seul et du mélange équimolaire sont représentées sur la (Figure 6). L'examen de cette figure appelle plusieurs remarques:

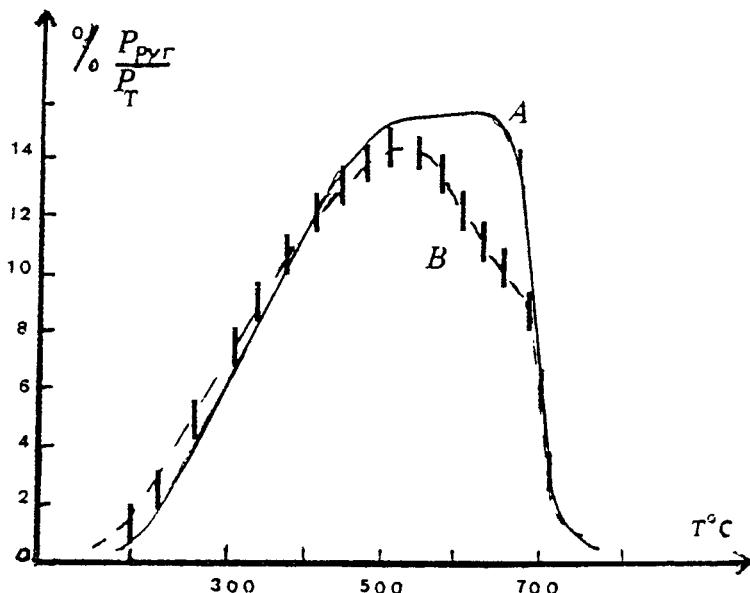


FIGURE 6 Variations, en fonction de la température, de la teneur en ions $P_2O_7^{4-}$: (A) de l'orthophosphate tricalcique apatitique; (B) du mélange équimolaire d'orthophosphate tricalcique apatitique et d'oxalate de calcium.

- Entre 200 et 450°C, la teneur en ions $P_2O_7^{4-}$ du mélange est légèrement supérieure à celle de l'orthophosphate tricalcique apatitique seul. On a donc un excès d'ions $P_2O_7^{4-}$ dans le mélange par rapport au phosphate seul. Cet excès pourrait résulter d'une accélération de la déshydratation des ions HPO_4^{2-} du phosphate en présence d'oxalate de calcium.
- La teneur maximale en ions $P_2O_7^{4-}$ du mélange chauffé à 520°C est plus faible que celle de l'orthophosphate tricalcique seul. L'écart est cependant moins important qu'avec le mélange de phosphate tricalcique apatitique et de calcite.²⁶
- On note, à partir de 520°C une décroissance importante de la teneur en ions $P_2O_7^{4-}$ dans les mélanges, contrairement au phosphate tricalcique seul (courbe A) qui présente une teneur maximale constante en ions pyrophosphate de 550 à 640°C environ. Nous avons attribué cette décroissance à une réaction entre les ions $P_2O_7^{4-}$ et CaO.

En effet, CaO a été observé par spectrographie infrarouge dès 400°C. Au-delà de 640°C, nous avons vu dans le cas du mélange équimolaire d'orthophosphate tricalcique apatitique et de calcite²⁶ que les ions $P_2O_7^{4-}$ réagissent avec les ions OH^- , ce qui entraînent, une nouvelle

décroissance de la quantité d'ions $P_2O_7^{4-}$ dans le mélange. Il en résulte vers 750–800°C, un excès d'ions OH^- et la formation d'une apatite hydroxylée.

Teneur en ions CO_3^{2-}

La courbe qui donne la variation de la teneur en carbone des mélanges équimolaires de phosphate tricalcique apatitique et d'oxalate de calcium, en fonction de la température de chauffage, est présentée sur la (Figure 7). On remarque que la teneur en carbone (et par conséquent en CO_3^{2-}) est constante dans les mélanges chauffés jusqu'à 350°C. Audelà, de cette température, la teneur en carbone diminue en deux étapes: la première entre 350°C et 500°C d'environ 1.3%, la seconde entre 600°C et 900°C correspond à la diminution de la quantité des ions CO_3^{2-} d'environ 1%. Il apparaît ainsi que la perte globale en carbone dans les mélanges est de 2.3%, résultat en accord avec la valeur attendue (2.4%). Remarquons cependant que cette diminution de la teneur en carbone s'effectue en deux étapes d'inégale importance.

Nous avons constaté également, que CaO se forme dès 400°C par décomposition de la whewellite et réagit avec les ions $P_2O_7^{4-}$ (provenant des ions HPO_4^{2-}) de l'orthophosphate tricalcique apatitique entre 520 et 640°C selon la réaction suivante:

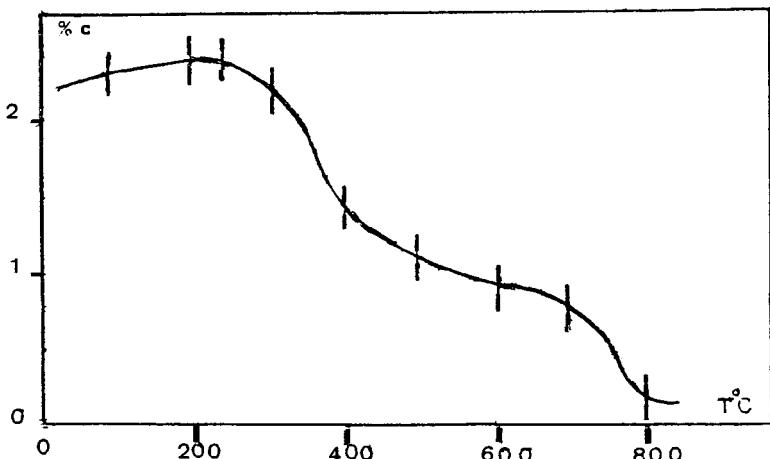
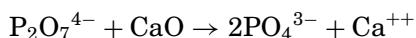


FIGURE 7 Variations, en fonction de la température, de la teneur en carbone (% pondéral) du mélange équimolaire d'orthophosphate tricalcique apatitique et d'oxalate de calcium.

Il en résulte que les ions pyrophosphate consommés selon cette réaction, ne sont plus en nombre suffisant dans le mélange pour réagir avec la totalité des ions OH⁻ du phosphate apatitique. Il se forme donc vers 750–800°C, une apatite hydroxylée.

CONCLUSION

L'étude des interactions entre le phosphate tricalcique apatitique et l'oxalate du calcium, que nous avons développée dans ce travail, nous permet de conclure que:

- la réaction entre les ions P₂O₇⁴⁻ de l'apatite (provenant de la déshydratation des ions HPO₄²⁻), et la calcite CaCO₃ issue de l'oxalate de calcium se produit à partir de 400°C
- la réaction entre les ions P₂O₇⁴⁻ de l'apatite et le CaO provenant de la décomposition de la calcite formée, commence dès 520°C
- ces deux réactions entraînent, dans le domaine de températures 400–630°C, une diminution des teneurs en ions P₂O₇⁴⁻ et CO₃²⁻ du mélange de phosphate tricalcique et d'oxalate de calcium. Il en résulte un excès d'ions OH⁻ qui conduit apparemment à la formation d'une apatite hydroxylée.

En conséquence, la détermination de la teneur en ions HPO₄²⁻ d'apatites carbonatées synthétiques ou d'apatites biologiques contenant des ions carbonate²⁶ ou oxalates reste toujours délicate et doit être effectuée avec beaucoup d'attention.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] T. G. Taylor, *Biochim. Biophys. Acta.*, **39**, 148 (1960).
- [2] W. D. Armstrong and L. Singer, Ciba Foundation Symposium on Bone Structure and Métabolism, London, Churchill, 103 (1956).
- [3] T. F. Dixon and H. R. Perkins, *Biochim. J.*, **52**, 260 (1952).
- [4] T. F. Dixon and H. R. Perkins, *The Biochemistry and Physiology of Bone* (New York, Academic Press, 1956).
- [5] A. J. de Gee, I. S. Hoekstra, and C. I. Davidson, *Caries Res.*, **11**, 160 (1977).
- [6] C. Laurence, D. Dubreil, and F. Lustenberger, *Ann. Chim. J.*, 55 (1976).
- [7] T. Konjiki, T. Sudo, and N. Koniamma, *Calc. Tissu. Int.*, **30**, 101 (1981).
- [8] Y. Kimura, *Nippon Kinyokika Gakkai Zasshi*, **70**, 1232 (1979).
- [9] A. Hesse, P. Lange, W. Berg, C. Bothur, and E. Hiezon, *Urol. Intern.*, **34**, 81 (179).
- [10] H. Jahn, R. H. Frank, J. C. Voegel, and D. Schohk, *Calc. Tiss. Int.*, **30**, 109 (1980).
- [11] K. D. Lonsdale, *Science*, **159**, 1199 (1968).
- [12] K. D. Lonsdale, *Nature (London)*, **217**, 56 (1968).
- [13] J. L. Meyer and J. H. Bergert, *Clin. Sci. Mol. Med.*, **49**, 369 (1975).

- [14] P. G. Koutsoukos, M. E. Sheehan, and G. H. Noncollas, *Invest. Urol.*, **18**, 358 (1981).
- [15] H. Herman, P. Francois, and C. Fabray, *Bull. Soc. Chim. Bio.*, **43**, 629 (1961).
- [16] P. Francois and H. Herman, *Bull. Soc. Chim. Bio.*, **43**, 643 (1961).
- [17] H. Herman and M. J. Dallemande, *Bull. Soc. Chim. Bio.*, **46**, 373 (1964).
- [18] N. Quinaux, *Bull. Soc. Chim. Bio.*, **46**, 561 (1964).
- [19] D. J. Grenfield, J. D. Termine, and E. P. Eanes, *Calc. Tiss. Res.*, **14**, 131 (1974).
- [20] J. C. Heughebaert, Thèse I.N.P., Toulouse (1977).
- [21] S. Nadir, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences de Rabat (1985).
- [22] H. Chaair, Thèse d'Etat, Faculté des Sciences Ain Chok Casablanca (2002).
- [23] G. Montel and J. C. Heughebaert, Second Symposium CEMO "Fluoride and Bone," Nyon, Suisse, Octobre (1977).
- [24] G. Charlot, *Les méthodes de la Chimie Analytique: Analyse Quantitative et Minérale* (Masson, Paris, 1966), 5th ed.
- [25] A. Gee Deitz, *Anal. Chem.*, **25**, 1320 (1953).
- [26] M. Khachane, Thèse 3rd cycle, I.N.P.T. Toulouse (1981).