

# Cinétique de nucléation hétérogène et de croissance cristalline de l'hydroxyapatite lors de la précipitation spontanée des phosphates de calcium dans des solutions sucrées

A. Jourani<sup>a</sup>, T. Bounahmidi<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Département de Chimie appliquée et Environnement, Faculté des Sciences et Techniques, Université Hassan Ier, BP 577 Settat, Morocco

<sup>b</sup> LASPI, Département Génie des Procédés, Avenue IBN SINA, Ecole Mohammadia d'Ingénieurs, BP 765 Agdal, Rabat, Morocco

Received 20 July 2001; accepted 16 February 2002

## Abstract

The kinetics of spontaneous calcium phosphates precipitation was studied under conditions of cane juice clarification according a 2<sup>4</sup> factorial plan. That precipitation takes place in tow distinct steps. The first step, corresponding to formation of amorphous calcium phosphate and brushite, is very fast. The second step corresponds to the transformation of this phases into hydroxyapatite.

The kinetics results of this second step showed that heterogeneous nucleation of hydroxyapatite, on the surface of the first phases formed, is essentially complete within the induction period. The crystalline growth of the nuclei of hydroxyapatite and the dissolution of the first phases formed was interpreted by an equation rate of crystal growth combined with a dissolution equation.

## Résumé

La cinétique de la précipitation spontanée des phosphates de calcium a été étudiée dans les conditions d'épuration des jus de canne selon un plan d'expériences orthogonal de premier ordre. L'analyse des résultats expérimentaux montre que la précipitation se déroule en deux étapes distinctes. La première étape, correspondant à la formation d'un phosphate de calcium amorphe et du phosphate dicalcique dihydrate, est très rapide. Lors de la deuxième étape, il y a transformation des premiers précipités formés en hydroxyapatite.

Les résultats expérimentaux de la deuxième étape ont fait l'objet d'une modélisation cinétique qui a permis de montrer que la nucléation hétérogène de l'hydroxyapatite, sur la surface des premiers précipités formés, est complète pendant la période d'induction.

La période de prolifération correspondant à la croissance cristalline des nucléi d'hydroxyapatite et à la dissolution des premiers précipités a été interprétée par un modèle de croissance combiné avec un modèle de dissolution.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Cinétique; Précipitation; Phosphates de calcium; Nucléation hétérogène; Croissance cristalline

## 1. Introduction

La précipitation des phosphates de calcium a été intensivement étudiée sous différentes conditions opératoires. Le domaine biologique a suscité le plus d'intérêt de la part des chercheurs. La plupart des études cinétiques effectuées, ont été réalisées dans des solutions où une semence a été ajoutée au préalable plutôt qu'avec déroulement d'une précipitation spontanée.

Par contre, peu de travaux ont été effectués sur cette réaction lors de l'épuration des jus de canne dans l'industrie de fabrication du sucre. Dans ce contexte, nous pouvons citer les travaux de Jourani et al. [1] et Debén [2]. Dans ces

études, les auteurs se sont intéressés à l'aspect qualitatif de la précipitation des phosphates de calcium en milieux sucrés.

La précipitation des phosphates de calcium joue un rôle important dans la clarification des jus bruts de canne. Cette importance est due à la capacité des précipités de phosphates de calcium formés lors de l'opération d'épuration, d'adsorber des impuretés présentes dans le jus brut et notamment les matières colorantes diminuant ainsi la coloration dans le jus. Ces phosphates de calcium aident également, dans l'agglomération du floculat formé lors de l'épuration, augmentant ainsi la vitesse de décantation [3].

L'épuration des jus de canne est effectuée dans un intervalle de pH de 6.4–8.5 [3]. Dans cette zone de pH, les phases susceptibles d'être formées sont le phosphate dicalcique dihydrate CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (DCPD), le phosphate tricalcique Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (TCP), le phosphate octocalcique

\* Corresponding author. Tel.: +212-37-770598; fax: +212-37-687167.  
E-mail address: tijani@emi.ac.ma (T. Bounahmidi).

### Nomenclature

ACP	phosphate de calcium amorphe
DCPD	phosphate dicalcique dihydrate
$f(\theta)$	facteur de nucléation hétérogène
$F(m/m'_0)$ , $F'(m'/m'_0)$	expriment la variation des surfaces spécifiques du solide qui cristallise et de celui qui se dissout
$g$	ordre de croissance dans le modèle de Nielsen
$\Delta G^*$	enthalpie libre de nucléation
HAP	hydroxyapatite
$I$	force ionique de la solution
IP et $IP_{eq}$	produits ioniques à l'instant $t$ et à l'équilibre
$J$	vitesse de nucléation hétérogène
$J_t$ et $J_0$	vitesse de nucléation hétérogène à l'instant $t$ et à l'instant 1 mn
$k$	constante de Boltzman
$k_d, k'_d$	constantes cinétiques de dissolution
$k_g, k'_g$	constantes cinétiques de croissance
$K'_d$ et $K'_g$	constantes dans le modèle de Nielsen
$m$ et $m'$	masse à l'instant $t$ du solide qui cristallise et de celui qui se dissout
$m'_0$	masse initiale du solide dissous
$n$	ordre cinétique de croissance
$n'$	ordre cinétique de dissolution
OCP	phosphate octocalcique
$p$	$F(m/m'_0) = (m/m'_0)^p$
$q$	$F'(m'/m'_0) = (m'/m'_0)^q$
$s, s_0$	surface spécifique du solide cristallisant à l'instant $t$ et à l'instant initial
$s', s'_0$	surface spécifique du solide dissous à l'instant $t$ et à l'instant initial
$S$	rapport de sursaturation $(IP/IP_{eq})^{1/\nu}$
$t$	temps
$t_{ind}$	période d'induction
$T$	température absolue
TCP	phosphate tricalcique
$v$	volume moléculaire du solide
$z$	charge de l'ion considéré
<i>Symboles grecques</i>	
$\alpha, \alpha'$	taux de conversion du solide qui cristallise et de celui qui se dissout
$\beta$	facteur géométrique ( $=16\pi/3$ pour une particule sphérique)
$\gamma^s$	énergie de surface ( $J/m^2$ )
$\gamma_z$	coefficient d'activité de l'ion de charge $z$
$\nu$	nombre d'ions constituant le cristal
$\Omega_{het}$	facteur préexponentiel

$Ca_4H(PO_4)_3$  (OCP) et l'hydroxyapatite  $Ca_5(PO_4)_3OH$  (HAP), respectivement dans l'ordre de solubilité décroissante [4]. Dans l'intervalle de pH légèrement acide, neutre et basique, le produit final est l'HAP qui est la phase la plus stable thermodynamiquement [5]. Toutefois, lors de la précipitation spontanée des phosphates de calcium, l'HAP ne précipite pas comme première phase [6,7]. En effet, la précipitation se fait en deux étapes distinctes. Pendant la première étape, une phase de phosphate de calcium amorphe précipite pour se transformer, ensuite, en HAP [8,9]. Jourani [9] et Chafai et al. [10] trouvent dans leurs conditions opératoires, en présence de saccharose, que le DCPD précipite en même temps que le phosphate de calcium amorphe lors de la première étape de la précipitation.

La détermination du comportement de l'opération d'épuration des jus bruts de canne dans l'industrie sucrière, dépend principalement de la cinétique de précipitation des phosphates de calcium. En effet, la connaissance de cette cinétique est nécessaire au calcul, à l'analyse des performances et à la conduite des appareils mis en jeu lors de cette opération.

Ce travail est une suite à une série de travaux réalisés dans notre laboratoire sur la cinétique de cette précipitation, il consiste à modéliser la cinétique de précipitation spontanée des phosphates de calcium, lors de la deuxième étape de la précipitation, dans les conditions opératoires d'épuration des jus de canne, en utilisant des solutions sucrées synthétiques (saccharose-eau-acide phosphorique).

## 2. Matériel et méthodes

Le mode opératoire relatif aux essais cinétiques utilisés dans ce travail est présenté en détail dans une publication antérieure [1]. Ces essais ont été effectués suivant un plan d'expériences orthogonal de Box-Wilson de premier ordre.

Les variables testées lors de ce travail sont: la température, le pH, le rapport molaire calcium/phosphore (Ca/P) initial en solution et la concentration initiale en  $P_2O_5$ .

Ces variables ont été considérées, respectivement, dans les intervalles suivants: [20,50 °C]; [6,9]; [1,2]; [300,400 mg/l].

Ces intervalles de variation ont été choisis de manière à contenir les valeurs les plus usuellement utilisées dans l'épuration industrielle des jus de canne.

Les essais ont été effectués dans un bêcher de 1000 ml plongé dans un bain thermostatique. La solution est agitée à l'aide d'un agitateur mécanique à hélice à une vitesse d'agitation constante (2000 tours/min) pour toutes les expériences. Il faut noter que des essais préliminaires ont été effectués à différentes vitesses d'agitation. La vitesse de précipitation ne change pas à une vitesse d'agitation comprise entre 500 et 2500 tours/min.

La précipitation a été réalisée en faisant réagir du lait de chaux sur de l'acide phosphorique présent dans une solution de 120 g/l de saccharose. Ceci correspond à la concentration moyenne en saccharose présent dans un jus de canne brut.

Le pH de travail a été fixé à la valeur désirée par ajout d'une solution de NaOH ou de HCl, rapidement après introduction du lait de chaux. Pour certains essais, une fois la quantité de NaOH ou de HCl connue, nous avons commencé par ajouter cette dernière avant l'ajout du lait de chaux. Nous nous sommes assurés que le pH initial reste le même.

Une électrode de verre a été introduite dans la solution jusqu'à la fin de l'essai afin de suivre l'évolution du pH en fonction du temps pendant le déroulement de la précipitation. Le pH-mètre est étalonné, avant chaque essai, à l'aide de deux solutions étalon.

Pour suivre l'évolution des concentrations en Ca total et en P total, des prélèvements de 15 ml environ sont effectués au cours du temps et sont filtrés immédiatement sous vide.

Enfin, le filtrat obtenu est dosé en calcium total par complexométrie et en phosphore total par colorimétrie.

Les précipités formés sont lavés à l'éthanol et caractérisés par absorption infrarouge et par diffraction des rayons X.

### 3. Résultats et discussion

Avant de présenter les résultats de l'exploitation des données expérimentales dans le but de la modélisation cinétique, nous avons jugé utile de reporter les principales conclusions, déjà publiées, dégagées de l'analyse qualitative de ces mêmes données expérimentales.

#### 3.1. Analyse qualitative des résultats

La Fig. 1 représente les allures cinétiques typiques obtenues lors de la précipitation des phosphates de calcium dans un jus synthétique décrit plus haut [1]. Sur cette figure sont représentées les variations du pH et des concentrations en CaO et en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en fonction du temps.

La première étape de la précipitation, mise en évidence par la chute des concentrations en CaO et en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par rapport aux concentrations initiales, est très rapide. La caracté-

risation du solide formé par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge montre que cette étape correspond à la formation d'un phosphate de calcium amorphe (ACP) simultanément avec le DCPD.

La deuxième étape (qui succède à la première) correspond à la transformation des premières phases formées en HAP. Cette deuxième étape comprend trois périodes: une période d'induction, une période de prolifération et une période de décélération (Fig. 1).

La période d'induction correspond au temps nécessaire à la formation de nucléi stables d'apatite. Lorsque ces nucléi ont atteint une dimension critique, la prolifération est alors déclenchée. Pendant cette période la vitesse devient très grande.

Les résultats obtenus ont permis de dégager un schéma réactionnel décrivant les faits expérimentaux observés. Ce schéma est décrit par les étapes suivantes:

1. Précipitation de l'ACP et du DCPD à partir des ions calcium et des ions phosphates présents en solution. Cette étape est très rapide et atteint vite l'équilibre.
2. Précipitation de l'HAP.
3. Dissolution des premiers précipités formés pour maintenir l'étape 1 à l'équilibre rompu par le déroulement de la deuxième étape.

Les étapes 2 et 3 se déroulent simultanément.

L'influence du pH a été également étudiée. Les auteurs trouvent qu'à la valeur de pH de 6.75 (Fig. 1), les concentrations en calcium et en phosphate en fonction du temps, montrent une diminution lente et continue pendant la période d'induction qui succède à la première étape de la précipitation. Après cette période, ces concentrations connaissent une chute brutale parallèle à celle du pH.

Par contre, à la valeur de pH de 8.25 (Fig. 2), après la première étape de la précipitation les concentrations en calcium et en phosphate en fonction du temps restent pratiquement constantes. Cependant, le pH diminue lentement après la période d'induction.

Cette constatation a été interprétée par le fait qu'à cette valeur de pH, la vitesse de prolifération est lente et devient

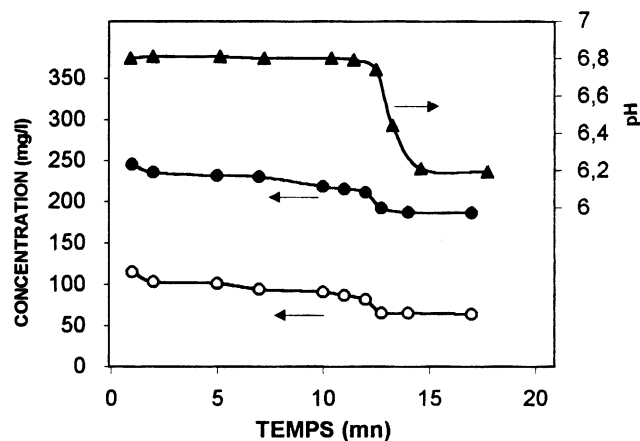


Fig. 1. Evolution du pH (▲) et des concentrations en CaO (●) et en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (○) en fonction du temps à la valeur de pH de 6.75 dans les conditions de l'essai 4.

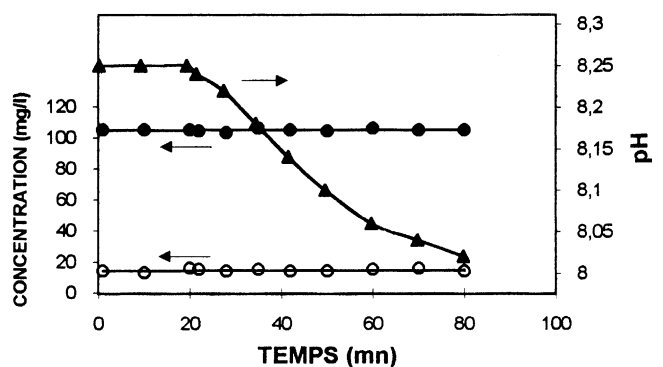


Fig. 2. Evolution du pH (▲) et des concentrations en CaO (●) et en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (○) en fonction du temps à la valeur de pH de 8.25 dans les conditions de l'essai 7.

Tableau 1  
Réactions considérées dans le calcul des espèces ioniques en solution

Réaction	Constante à 25 °C (mol/l)	Référence
$\text{H}_3\text{PO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$7.11 \times 10^{-3}$	[11]
$\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$6.34 \times 10^{-8}$	[12]
$\text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+$	$4.73 \times 10^{-13}$	[13]
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CaHPO}_4^0$	398	dans [14]
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	27.54	dans [14]
$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \leftrightarrow \text{CaPO}_4^-$	$2.95 \times 10^6$	dans [14]
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{CaOH}^+$	16.98	dans [14]

compensée par la vitesse de dissolution des premiers précipités formés lors de la première étape de la précipitation. Ainsi, les ions mis en solution par cette dissolution sont consommés par la formation de l'HAP.

### 3.2. Calcul des espèces en solution

Les concentrations des espèces ioniques présentes en solution à chaque instant ont été calculées à partir des essais cinétiques présentés ci-dessus. Ces calculs ont été effectués en considérant les équations de bilan de matière, d'électroneutralité et les réactions de dissociation et de complexation en utilisant les constantes de dissociation et les constantes de stabilité des complexes formés publiées dans la littérature (Tableau 1). La résolution des équations obtenues a été menée à l'aide de l'algorithme de Newton–Raphson en développant un programme de calcul approprié. Les coefficients d'activité ont été calculés en utilisant l'équation de Debye–Hückel modifiée par Davis:

$$-\log \gamma_z = Az^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} - 0.3I \right)$$

Avec  $\gamma_z$  coefficient d'activité de l'ion de charge  $z$ ,  $A$  constante ( $=0.51$  à  $27.5$  °C),  $z$  charge de l'ion considéré,  $I$  force ionique de la solution.

Les coefficients d'activité des espèces moléculaires ont été supposés égaux à 1. Cette approximation est acceptable dans des solutions suffisamment diluées pour lesquelles la force ionique est inférieure à  $0.02$  mol/l [15].

### 3.3. Modélisation cinétique

#### 3.3.1. Nucléation

Après la formation des premiers précipités, une période d'induction est observée pendant laquelle les premiers nucléi de l'apatite sont formés sur la surface des premiers précipités [1]. La formation de l'apatite sur la surface des premiers précipités formés met en jeu une étape de nucléation suivie d'une étape de croissance des nucléi d'apatite formés.

La vitesse de nucléation hétérogène peut être décrite par [16]:

$$J = \Omega_{\text{het}} \exp \left( -\frac{f(\theta)\Delta G^*}{kT} \right) \quad (1)$$

avec

$$\Delta G^* = \frac{\beta\gamma^s v^2}{v^2 k^2 T^2 \ln^2 S} \quad (2)$$

où  $J$  vitesse de nucléation hétérogène,  $\Omega_{\text{het}}$  facteur préexponentiel,  $f(\theta)$  facteur de nucléation hétérogène,  $\Delta G^*$  enthalpie libre de nucléation,  $k$  constante de Boltzman,  $T$  température absolue,  $\beta$  facteur géométrique ( $=16\pi/3$  pour une particule sphérique),  $\gamma^s$  énergie de surface,  $v$  volume moléculaire du solide,  $\nu$  nombre d'ions constituant le cristal,  $S$  rapport de sursaturation  $(\text{IP}/\text{IP}_{\text{eq}})^{1/\nu}$ ,  $\text{IP}$  et  $\text{IP}_{\text{eq}}$  produits ioniques à l'instant  $t$  et à l'équilibre.

L'équation (1) peut être écrite sous la forme:

$$J = \Omega_{\text{het}} \exp \left( -\frac{f(\theta)\beta\gamma^s v^2}{v^2 k^3 T^3 (\ln S)^2} \right) \quad (3)$$

ou sous la forme:

$$J = \Omega_{\text{het}} \exp \left\{ -f(\theta)C \left[ \ln \left( \frac{\text{IP}}{\text{IP}_{\text{eq}}} \right)^{1/9} \right]^{-2} \right\} \quad (4)$$

avec  $C = \beta\gamma^s v^2 / v^2 k^3 T^3$ .

En considérant l'équilibre de la première étape atteint après 1 mn, la vitesse de nucléation relative par rapport au temps  $t = 1$  mn est:

$$\frac{J_t}{J_0} = \left[ \Omega_{\text{het}} \exp \left\{ -f(\theta)C \ln^{-2} \left( \frac{\text{IP}}{\text{IP}_{\text{eq}}} \right)_{t=t}^{1/9} \right\} \right] \times \left[ \Omega_{\text{het}} \exp \left\{ -f(\theta)C \ln^{-2} \left( \frac{\text{IP}_{\text{eq}}}{\text{IP}} \right)_{t=1}^{1/9} \right\} \right]^{-1} \quad (5)$$

$$\frac{J_t}{J_0} = \exp \left[ -f(\theta)C \left\{ \ln^{-2} \left( \frac{\text{IP}}{\text{IP}_{\text{eq}}} \right)_{t=t}^{1/9} - \ln^{-2} \left( \frac{\text{IP}}{\text{IP}_{\text{eq}}} \right)_{t=1}^{1/9} \right\} \right] \quad (6)$$

Avec  $J_t$  et  $J_0$  les vitesses de nucléation, respectivement, à l'instant  $t$  et à l'instant  $t = 1$  mn.

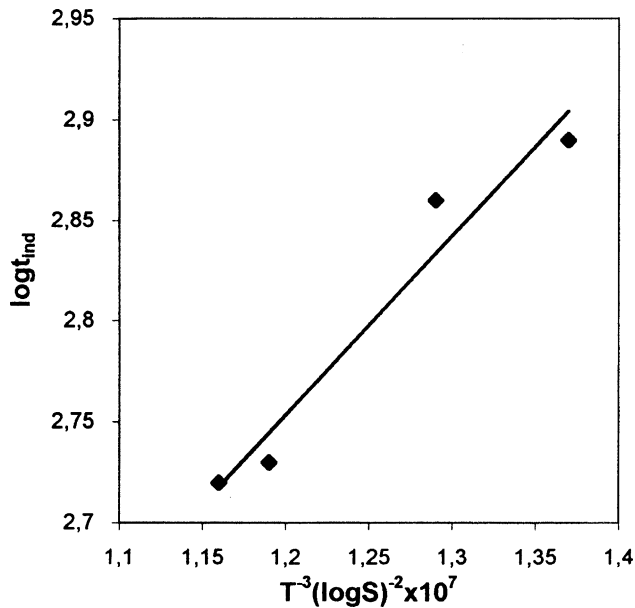
Dans cette équation le facteur  $f(\theta)C$  est une inconnue. Celle-ci peut être déterminée en utilisant la relation entre la période d'induction  $t_{\text{ind}}$  et la sursaturation [17].

$$\log t_{\text{ind}} = \frac{B}{T^3 (\log S)^2} - A \quad (7)$$

avec  $A = \log \Omega_{\text{het}}$  et  $B = \beta\gamma^s v^2 f(\theta) / v^2 (2.3k)^3$ .

La relation (7) a été vérifiée expérimentalement dans la nucléation de différentes substances. Frèche et Heughebaert [14], ont utilisé cette relation dans le cas de la nucléation du phosphate octocalcique sur la surface du phosphate dicalcique anhydre.

En traçant  $\log t_{\text{ind}}$  en fonction de  $T^{-3}(\log S)^{-2}$  (Fig. 3), pour les essais réalisés selon les conditions opératoires mentionnées dans le Tableau 2, une droite peut être tracée avec un coefficient de corrélation de 0.96.

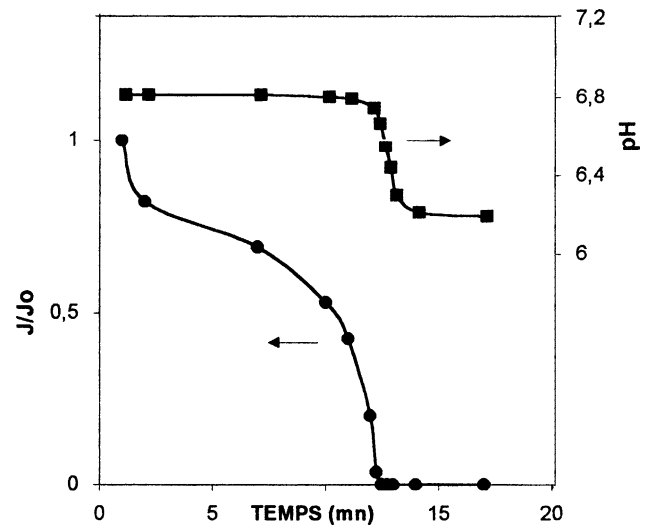
Fig. 3.  $\log t_{\text{ind}}$  en fonction de  $1/T^3 (\log S)^2$ .

La pente de la droite est  $B = 9.37 \times 10^6$ , ayant  $f(\theta)C = B(2.3/T)^3$ , le terme  $f(\theta)C$  a été trouvé égal à 4.21 dans l'équation de vitesse de nucléation relative, avec  $T = 300.5 \text{ K}$ .

Sur la Fig. 4 est tracée en fonction du temps, l'évolution du pH et de la vitesse de nucléation relative. Comme le montre cette figure, la nucléation est pratiquement complète durant la période d'induction. Ce résultat laisse conclure que pendant la période de prolifération, nous pouvons considérer qu'il s'agit, uniquement, de la croissance cristalline de l'apatite.

A partir de la valeur de  $f(\theta)C$ , trouvée précédemment le terme  $f(\theta)$  peut être calculé.  $C = \beta \gamma^s v^2 / \nu^2 k^3 T^3$ , en prenant  $\nu = 263 \times 10^{-30} \text{ m}^3$  [18],  $\gamma^s = 0.2 \text{ J/m}^2$  [18],  $T = 300.5 \text{ K}$ ,  $k = 1.38 \times 10^{-23}$ ,  $\nu = 9$ ,  $\beta = 16\pi/3$ , nous trouvons  $f(\theta) = 0.0026$ . Cette valeur est égale à celle trouvée par Barone et Nancollas [19] dans leur étude de la nucléation du phosphate dicalcique sur des cristaux d'hydroxyapatite.

Il faut noter, aussi, que notre estimation de  $f(\theta)$  dépend des valeurs prises pour le volume moléculaire  $\nu$  de l'hydroxyapatite et de l'énergie interfaciale  $\gamma^s$ , qui peuvent

Fig. 4. Evolution du pH (■) et de la vitesse de nucléation relative  $J_t/J_0$  (●) en fonction du temps (essai 4).

être différentes dans la littérature scientifique. Néanmoins, cette valeur est plausible car elle reflète la grande affinité entre les différentes phases de phosphate de calcium qui est vérifiée dans tous les travaux effectués sur cette précipitation.

### 3.3.2. Croissance cristalline

**3.3.2.1. Mécanisme de croissance.** La précipitation étudiée, lors de son étape de transformation des premiers précipités en HAP, étant interprétée par les étapes 2 et 3 du mécanisme décrit au paragraphe 3.1, le phénomène de croissance cristalline de l'HAP est accompagné de la dissolution des premiers précipités. L'effet combiné de ces deux processus se reflète sur l'évolution des concentrations en CaO et en  $\text{P}_2\text{O}_5$  lors de la période de prolifération.

Dans le but de caractériser le mécanisme régissant la croissance de l'HAP à l'aide de l'analyse chronomale de Nielsen [16], les essais relatifs à la valeur de pH de 6.75 ont été employés. En effet, la Fig. 1 permet de constater qu'une chute prononcée des concentrations en CaO et en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , est observée impliquant une prédominance de la vitesse de croissance sur celle de la dissolution.

Tableau 2

Conditions opératoires et ajustements de la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  en fonction du temps

Essai no.	$T$ (°C)	pH	Ca/P	$[\text{P}_2\text{O}_5]$ (mg/l)	Ajustement	Erreur relative moyenne de l'ajustement (%)
1	27.5	6.75	1.25	325	$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0109t^{-0.7402}$	0.48
2	27.5	6.75	1.25	375	$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0846t^{-1.623}$	1
3	27.5	6.75	1.75	325	$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0156t^{-0.5417}$	0.84
4	27.5	6.75	1.75	375	$[\text{Ca}^{2+}] = 0.0615t^{-1.1404}$	0.59
5	27.5	8.25	1.25	325	$[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-4}t^{0.0454}$	1.2
6	27.5	8.25	1.25	375	$[\text{Ca}^{2+}] = 4.3887 \times 10^{-4}t^{0.0575}$	0.10
7	27.5	8.25	1.75	375	$[\text{Ca}^{2+}] = 18 \times 10^{-4}t^{0.0044}$	0.10

Dans ces conditions, et en première approximation, seule la vitesse de croissance peut être prise en considération. D'où la possibilité de l'application de l'analyse chronomale de Nielsen.

Selon cette analyse et dans le cas où la croissance est contrôlée par la diffusion, le taux de conversion  $\alpha$  varie en fonction du temps selon la relation:

$$I_D = \int_0^\alpha \alpha^{-1/3} (1-\alpha)^{-1} d\alpha = K'_d t \quad (8)$$

pour une croissance contrôlée par un mécanisme polynucléaire de surface:

$$I_g = \int_0^\alpha \alpha^{-2/3} (1-\alpha)^{-g} d\alpha = K'_g t \quad (9)$$

où  $g$  est l'ordre de la réaction et  $K'_g$  et  $K'_d$  sont des constantes.

Le taux de conversion a été déterminé par

$$\alpha = \frac{C_0 - C(t)}{C_0 - C_{eq}} \quad (10)$$

où  $C_0$ ,  $C(t)$  et  $C_{eq}$  sont, respectivement, les concentrations initiale, à l'instant  $t$  et à l'équilibre de la substance cristallisante (HAP).

La Fig. 5 donne la représentation graphique de  $I_D$  et de  $I_g$  en fonction du temps pour différentes valeurs de  $g$ . On constate que la courbe relative à  $I_1$  est une droite. Ce qui permet de conclure que la croissance est contrôlée par un mécanisme polynucléaire de surface [16]. Le même mécanisme a été observé par Nancollas et Koutsoukos [20] pour la croissance de l'HAP sur une semence d'HAP et par Lundager Madsen [21] dans le cas de la nucléation de l'OCP sur la surface de cristaux de DCPD.

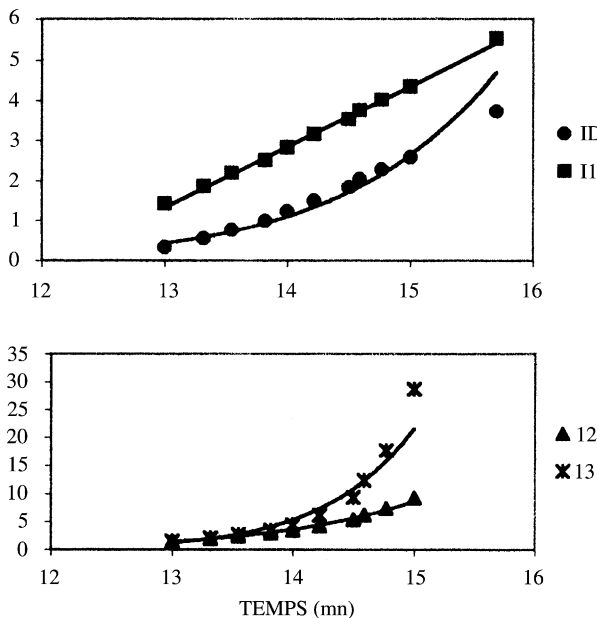


Fig. 5.  $I_D$ ,  $I_1$ ,  $I_2$  et  $I_3$  en fonction du temps à la valeur de pH de 6.75 pour la croissance de l'HAP (essai 3;  $I_4$  non représenté pour la clarté de la figure).

3.3.2.2. *Modèle cinétique.* La vitesse de cristallisation de plusieurs sels faiblement solubles ( $A_\alpha B_\beta$ ) peut être exprimée par une équation de la forme [22]:

$$\frac{d[A_\alpha B_\beta]}{dt} = k_g s \{ [A]^\alpha [B]^\beta \}^{1/\gamma} - [A]_{eq}^\alpha [B]_{eq}^\beta \}^{1/\gamma} \quad (11)$$

$k_g$  est la constante cinétique de croissance,  $s$  la surface spécifique de l'espèce cristallisante et  $n$  l'ordre de la réaction; les entités entre crochets sont les concentrations des ions.

Dans notre cas, en plus de la croissance de l'hydroxyapatite nous avons la dissolution du premier précipité formé lors de la première étape. Nous allons combiner avec ce modèle une équation de dissolution de la forme:

$$\frac{dCa^{2+}}{dt} = k_d s' (Ca_{eq}^{2+} - Ca^{2+})^{n'}$$

avec  $k_d$  constante cinétique de dissolution,  $s'$  surface spécifique de l'ACP et  $n'$  ordre de la dissolution.

Pour obtenir le modèle global suivant:

$$\begin{aligned} \frac{dCa^{2+}}{dt} = & -k_g s \{ ([Ca^{2+}]^5 [PO_4^{3-}]^3 [OH])^{1/9} \\ & - ([Ca^{2+}]_{eq}^5 [PO_4^{3-}]_{eq}^3 [OH]_{eq})^{1/9} \}^n \\ & + k_d s' (Ca_{eq}^{2+} - Ca^{2+})^{n'} \end{aligned} \quad (12)$$

$s$  et  $s'$  peuvent être exprimées par les relations:  $s = F(m/m'_0)s_0$  et  $s' = F'(m'/m'_0)s'_0$  où  $F(m/m'_0)$  et  $F'(m'/m'_0)$  représentent, respectivement, la variation de la surface spécifique du solide qui cristallise et de celui qui se dissout;  $m$  et  $m'$  sont la masse à l'instant  $t$  du solide qui cristallise et de celui qui se dissout;  $m'_0$  est la masse initiale du solide dissous;  $s_0$  et  $s'_0$  sont les surfaces spécifiques initiales des solides cristallisant et dissous.

$F(m/m'_0)$  et  $F'(m'/m'_0)$  peuvent être exprimées, respectivement, par  $(m/m'_0)^p$  et  $(m'/m'_0)^q$ . En exprimant la conversion par rapport à la cristallisation ( $\alpha$ ) et par rapport à la dissolution ( $\alpha'$ ) par  $\alpha = m/m'_0$  et  $\alpha' = 1 - m'/m'_0$  et en supposant  $m + m' = m'_0$ , on a  $\alpha = \alpha'$ ;  $\alpha$  étant exprimé par l'équation (10).

En remplaçant dans l'équation (12), celle-ci devient:

$$\begin{aligned} \frac{dCa^{2+}}{dt} = & -k'_g \alpha^p \{ ([Ca^{2+}]^5 [PO_4^{3-}]^3 [OH])^{1/9} \\ & - ([Ca^{2+}]_{eq}^5 [PO_4^{3-}]_{eq}^3 [OH]_{eq})^{1/9} \}^n \\ & + k'_d (1 - \alpha)^q (Ca_{eq}^{2+} - Ca^{2+})^{n'} \end{aligned} \quad (13)$$

Les vitesses ont été calculées en ajustant la concentration en  $Ca^{2+}$  en fonction du temps et en dérivant cette expression par rapport au temps. Les ajustements correspondants sont donnés dans le Tableau 2. L'estimation des constantes cinétiques, a été effectuée par ajustement à l'aide des données expérimentales.

Les résultats, regroupés dans le Tableau 3, montrent qu'un bon ajustement est obtenu pour les valeurs de  $n$  et  $n'$  égales, respectivement, à 1.16 et 1 pour l'ensemble des essais. Les valeurs de  $p$  et  $q$  sont, respectivement, de 1.9 et 1.6.

Tableau 3  
Paramètres cinétiques relatifs à l'équation (13)

Essai no.	$n$	$n'$	$k'_g$	$k'_d$	Erreur relative moyenne sur la vitesse (%)
1	1.16	1	998.42 ± 0.9	0.372 ± 0.2	0.3
2	1.16	1	990.21 ± 2	0.369 ± 2	2
3	1.16	1	985.37 ± 4	0.378 ± 2	2
4	1.16	1	991.38 ± 2	0.363 ± 1	0.7
5	1.16	1	1.383 ± 4	0.0391 ± 3	1.1
6	1.16	1	1.383 ± 2	0.0362 ± 3	1.2
7	1.16	1	1.377 ± 4	0.0388 ± 3	1.5

Il est intéressant de noter que, dans leur étude de la croissance et de la dissolution du DCPD, Christoffersen et Christoffersen [22] ont décrit la cinétique par l'équation  $J = k_J m_0 (m/m_0)^q g(C)$ , où  $J$  représente la vitesse de croissance ou de dissolution,  $k_J$  est une constante cinétique,  $m$  et  $m_0$  sont, respectivement, la masse du cristal à l'instant  $t$  et à l'instant initial, le terme  $(m/m_0)^q$  exprime la variation de la surface spécifique du cristal et  $g(C)$  est un terme qui exprime l'influence de la composition de la solution sur la vitesse. Dans cette équation, la valeur de  $q$  a été trouvée égale à 0.6 pour la croissance et la dissolution. Dans certains cas, de plus grandes valeurs de  $q$  ont été reportées ( $q = 1.3$ ). Selon Budz et Nancollas [23], les grandes valeurs de  $q$  suggèrent la participation de facteurs autres qu'une simple croissance ou dissolution isotropique tridimensionnelle.

La Fig. 6 montre la concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées en utilisant l'équation (13).

D'un autre côté, nous constatons que les constantes cinétiques de croissance cristalline et de dissolution restent les mêmes aux erreurs expérimentales près, sous différentes concentrations initiales en CaO et en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Cependant, ces constantes cinétiques dépendent du pH. Hohl et al. [24], étudiant la cinétique de croissance de l'HAP sur une semence d'HAP trouvent pour le même modèle cinétique de croissance que celui utilisé dans ce travail, que la constante cinétique de croissance change en fonction du pH dans les intervalles 5–6.5 et 7–8.5.

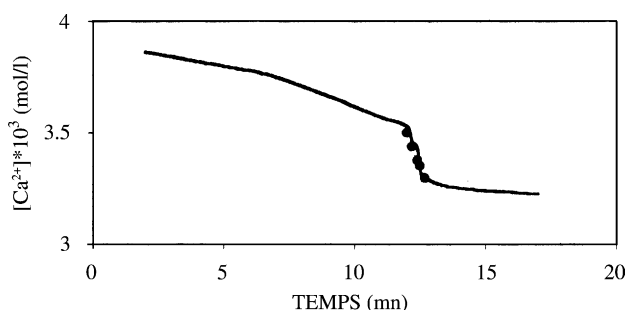


Fig. 6. Comparaison entre les valeurs expérimentales (—) et les valeurs calculées (●) par l'équation (13) à la valeur de pH de 6.75 dans les conditions de l'essai 4.

De même pour la dissolution, plusieurs auteurs s'accordent pour dire que la vitesse de dissolution dépend du pH [25].

À la valeur de pH de 6.75, la vitesse de croissance cristalline de l'HAP est 6 fois plus grande que celle de la dissolution. Ceci peut justifier l'hypothèse faite, plus haut, lors de l'utilisation du modèle de Nielsen. Cependant, à la valeur de pH de 8.25, la vitesse de croissance cristalline de l'HAP ne dépasse pas 1.5 fois celle de la dissolution. Ce résultat peut expliquer le fait qu'on n'observe pas d'évolution des concentrations en CaO et en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pendant la période de prolifération à la valeur de pH de 8.25. Ceci est en accord avec l'explication du mécanisme réactionnel proposé par Jourani et al. [1].

#### 4. Conclusion

À travers cet article, nous avons confirmé, en modélisant la cinétique de la précipitation des phosphates de calcium en solution sucrée, le mécanisme que nous avons proposé antérieurement [1] à l'aide d'une analyse qualitative des résultats expérimentaux. En effet, lors de la précipitation spontanée des phosphates de calcium en présence de saccharose, la nucléation de l'HAP est pratiquement complète pendant la période d'induction qui succède à la première étape de la précipitation.

La période de prolifération est bien décrite par un modèle cinétique de croissance cristalline combiné avec un modèle de dissolution des précipités formés lors de la première étape de la précipitation.

#### References

- [1] A. Jourani, T. Bounahmidi, C. Laguérie, *Int. Sugar J.* 97 (1995) 586.
- [2] J.G. Debén, *Int. Sugar J.* 78 (1976) 35.
- [3] G.P. Mead, J.C.P. Chen, *Cane Sugar Handbook*, Wiley, New York, 1985.
- [4] G.H. Nancollas, Z. Amjad, P. Koutsoukos, *ACS Symp. Ser.* 93 (1979) 475.
- [5] W.G.M. Van den Hoek, T.P. Feenstra, P.L. de Bruyn, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 3312.
- [6] F. Abbona, M. Franchini-Angela, *J. Cryst. Growth* 104 (1990) 661.
- [7] A. Jourani, T. Bounahmidi, *Actes de la Première Conférence de Génie des Procédés, Marrakech, Mai 1994*, p. 339.
- [8] L. Boskey, A.S. Posner, *J. Phys. Chem.* 77 (1973) 2313.
- [9] A. Jourani, Thèse de Doctorat de 3ème Cycle, Faculté des Sciences, Rabat, 1991.
- [10] A. Chafai, A. Jourani, T. Bounahmidi, *Actes de la Première Conférence de Génie des Procédés, Marrakech, Mai 1994*, p. 553.
- [11] R.G. Bates, *J. Res. Nat. Bur. Std.* 45 (1951) 127.
- [12] R.G. Bates, S.F. Acree, *J. Res. Nat. Bur. Std.* 30 (1943) 129.
- [13] N. Bjerrum, A. Unmack, *Kgl. danske videnskab selskab, Mat. Fys. Medd.* 9 (1929) 98.
- [14] M. Frèche, J.C. Heughebaert, *J. Cryst. Growth* 94 (1989) 947.
- [15] V. Nallet, Ph.D. Thesis, Université Claude Bernard, Lyon 1, 1997.
- [16] O. Söhnel, J. Garside, *Precipitation: Basic Principles and Industrial Application*, Butterworths/Heinemann, Oxford, 1992.
- [17] O. Söhnel, J.W. Mullin, *J. Colloid Interf. Sci.* 123 (1977) 43.

- [18] R. Boistelle, I. Lopez-Valero, *J. Cryst. Growth* 102 (1990) 609.
- [19] J.P. Barone, G.H. Nancollas, *J. Colloid Interf. Sci.* 62 (1977) 421.
- [20] G.H. Nancollas, P.G. Koutsoukos, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 3 (1980) 77.
- [21] H.E. Lundager Madsen, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 1677.
- [22] M.R. Christoffersen, J. Christoffersen, *J. Cryst. Growth* 87 (1988) 51.
- [23] J.A. Budz, G.H. Nancollas, *J. Cryst. Growth* 91 (1988) 490.
- [24] H. Hohl, P.G. Koutsoukos, G.H. Nancollas, *J. Cryst. Growth* 57 (1982) 325.
- [25] J. Zhang, A. Ebrahimpour, G.H. Nancollas, *J. Colloid Interf. Sci.* 152 (1992) 132.