



ELSEVIER

Thermochimica Acta 249 (1995) 121–126

thermochimica
acta

Mecanisme de dissolution du phosphate tricalcique β et de l'hydroxyapatite dans l'acide phosphorique

S. Elasri ^a, A. Ben Cherifa ^b, A. Bouhaouss ^a, M. Ferhat ^a, M. Jemal ^{b,*}

^a *Faculté des Sciences, Département de Chimie, B.P. 1034, Rabat, Maroc*

^b *Faculté des Sciences, Département de Chimie, Campus Universitaire, 1060 Tunis, Tunisie*

Reçu le 9 février 1994; accepté le 22 juillet 1994

Résumé

Les enthalpies de dissolution du phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ β (β -TCP) et de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAp) dans des solutions aqueuses d'acide phosphorique ont été mesurées à l'aide d'un calorimètre isopéribolique, ces valeurs sont: $-125,5 \pm 2,1$; $-122,0 \pm 0,5$; $-116,4 \pm 0,5$ kJ mol⁻¹ pour le β -TCP et $-354,6 \pm 0,5$; $-342,1 \pm 0,5$; $-337,8 \pm 1,4$ kJ mol⁻¹ pour la HAp dans les solutions (H_3PO_4 ; 13,55 H_2O), (H_3PO_4 ; 6,90 H_2O), (H_3PO_4 ; 4,09 H_2O) respectivement. La combinaison de ces résultats avec les enthalpies de dissolution du phosphate monocalcique monohydraté et de dilution de H_2O dans les mêmes solvants, a permis de proposer un mécanisme de dissolution de ces phosphates dans l'acide phosphorique.

Dissolution mechanism of β -tricalcium phosphate and hydroxyapatite in phosphoric acid solutions

Abstract

The heats of solution of β -tricalcium phosphate $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (β -TCP) and hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAp) in phosphoric acid solutions of different concentration, were measured using an isoperibolic calorimeter. These values are -125.5 ± 2.1 , -122.0 ± 0.5 , -116.4 ± 0.5 kJ mol⁻¹ for β -TCP and -354.6 ± 0.5 , -342.1 ± 0.5 , -337.8 ± 1.4 kJ mol⁻¹ for HAp in (H_3PO_4 ; 13.55 H_2O), (H_3PO_4 ; 6.90 H_2O) and (H_3PO_4 ; 4.09 H_2O) respectively. Combination of these results with the enthalpies of solution of monocalcium phosphate

* Correspondant.

monohydrate $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and H_2O in the same solvents allows us to propose a mechanism for the dissolution of these phosphates in phosphoric acid.

Keywords: Heat of dissolution; Hydroxyapatite; Mechanism; Phosphoric acid; Solution mechanism; Tricalcium phosphate

1. Introduction

La synthèse de l'acide phosphorique par voie humide consiste à effectuer l'attaque directe des phosphates naturels par les acides minéraux: l'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique. Mais l'attaque sulfurique est la plus répandue en raison de l'insolubilité du sulfate de calcium dans la solution obtenue; ce qui rend possible la récupération de l'acide phosphorique par filtration de la "bouillie". Toutefois, la formation du précipité à la surface des grains de phosphate empêche la diffusion de l'acide sulfurique et limite le "rendement de l'attaque"; c'est pourquoi on procède généralement par attaque par le mélange d'acide phosphorique recyclé et d'acide sulfurique. Ces deux acides sont introduits soit simultanément, soit successivement [1,2]. En fait, l'attaque par le mélange a lieu en deux étapes: la première consiste à dissoudre les produits phosphatés dans l'acide phosphorique et la deuxième est la réaction de l'acide sulfurique avec les produits formés. Elle conduit à la précipitation du sulfate de calcium. Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'aspect calorimétrique de la dissolution de deux produits phosphatés synthétiques (phosphate tricalcique β et hydroxyapatite) dans l'acide phosphorique à différentes concentrations.

2. Préparation des produits

2.1. Phosphate tricalcique β (βTCP)

La synthèse du phosphate tricalcique β est réalisée par voie sèche. Il s'agit de mélanger des quantités stœchiométriques de carbonate de calcium et de phosphate diammonique. Le mélange obtenu est calciné à 900°C pendant 5 jours et le produit final est identifié par spectroscopie IR et diffraction des rayons X.

2.2. Hydroxyapatite (HAp)

L'hydroxyapatite est préparée par la méthode de neutralisation [3], qui consiste à faire réagir une solution saturée de chaux sur une solution d'acide phosphorique. Plusieurs synthèses ont été effectuées en faisant varier la concentration de la solution acide et le rapport volumique des solutions réactives, mais les préparations qui ont conduit à une seule phase et un produit pur (HAp) sont celles pour lesquelles le rapport molaire Ca/P dans le mélange final est compris entre 10/3 et

25/3. Le précipité obtenu est calciné pendant 24 h à 900°C. Il est lavé puis analysé par spectroscopie IR, diffraction des rayons X et analyse chimique.

3. Dispositif expérimental

C'est un calorimètre isopéribolique. Il a été décrit précédemment [4,5] et a été testé par la réaction du "THAM" dans une solution de HCl à 0,1 mol par kg de solution. L'enthalpie mesurée pour cette réaction est de $(-29,6 \pm 0,2)$ kJ mol⁻¹; valeur en bon accord avec celles qui ont été trouvées par d'autres auteurs $(-29,744 \pm 0,008)$ [6] $(-29,773 \pm 0,008)$ [7] kJ mol⁻¹.

Le protocole expérimental est le même que celui qui est décrit dans les articles précédents [4,5]: dans un certain volume d'acide (350 cm³) on fait dissoudre successivement des quantités (*m*) variables (50 à 200 mg) du produit phosphaté (β -TCP ou HAp). La variation de l'enthalpie mesurée en fonction de *m* est traitée par la méthode des moindres carrés préconisée par Sands [8], qui consiste à affecter à chaque point un poids statistique inversement proportionnel au carré de l'erreur. Cette dernière est déterminée à partir des valeurs limites des étalonnages électriques effectués avant et après chaque opération de dissolution. La sensibilité de l'appareillage ne permet pas de déceler les variations d'enthalpie consécutives aux très faibles modifications de la composition du liquide; modifications provenant des additions successives du solide.

4. Resultats expérimentaux

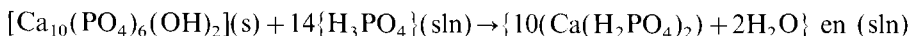
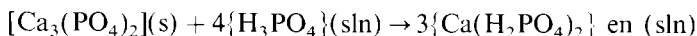
Les solutions d'acide phosphorique utilisées contiennent 20%, 30% et 40% en masse de P₂O₅. Elles sont respectivement notées (H₃PO₄; 13,55 H₂O), (H₃PO₄; 6,90 H₂O), (H₃PO₄; 4,09 H₂O). Les résultats des mesures sont rassemblés dans le Tableau 1.

Dans les conditions où nous avons travaillé (pH initial compris entre 0,4 et 1,1), la solution acide de départ contient presque exclusivement les entités H₃PO₄ et H₂PO₄⁻ [9]. De plus, la quantité de solide dissous est très faible par rapport à la quantité stœchiométrique, de ce fait le pH de la solution subit une très légère augmentation (0,2 au maximum); ce qui entraîne une variation négligeable de la

Tableau 1
Enthalpie de dissolution du (β -TCP et de HAp) dans l'acide phosphorique

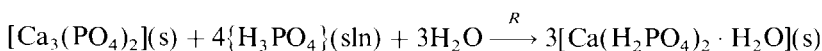
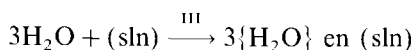
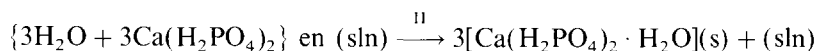
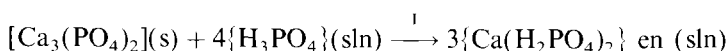
Solution	$\Delta_{\text{sol}}H$ (298 K)/(kJ mol ⁻¹)	
	β -TCP	HAp
H ₃ PO ₄ ; 13,55 H ₂ O	$-125,5 \pm 2,1$	$-354,5 \pm 1,4$
H ₃ PO ₄ ; 6,90 H ₂ O	$-122,0 \pm 0,5$	$-342,1 \pm 0,5$
H ₃ PO ₄ ; 4,09 H ₂ O	$-116,4 \pm 0,5$	$-337,8 \pm 1,4$

concentration en ions H_2PO_4^- . Nous pouvons donc proposer les schémas réactionnels suivants:



Pour confirmer ce mécanisme, nous avons recherché aussi bien pour le β -TCP que pour la HAp une succession de réactions dont la résultante R représente la réaction qui conduit au phosphate monocalcique hydraté à partir de l'acide phosphorique, de l'eau et du composé phosphaté (β -TCP ou HAp). L'enthalpie de cette réaction a été calculée à partir des mesures expérimentales, puis comparée à celle qui est calculée à partir des enthalpies de formation des réactifs et des produits; ces dernières étant tirées de la littérature.

4.1. β -TCP



On peut remarquer que cette succession de réactions fait intervenir des étapes supplémentaires; il s'agit de la dissolution du phosphate monocalcique monohydraté (le phosphate monocalcique monohydraté est un produit "Merck" dont la pureté est supérieure à 98%) et de la dilution de l'eau dans les solutions d'acide utilisées. Les enthalpies de ces réactions ont été mesurées de la même façon que pour le β -TCP et la HAp et les résultats de mesure figurent dans le Tableau 2.

$\Delta_r H^\circ(R)$ est déterminée par la relation $\Delta_r H = \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}} + \Delta H_{\text{III}}$. Le calcul fait conduit aux résultats rassemblés dans le Tableau 3.

L'enthalpie de la même réaction peut être calculée à partir des enthalpies de formation de H_3PO_4 en solution, soit $-1286,70$; $-1285,24$; $-1282,89$ kJ mol^{-1} [10] pour (H_3PO_4 ; 13,55 H_2O), (H_3PO_4 ; 6,90 H_2O) et (H_3PO_4 ; 4,09 H_2O) respectivement, de celle de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: $-4058,48$ kJ mol^{-1} [11], de H_2O : $-285,81$ kJ mol^{-1} [10] et de $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2; \text{H}_2\text{O}]$: $-3409,66$ kJ mol^{-1} [10] (la plus récente).

Tableau 2

Enthalpie de dissolution de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de dilution de H_2O dans les solutions d'acide phosphorique

Solution	$\Delta_{\text{sol}} H^\circ(298 \text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{dil}} H^\circ(298 \text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$
H_3PO_4 ; 13,55 H_2O	$5,0 \pm 0,1$	$-0,146 \pm 0,004$
H_3PO_4 ; 6,90 H_2O	$11,9 \pm 0,2$	$-0,464 \pm 0,004$
H_3PO_4 ; 4,09 H_2O	$15,4 \pm 0,1$	$-1,088 \pm 0,008$

Tableau 3

Enthalpie de la réaction R déterminée à partir des mesures expérimentales

Solution	H ₃ PO ₄ ; 13,55 H ₂ O	H ₃ PO ₄ ; 6,90 H ₂ O	H ₃ PO ₄ ; 4,09 H ₂ O
$\Delta_r H^\circ(R)(298\text{ K})/\text{kJ}$	$-140,9 \pm 2,3$	$-159,0 \pm 1,1$	$-165,9 \pm 0,9$

Tableau 4

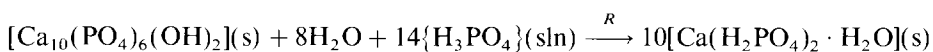
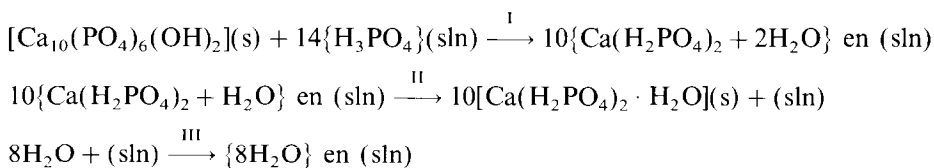
Enthalpie de la réaction R calculée à partir des enthalpies de formation des réactifs et des produits

Solution	H ₃ PO ₄ ; 13,55 H ₂ O	H ₃ PO ₄ ; 6,90 H ₂ O	H ₃ PO ₄ ; 4,09 H ₂ O
$\Delta_r H^\circ(R)(298\text{ K})/\text{kJ}$	-166,27	-172,13	-181,50

Les valeurs de $\Delta_r H^\circ(R)$ calculées figurent dans le Tableau 4. On peut remarquer une nette différence avec les valeurs calculées précédemment. Cette différence est appréciable pour la solution diluée (près de 15%).

4.2. La HAp

Comme pour le β -TCP, pour confirmer le mécanisme de dissolution, une succession de réactions a été également recherchée:



Compte tenu des enthalpies de dissolution de l'hydroxyapatite, des enthalpies de formation des réactifs et des produits signalées précédemment et de $\Delta_f H^\circ(\text{HAp}) - 13304,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ [12], on peut déterminer les valeurs mesurées et calculées de $\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$ pour les trois concentrations d'acide. Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 5.

Les valeurs déduites à partir des résultats de mesure sont ici aussi supérieures à celles calculées à partir des tables et la différence est appréciable (de 9 à 20%). De plus elle est d'autant plus grande que la solution est diluée. Il n'est pas impossible que l'origine de cette différence provienne de la superposition au mécanisme de dissolution proposé, de la réaction de transformation de H_2PO_4^- en HPO_4^{2-} . L'avancement de cette réaction endothermique est d'autant plus grand que l'augmentation du pH consécutive à la dissolution du solide est importante (solution de départ plus diluée).

On peut rechercher l'impact des différences observées sur l'enthalpie standard de formation du phosphate monocalcique. Pour ce faire, nous avons calculé cette

Tableau 5

Valeurs de $\Delta_r H^\circ(298\text{ K})$ de la réaction R déduites à partir des mesures expérimentales et calculées à partir des enthalpies de formation des réactifs et des produits

Solution	$\Delta_r H^\circ(R)(298\text{ K})/\text{kJ}$	
	Mesurée	Calculée
H ₃ PO ₄ ; 13,55 H ₂ O	$-405,6 \pm 1,4$	-492,04
H ₃ PO ₄ ; 6,90 H ₂ O	$-464,7 \pm 2,6$	-512,54
H ₃ PO ₄ ; 4,09 H ₂ O	$-500,4 \pm 2,8$	-545,34

Tableau 6

Enthalpies standards de formation du phosphate monocalcique calculées à partir des valeurs expérimentales de l'enthalpie de la réaction R

Solution	$\Delta_f H^\circ(298\text{ K})/(\text{kJ mol}^{-1})$ avec	
	β -TCP	HAp
H ₃ PO ₄ ; 13,55 H ₂ O	-3401,2	-3401,1
H ₃ PO ₄ ; 6,90 H ₂ O	-3405,3	-3404,8
H ₃ PO ₄ ; 4,09 H ₂ O	-3404,5	-3405,2

dernière à partir des valeurs expérimentales de l'enthalpie de la réaction R . Ce calcul conduit aux résultats figurant dans le Tableau 6. Ces valeurs sont très proches entre elles, toutefois elles sont légèrement plus élevées que celles qui figurent dans la littérature soit $-3422,5$ [13]; $-3417,6$ [14] et $-3409,7\text{ kJ mol}^{-1}$ [10].

Références

- [1] A.V. Slack, Phosphoric Acid, Marcel Dekker, New York, 1968.
- [2] A. Chaabouni, Traitement Chimique du Phosphate Brut, Rapport interne, Société Industrielle d'Acide Phosphorique et d'Engrais, Sfax (TN), 1976.
- [3] A. Ben Cherifa, I. Khattech et M. Jemal, Ann. Chim. Fr., 13 (1988) 57.
- [4] A. Ben Cherifa, B. Omezzine et M. Jemal, J. Soc. Chim. Tunisie, 11 (1984) 53.
- [5] A. Ben Cherifa et M. Jemal, Ann. Chim. Fr., 10 (1985) 543.
- [6] J.O. Hill, G. Ojelund et I. Wadsö, J. Chem. Thermodyn., 1 (1969) 111.
- [7] C.E. Vanderzee, D.H. Waugh, N.C. Haas et D.A. Wigg, J. Chem. Thermodyn., 12 (1980) 27.
- [8] D.E. Sands, J. Chem. Educ., 51 (1974) 473.
- [9] G. Dennis, M. Hayes et M. Hiefije, Chemical Separation and Measurement, Theory and Practice of Analytical Chemistry, Saunders, Golden Sunburst Series, West Washington Square, Philadelphia, USA, 1974.
- [10] B. Parker, D. Wagman et H. Evans, Selected values of chemical thermodynamic properties, Tech. Note 270-6, NBS Circular 500, U.S. Dept. Commerce, 1971, Table 94.
- [11] A. Ben Cherifa, Thèse de Spécialité, Université de Tunis II, 1988.
- [12] A. Ben Cherifa, S. Somrani et M. Jemal, J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 88 (1991) 1893.
- [13] A. Berthelot, Ann. Chim. Fr., 17 (1879) 132.
- [14] E.P. Egan, Z.T. Wakefield et K.L. Elmore, J. Am. Chem. Soc., 78 (1956) 1811.