

SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES DE POSPHATE TRICALCIQUE β PAR VOIE AQUEUSE

A. Massit¹, A. Yacoubi¹, B. Chafik El Idrissi¹, K. Yamni²

(1) *Equipe physique des surfaces et interfaces, Laboratoire de génie physique et environnement, Faculté des Sciences B.P 133, Kénitra, Université Ibn Tofail, Maroc.*

(2) *Equipe des Matériaux, Membranes et Procédés de Séparation. Faculté des Sciences Meknès, Université Moulay ismail. Maroc*

E-mail: chidrissi@yahoo.fr

Résumé

Le phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ (Ap-TCP) est un orthophosphate de calcium qui, après calcination au dessus de 750°C conduit au phosphate tricalcique β (β -TCP). Ce composé de formule chimique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, présente un grand intérêt dans le domaine de la substitution osseuse. L'utilisation du phosphate tricalcique β reste cependant limitée par la difficulté à maîtriser sa synthèse en tant que composé pur, i.e un rapport molaire calcium/phosphate de 1.500. Des nanoparticules de β -TCP, avec une taille moyenne des cristallites de 40 nm, ont été synthétisées par la méthode de précipitation en voie aqueuse. Les deux poudres, séchées à 60°C et calcinées à 800°C , ont été caractérisées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), analyse thermogravimétrique (ATD /TG), spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif (ICP AES).

Abstract

The $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP) can be obtained by the calcination above 750°C of the apatitic tricalcium phosphate $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ (Ap-TCP). The β -TCP is of great interest in the field of bone replacement. However, the use of β -tricalcium phosphate is limited by the difficulty of the synthesis as a pure compound. The calcium/phosphate molar ratio must be 1.500. Nanoparticles of β -TCP were synthesized by wet precipitation method in aqueous phase. The size of the crystallites is closed to 40 nm. The two powders, dried at 60°C and calcined at 800°C were characterized by using X-ray diffraction (XRD), infrared Fourier transform (FTIR) spectroscopy, thermogravimetric analysis (DTA / TG) and the inductively coupled plasma spectrometry (ICP AES).

Mots clés: Phosphate tricalcique β , Phosphate tricalcique apatitique, Rapport molaire Ca/P

1- INTRODUCTION

Le phosphate tricalcique β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP) est généralement employé lors de la réalisation de céramiques qui constituent à l'heure actuelle un substitut osseux de choix. Sa composition chimique est similaire à l'os humain ce qui lui confère d'excellentes propriétés de biocompatibilité et ostéointégration [1]. De plus, sa grande capacité de résorption dans le corps humain permet une recolonisation importante du site opérationnel favorisant ainsi la croissance

osseuse au cours de la dégradation progressive de ce matériel.

Le phosphate tricalcique peut se présenter sous différentes formes, en fonction notamment de la température. Ainsi sous le nom générique de phosphate tricalcique, on retrouve les formes amorphes apatitiques, β -TCP stable au-dessous de 1120°C de forme rhomboédrique et α -TCP stable entre 1120 et 1470°C de forme monoclinique [2-4]. Ainsi la phase β -TCP est la plus utilisée et la plus privilégiée vu ses bonnes propriétés mécaniques, sa bonne compatibilité au tissu,

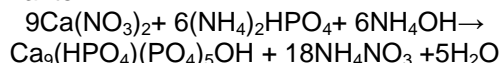
son aptitude à se lier directement au tissu osseux sans aucun tissu conjonctif intermédiaire. La régénération osseuse rapide et la vitesse appropriée de la biorésorbabilité sont d'autres attributs supplémentaires de cette phase [5-6].

Pour la préparation des phosphates de calcium, plusieurs techniques peuvent être utilisées notamment la réaction à l'état solide et la préparation par voie humide [7]. La technique de synthèse du β -TCP la plus conventionnelle est celle de la précipitation dans une solution aqueuse à partir de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ comme matières premières [8].

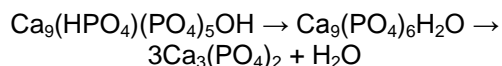
Cependant, la synthèse d'un β -TCP pur avec un rapport molaire Ca/P = 1.5 par ce procédé nécessite un contrôle strict de nombreux paramètres tels que, le pH de réaction, la température, la stoechiométrie des matières premières et le temps de maturation.

Un faible écart du rapport molaire Ca/P engendre l'apparition de différentes phases avec le TCP [9]. Pour un rapport Ca/P > 1.5, la phase secondaire est l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) et pour le rapport molaire Ca/P < 1.5, la seconde phase est le pyrophosphate de calcium $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (CPP).

Suite à la nature chimique du système de phosphate de calcium en solution aqueuse ($\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$), il est théoriquement impossible de former des poudres de TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, à partir du procédé de précipitation chimique en une seule étape, d'où la meilleure voie est de synthétiser le phosphate tricalcique apatitique (Ap-TCP) $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$, ayant un rapport Ca/P qui vaut 1.5 selon la réaction suivante :



Puis convertir Ap-TCP en TCP par calcination à une température relativement basse (750°C). Cette température de calcination relativement modérée, ne détruit pas la composition chimique des précipités, et provoque l'évaporation de H_2O et la transformation du produit obtenu en phosphate tricalcique selon la réaction suivante:



Cette réaction conduit à un léger changement dans la structure cristalline du précipité initial impliquant ainsi, une nécessité d'un temps de calcination suffisant pour compléter la réaction.

Dans ce travail, c'est l'influence des paramètres de synthèse: pH = 9, température ambiante, concentrations = 0.25M, temps de maturation $t_m = 72\text{h}$, sur le rapport molaire Ca/P et sur la composition des phases obtenues qui a été étudiée.

2- PROTOCOLE ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

2.1- Préparation des poudres :

Les poudres sont obtenues par précipitation en voie aqueuse à partir de solutions de nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (NTC) et d'hydrogénophosphate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (DAP). La dissolution des réactifs de départ se fait dans de l'eau distillée. Les quantités de matière sont calculées pour obtenir un rapport molaire Ca/P global en réactifs égal à 1.500 pour la synthèse de phosphate tricalcique apatitique. Les concentrations de NTC et de DAP valent 0,25 M. La solution du NTC est ajoutée à la solution du DAP tout en agitant constamment, le pH est maintenu égal à 9 par ajout d'une solution d'ammoniaque NH_4OH . Après ajout complet de la solution de phosphate, l'ensemble est maintenu sous agitation, à la température ambiante, pour une durée de maturation $t_m = 72$ heures, ce qui conduit au phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$, après filtration et lavage plusieurs fois à l'eau distillée, pour éliminer les ions NH_4^+ et NO_3^- , la poudre est séchée à 60°C pendant 24 heures puis calcinée à 800°C durant 12 heures pour se décomposer en β -TCP.

2.2- Techniques de caractérisation

Analyse par diffraction des rayons X (DRX) :

L'identification des phases cristallines des poudres est réalisée par diffraction des rayons X au moyen d'un diffractomètre de marque PW3050/60 (XPRT-PRO (θ/θ)) en utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ qui fonctionne à 45 kV et 40 mA. Les clichés DRX sont enregistrés sur un intervalle $[3, 90^\circ]$ en (2θ) avec un pas de $0,06^\circ$. Une fois le diagramme obtenu, on compare les positions et les intensités des pics observés avec ceux de la base de données PDF (Powder Diffraction File) de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data).

Analyse par spectrométrie infrarouge (FTIR) :

Les spectres infrarouges des poudres sont enregistrés en transmission par un spectromètre FTIR (VERTEX 70), les échantillons ont été conditionnés sous forme

de dispersion dans une pastille qui est formée de 1% de poudre mélangée et broyée avec 99 % de KBr sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Analyses thermiques :

L'analyse thermogravimétrique ATD /TG est réalisée grâce à un appareillage (Modèle Lapsys DSC-DTA/TG) nommé SETARAM, Les opérations se font en respectant une gamme de température allant de 30 à 1000° C avec une vitesse de balayage de 20° C/min.

Analyses chimiques :

Le rapport Ca/P des poudres a été mesurée par spectrométrie d'émission atomique de plasma à couplage inductif ICP AES (modela2-Jobin Yvon).

Microscopie électronique en Transmission :

La morphologie des poudres est mise en évidence par microscopie électronique en Transmission au moyen d'un appareillage TECNAI G2/FEI. L'échantillon doit être très mince de 10 à 100 nm.

3- RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le diffractogramme des rayons X montre que la poudre séchée à 60°C (fig.1) n'est pas bien cristallisée suite à la présence des raies larges, la poudre est caractérisée par la présence de deux phases cristallines distinctes: le phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ et le phosphate dicalcique anhydre CaHPO_4 (DCPA, PDF 9–80). La réaction chimique de formation de la seconde phase CaHPO_4 est:

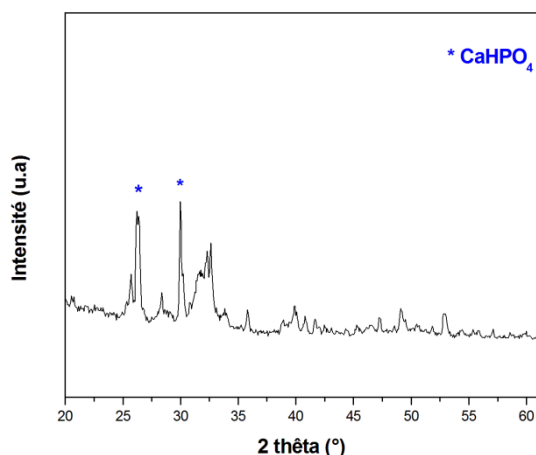
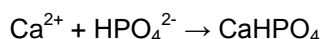


Fig.1: Diagramme de DRX du produit séché à 60°C.

La présence de la phase CaHPO_4 est confirmée par les deux pics intenses à 26.24° et 29.98°.

Cette deuxième phase est détectable au sein des composés présentant un rapport molaire Ca/P inférieur à 1.5. En effet, les résultats des analyses chimique ICP-AES de ce composé est Ca/P = 1.37, en accord avec les résultats des rayons X. Ce rapport molaire ne dépend pas directement de la valeur de Ca/P des réactifs initiaux, certaines poudres ont été synthétisées en utilisant le rapport Ca/P = 1.667 pour les réactifs initiaux mais ce rapport a diminué jusqu'à 1.5 dans les composés synthétisés [10].

Notons que la différence entre le rapport initial et final Ca/P peut être expliquée par une légère variation des paramètres du processus de fabrication, comme la température de travail, le pH, le temps de maturation et le broyage [11].

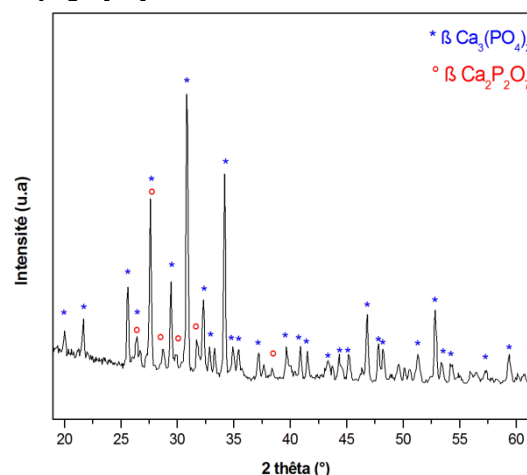
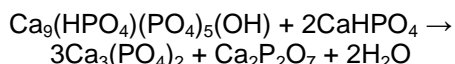


Fig.2: Diagramme de DRX du produit calciné à 800°C.

Le spectre de diffraction des rayons X du produit calciné à 800 °C pendant 12 heures est représenté sur la Fig.2, le diffractogramme est en accord avec le fichier JCPDS (fiche N°:9-169) où tous les principaux pics de la phase β -TCP sont indexés. Les raies de diffraction s'affinent et deviennent plus étroites et intenses traduisant une amélioration du taux de cristallinité. Toutefois ce spectre renferme une faible quantité des raies caractérisant le pyrophosphate de calcium $\beta \text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDF 9-346). Ce qui indique que les phases de DCPA et d'Ap-TCP, contenues dans la poudre séchée, ont été transformées, respectivement, en β -CPP et β -TCP après calcination à 800°C, comme le montre la réaction suivante:



La taille moyenne des cristallites (D) a été calculée à partir des spectres de diffraction des rayons X en utilisant l'équation Scherrer (1) [12]:

$$D = \frac{0,89 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Avec λ la longueur d'onde de la radiation $\text{CuK}\alpha$ utilisé, β la largeur à mi-hauteur d'une raie de β -TCP et θ l'angle de diffraction.

La fraction de la phase cristalline (X_c) des poudres a été évaluée par l'équation suivante (2) [13]:

$$X_c = 1 - \frac{v}{l} \quad (2)$$

Avec l est l'intensité du pic de diffraction le plus élevé et v l'intensité du creux entre deux pics de diffraction du β -TCP. Le tableau 1 rassemble les valeurs de la taille moyenne des cristallites et du taux de cristallinité de la poudre séchée à 60°C et de celle calcinée à 800°C. Le tableau permet d'observer une augmentation nette aussi bien de la taille des cristallites que du taux de cristallinité en fonction de la température.

Tableau 1: variation de la taille moyenne des cristallites et de la fraction de la phase cristalline en fonction de la température.

	taille moyenne des cristallites D (nm)	fraction de la phase cristalline X_c (%)
Poudre séchée à 60°C	20	50
Poudre calcinée à 800°C	42	90

Le spectre infrarouge (IR) du produit préparé et séché à 60° C (fig. 2) montre la présence des bandes relatives au phosphate tricalcique apatitique: Les bandes à 3570 et 630 cm^{-1} correspondent aux modes stretching et vibrationnel des ions OH^- , tandis que celles à 1638 et 3440 cm^{-1} sont relatives à l'eau d'hydratation. Les bandes caractéristiques des groupements phosphates PO_4^{3-} apparaissent à 460 cm^{-1} ($\nu_2 \text{PO}_4$), 550 et 600 cm^{-1} ($\nu_4 \text{PO}_4$), 960 cm^{-1} ($\nu_1 \text{PO}_4$), 1030-1120 cm^{-1} ($\nu_3 \text{PO}_4$),

alors que la bande à 880 cm^{-1} est attribuée aux groupements hydrogénophosphates HPO_4 caractéristique du phosphate de calcium apatitique. La bande à 1380 cm^{-1} est représentative de groupement nitrate (NO_3^-) résultant de la présence de résidus de synthèse au sein des poudres.

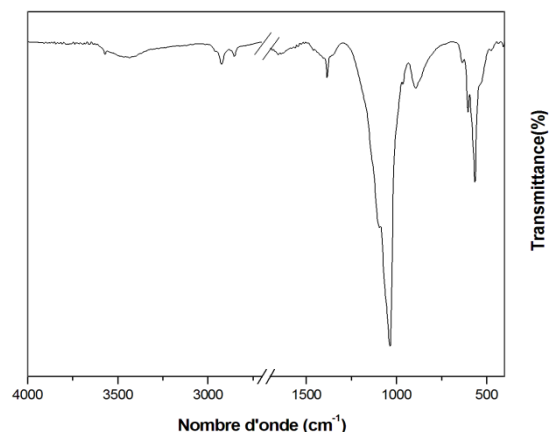


Fig.3 : Spectre d'IR du produit séché à 60°C.

L'examen du spectre infrarouge (FTIR) de la même poudre calcinée à 800 °C (Fig.4) montre la décomposition du phosphate tricalcique apatitique en β -TCP qui se traduit par trois phénomènes:

- La disparition des bandes attribuées aux groupements OH (630 et 3570 cm^{-1}).
- Le renforcement des bandes correspondant aux différentes vibrations des groupements phosphates PO_4 .
- La disparition de la bande attribuée aux groupements HPO_4 sur le spectre IR de la poudre brute ($\nu = 875 \text{ cm}^{-1}$). Ce phénomène correspond à la décomposition d'Ap-TCP en TCP vers 750°C.

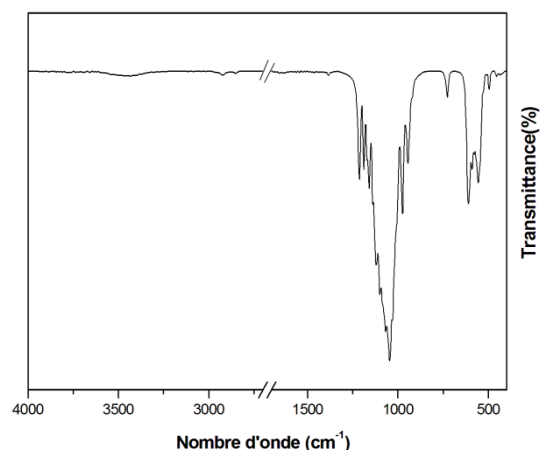
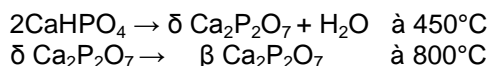


Fig.4 : Spectre d'IR du produit calciné à 800°C.

Par ailleurs les bandes attribuables aux ions $P_2O_7^{4-}$ observées à 727, 1190 et 1213 cm^{-1} sont caractéristiques de pyrophosphate de calcium β $Ca_2P_2O_7$ (CPP) imputable à la transformation du DCPA en CPP. L'hydrolyse des ions hydrogénophosphates en ions pyrophosphates est en réalité très progressive et commence à 135°C et se complète à 450°C [14] :



Les courbes d'analyses thermiques ATD/TG du phosphate tricalcique apatitique sont présentées sur la figure 3: les pertes de masse ainsi que les pics endothermiques associés à environ 100°C et ~ 460°C sont principalement la conséquence de l'évaporation de l'eau absorbée et du départ de résidus de synthèse (NH_4^+ , NO_3^-). Le troisième pic vers ~ 800°C correspond à la transformation des précurseurs en β -TCP.

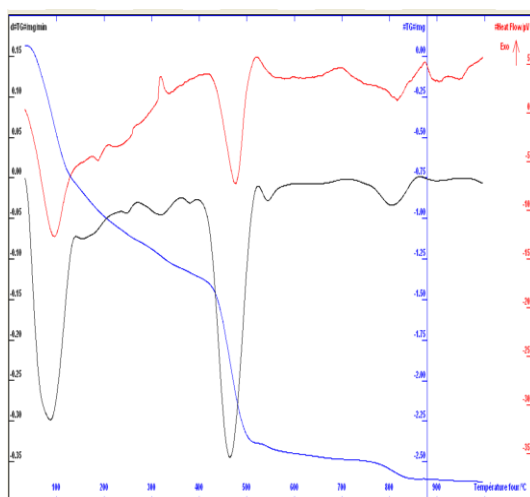


Fig. 5: Thermogrammes d'ATD/TG de la poudre brute.

L'observation au microscope électronique MET (fig.6) illustre la morphologie de la poudre de phosphate tricalcique apatitique (Ap-TCP) séchée à 60°C. Les cristallites sont constituées de fines plaquettes nanométriques allongées est fortement agglomérés de taille moyenne de 80 nm.

Après traitement thermique à 800°C (fig.7) on note une modification totale de la microstructure avec grossissement des grains qui deviennent sphériques et agglomérés avec un diamètre moyen de 400 nm.

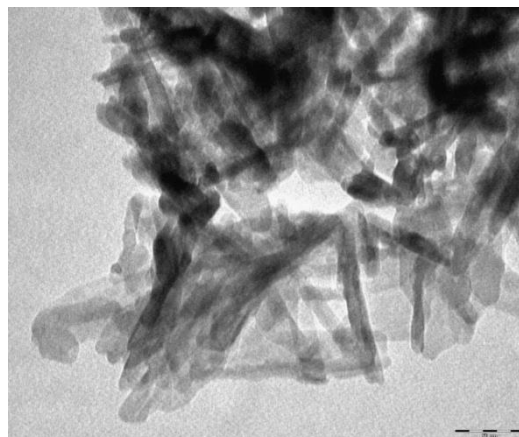


Fig.6: Micrographies MET de la poudre séchées à 60°C (échelle 50 nm).

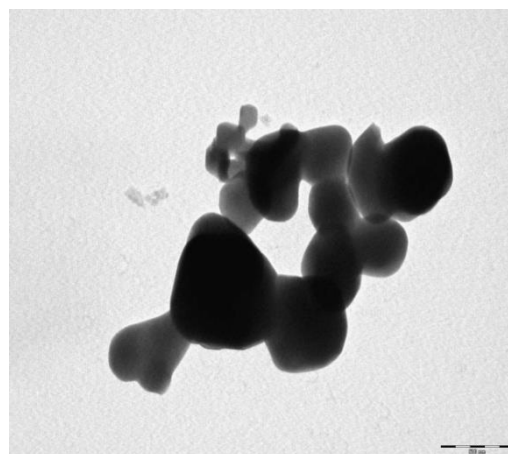


Fig.7: Micrographies MET de la poudre calcinée à 800°C (échelle 500 nm).

Ces évaluations paraissent supérieures à celles obtenues lors de l'étude par diffraction des rayons X. En effet, le traitement selon la méthode de Scherrer néglige les élargissements de raies de diffraction liés aux contraintes intracristallines et conduit à des tailles de cristaux sous évaluées.

4- CONCLUSION

En partant d'un rapport molaire Ca/P = 1.500, le composé de synthèse à 60°C contient un mélange de phosphate tricalcique apatitique (Ap-TCP) et de phosphate dicalcique anhydre (DCPA), avec un rapport Ca/P = 1.37. La décomposition de ces deux phases à 800°C aboutit à un mélange biphasé bien cristallisé β -TCP et $\beta Ca_2P_2O_7$ caractérisé par un rapport molaire Ca/P = 1.37 aussi.

REFERENCES

- [1] L. Hench, *Bioceramics. J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, 81, 1705–1728.
- [2] P. Duchyene, S. Radin et al., The effect of calcium phosphate ceramic composition and structure on in vitro behavior. I. Dissolution, *Journal of Biomedical Materials Research*, 1993, vol. 27, p. 25 - 34.
- [3] J. Chevalier, *Biocéramiques, Sciences et technologies céramiques*, Publication du Groupe français de la céramique, Edition EDP science, (2009) 639-664.
- [4] D. Choi, P. N. Kumta, *Mat. Sci. Eng. C* 27 (2007) 377-381.
- [5] G. B. M. Ribeiro, R. M. Trommer, L. A. dos Santos, C. P. Bergmann, *Mater. Lett.* 65 (2011) 275–277.
- [6] K. Lin, J. Chang, J. Lu, W. Wu, Y. Zeng, *Ceram. Int.* 33 (2007) 979-985.
- [7] J. Pena, M. Vallet-Regi, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1687-1696.
- [8] C. Benaqqa, Etude de la propagation sous-critique de fissures dans les phosphates de calcium, Cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tricalcique, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2003.
- [9] J. Zhao, J. Zhao, JianHuaChen, X.H. Wang, Z. Han, Y. Li, Rietveld refinement of hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic materials prepared by solution combustion method, *Ceramics International* 40 (2014) 3379–3388.
- [10] A. Destainville, E. Champion, D. Bernache-Assollant, E. Laborde, Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate, *Materials Chemistry and Physics* 80 (2003) 269–277.
- [11] B. Nasiri-Tabrizin, A. Fahami, Mechano chemical synthesis and structural characterization of nano-sized amorphous tricalcium phosphate, *Ceramics International* 39 (2013) 8657–8666.
- [12] R. Jenkins, R.L. Snyder, 1996. *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*. John Wiley and Sons, New York.
- [13] E. Landi, A. Tampieri, G. Celotti, S. Sprio, 2000. Densification behavior and mechanisms of synthetic hydroxyapatites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2377–2387.
- [14] R.E. Mesmer et R.R. Irani "Changes in enthalpy during the heating of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ". *J. Chem. Eng. Data*, 8: 530-533. (1963).