

ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE FLUORAPATITES CARBONATEES

I. KHATTECH et M. JEMAL

Faculté des Sciences, Département de Chimie, 1060 Tunis (Tunisie)

(Reçu le 6 mai 1985)

ABSTRACT

Using a precipitation method, variably carbonated samples of fluorapatite-like francolite were prepared from solutions containing diammonium phosphate, ammonium fluoride and ammonium carbonate. Thermal analysis, gas chromatography and IR spectroscopy were performed. The results show that cyanate ions (CNO^-) appear between 400 and 500°C, probably as a result of the thermal evolution of ammonium ions. Above 500°C, nitrogen gas was detected with CO_2 . N_2 arises presumably from cyanate ion decomposition. Decarbonation of these apatites occurs in three steps, the first of these is attributed to carbamate ions.

RESUME

Une série de fluorapatites carbonatées de composition variable a été préparée par la méthode de précipitation en utilisant des solutions contenant du phosphate diammonique, du fluorure d'ammonium et du carbonate d'ammonium. La thermogravimétrie couplée à l'analyse chromatographique des gaz émis, a montré que ces apatites se décomposent au cours du chauffage en donnant de l'eau, de l'anhydride carbonique et de l'azote. Ce dernier est détecté au delà de 500°C.

L'étude par spectroscopie I.R. réalisée sur des échantillons recuits révèle la présence entre 400 et 500°C des ions cyanate (CNO^-). Ces derniers sont vraisemblablement le résultat de l'évolution thermique des ions NH_4^+ signalés par d'autres auteurs.

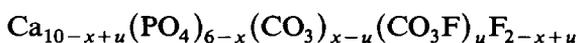
La décarbonation de ces apatites se fait en trois étapes dont la première est attribuable à l'ion carbamate.

INTRODUCTION

Les apatites phospho-calciques sont des composés isomorphes de la fluorapatite de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ qui cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $P6_3/m$. La composition des apatites naturelles (Francolites) est complexe; elles contiennent notamment des ions, carbonate (CO_3^{2-}). La localisation de ces ions dans le réseau des apatites et leur influence sur les propriétés de ces dernières ont fait l'objet d'un certain nombre de travaux [1,2,3] qui ont montré qu'il existe deux types d'apatites carbonatées: les apatites carbonatées de type A pour lesquelles les ions

carbonate se substituent aux ions fluorure localisés sur l'axe sénnaire hélicoïdal de la maille et les apatites carbonatées de type B où les ions carbonate se fixent dans les sites des PO_4^{3-} entraînant la création de la lacune dans le réseau apatitique [4,5].

D'autres modes de substitution ont été également proposés pour les apatites carbonatées de type B; ainsi Lehr et coll. [6] admettent que l'ion PO_4^{3-} peut être substitué par un ion carbonate associé à un ion fluorure ce qui a permis à ces auteurs d'expliquer la teneur anormalement élevée en fluorure de certaines francolites. Ce type de substitution a été également établi récemment par Vignoles et coll. [7,8] pour des apatites synthétiques semblables à la francolite, ayant été préparées par la méthode de précipitation. Ces auteurs proposent même pour ces apatites un deuxième mode de substitution suivant lequel l'ion phosphate est remplacé par un ion carbonate avec création de deux lacunes, l'une dans un site du calcium et l'autre dans un site des tunnels. Ces deux types de substitution peuvent exister en même temps d'après ces auteurs, ce qui a amené ces derniers à proposer la formule générale suivante



avec $0 < x \leq 2$; $u \leq x/2$.

Toutefois ces mêmes auteurs font remarquer que la composition du milieu réactionnel en ions fluorure au cours de la préparation favorise l'un ou l'autre de ces modes de substitution. Ainsi le facteur u est élevé pour les apatites qui ont été précipitées dans un milieu riche en ions fluorure (méthode directe), par contre u est faible pour les apatites synthétisées dans un milieu pauvre en ions fluorure (méthode inverse).

Par ailleurs, certains auteurs [8-10] ont conclu à la présence d'impuretés dans la maille apatitique, qui s'introduisent dans les échantillons au cours de la préparation.

Afin de contribuer à une meilleure connaissance de la nature des impuretés retenues et du mode de substitution par les carbonates, nous avons effectué l'étude de décomposition thermique de certaines apatites en la complétant par l'analyse des gaz émis et la spectroscopie infrarouge.

PREPARATION DES ECHANTILLONS

La synthèse des échantillons a été réalisée selon la méthode de Legeros [3] révisée par Labarthe et coll. [5]. Elle consiste à verser goutte à goutte 250 ml d'une solution de nitrate de calcium dans 750 ml d'une solution portée à 70°C et contenant du phosphate diammonique du carbonate et du fluorure d'ammonium, ce dernier étant en excès par rapport à la quantité stoechiométrique calculée sur la base des ions calcium. Les produits sont des apatites carbonatées de type B préparées par la méthode dite "directe".

TABEAU 1
Paramètres cristallographiques et taux de substitution des échantillons étudiés

Numéro de l'échantillon	Paramètres cristallographiques		%CO ₂ d'après la réf. 4
	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	
1	9,276	6,920	13,0
2	9,275	6,922	13,2
3	9,293	6,914	10,5
4	9,313	6,913	8,0
5	9,321	6,902	7,0

Pour ces préparations le rapport des concentrations des ions [CO₃²⁻]/[PO₄³⁻] a été choisi de manière à obtenir des apatites à taux de carbonation variable [5,8,11].

La spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X réalisées sur les produits obtenus montrent qu'il s'agit d'apatites carbonatées de type B bien cristallisées et ne renfermant aucune phase étrangère.

Le Tableau 1 résume les caractéristiques cristallographiques de ces produits ainsi que leur taux de carbonation déterminé en se référant à la courbe de la réf. 4 donnant le paramètre *a* en fonction du pourcentage de carbonate substitué.

COMPORTEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

Thermogravimétrie et analyse des gaz émis

Les essais thermogravimétriques ont été conduits en atmosphère d'hélium sous balayage ascendant au niveau de la nacelle porte-échantillon (en alumine). A la sortie, les gaz sont envoyés sur une colonne de séparation d'un catharomètre à double colonnes. Au cours de ces essais le cycle d'injection utilisé est d'une minute ou de cinq minutes selon la nature du gaz recherché. Dans les deux cas les injections répétées permettent de contrôler régulièrement la concentration des gaz dégagés dans le mélange gazeux. Il en résulte une série de pics dont l'enveloppe donne la courbe de dégagement de chaque gaz. La Fig. 1 regroupe les courbes TG et DTG ainsi que les pics chromatographiques relatifs à CO₂; ces enregistrements ont été obtenus avec l'échantillon No. 2 chauffé à la vitesse de 150°C h⁻¹. Au cours des expériences, les enregistrements chromatographiques apparaissent avec un retard de 13 min par rapport à la variation de masse qui leur correspond. Ce retard qui est dû au temps mis par les gaz émis au niveau de l'échantillon pour parvenir au détecteur, a été préalablement déterminé en suivant la décomposition d'échantillons de carbonate de calcium pur, susceptibles de dégager des quantités de CO₂ voisines de celles des échantillons d'apatites

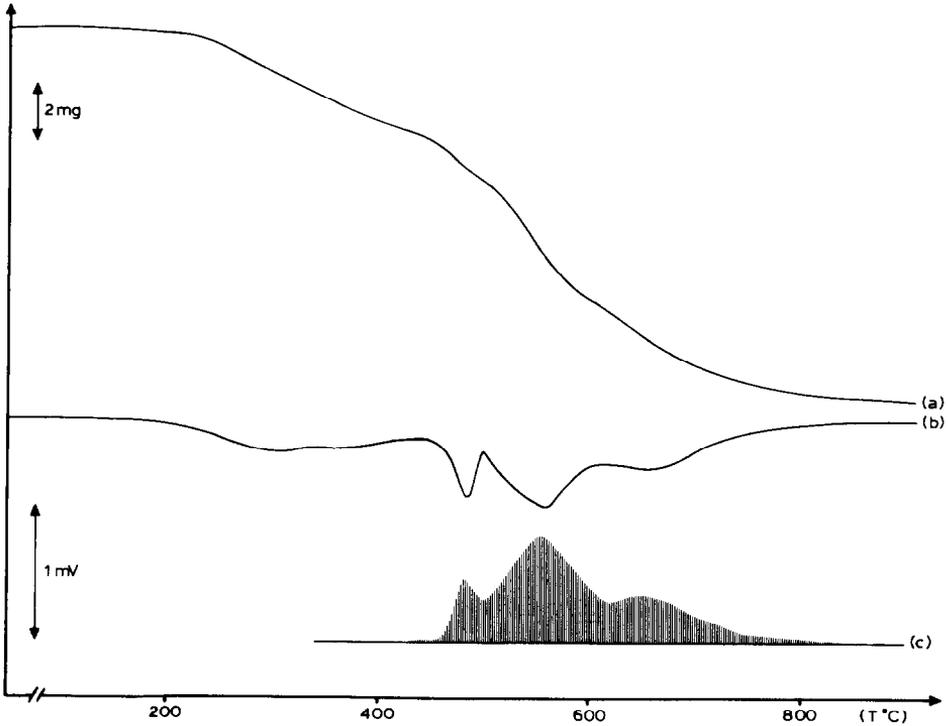


Fig. 1. Décomposition de l'échantillon No. 2 soumis au chauffage à raison de 150°C par heure. (a) Courbe TG, (b) courbe DTG, (c) pics chromatographiques du CO_2 .

étudiés. Les enregistrements reproduits dans la Fig. 1 ont été préalablement décalés pour assurer la coïncidence.

D'autres essais thermogravimétriques ont été effectués avec une vitesse de chauffage de $300^{\circ}\text{C h}^{-1}$ et un cycle d'injection de cinq minutes et ce pour permettre l'analyse chromatographique simultanée des différents gaz qui prennent naissance au cours du chauffage.

L'analyse des courbes obtenues pour toutes les apatites préparées montre que ces dernières se décomposent en deux étapes principales quelle que soit leur teneur en carbonate. Au cours de la première qui se situe entre l'ambiante et 450°C les gaz émis sont constitués essentiellement d'eau. Cette dernière proviendrait en grande partie du départ de l'eau intercrystalline qui occupe les lacunes [5]. A côté de l'eau on observe du CO_2 en très faible quantité et ceci bien avant le maximum de dégagement de l'eau situé au voisinage de 400°C . Pour ces apatites on n'observe pas de domaines complètement séparés pour le départ de chacun de ces gaz. En effet l'eau continue à se dégager jusqu'à des températures voisines de 500°C .

La deuxième étape de décomposition, la plus importante de point de vue de la perte de masse, se manifeste à partir de 450°C et continue jusqu'à 1000°C ; elle correspond essentiellement à la décarbonatation. L'analyse des courbes de la Fig. 1 fait en effet apparaître dans cet intervalle de température

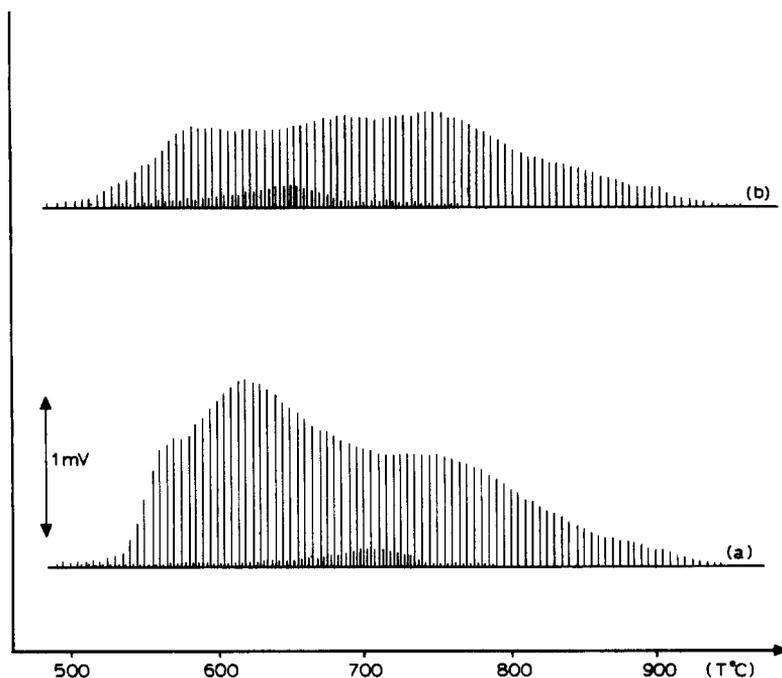


Fig. 2. Pics chromatographiques des échantillons: No. 2 (a), No. 5 (b) enregistrés avec un cycle d'injection d'une minute.

une coïncidence entre les maxima de la courbe DTG et ceux de l'enveloppe des pics de CO_2 enregistrés après traversée d'une colonne desséchante. De plus, l'analyse chromatographique révèle la présence d'un deuxième gaz (dont les pics ne sont pas représentés sur la Fig. 1), qui a été détecté entre 500 et 700°C; il s'agit de l'azote identifié grâce à une colonne de tamis moléculaire, et dont la présence est manifeste lorsqu'on utilise la grande vitesse de chauffe (300°C h^{-1}) et un tube laboratoire de plus faible diamètre. La Fig. 2 montre deux exemples de chromatogrammes enregistrés dans ces conditions avec les échantillons No. 2 et 5 en utilisant une colonne de Porapark S où l'azote apparaît comme étant un gaz non retenu par cette dernière.

Pour les deux vitesses de chauffe utilisées l'enveloppe des pics de CO_2 présente trois maxima dont le premier est situé au voisinage de 480°C pour une vitesse de chauffe de 150°C h^{-1} (Fig. 1) et vers 580°C lorsqu'on utilise la grande vitesse de chauffe (Fig. 2a et b). La perte de masse correspondant à ce maximum augmente avec le taux de carbonatation. Ayant effectué des expériences de thermogravimétrie sous air sur des apatites analogues chauffées à près de 300°C h^{-1} , Vignoles [8] a également observé un "décrochement" de la courbe TG au voisinage de 600°C , qu'elle a attribué à l'oxydation des matières azotées. Nous reviendrons sur cette perte de masse plus loin.

ETUDE INFRAROUGE DES APATITES CHAUFFEES

Les spectres infrarouge des apatites étudiées, réalisés avec des échantillons chauffés à différentes températures sous air pendant 12 h présentent; outre les bandes phosphate et carbonate caractéristiques des apatites carbonatées de type B, une bande à 2200 cm^{-1} qui apparaît à partir de 400°C et demeure présente jusqu'à une température voisine de 500°C (Fig. 3). On observe aussi à 350°C et à 400°C la bande 2340 cm^{-1} . Cette bande a été précédemment observée par Dowker et Elliott [12] qui l'avait attribuée au CO_2 retenu dans les micropores à l'état "quasi-liquide". A partir de 550°C on voit apparaître au dessus du massif relatif à l'eau adsorbée par KBr, la bande à 3640 cm^{-1} caractéristique des OH^- de la chaux; l'apparition de cette dernière traduit une franche décarbonatation de l'apatite [5,8]. La bande à 2200 cm^{-1} observée dans les spectres des produits chauffés entre 400 et 500°C est attribuable aux ions cyanate (CNO^-). En travaillant sur des hydroxyapatites carbonatées préparées par la méthode de Romo [13], Dowker et Elliott [9,12] ont également observé cette même bande en plus de la bande 2012 cm^{-1} qu'ils avaient attribuée à l'ion cyanamide (CN_2^{2-}). Ces ions (CNO^- , CN_2^{2-}) sont probablement le résultat de l'évolution au cours du chauffage des produits azotés contenus dans les apatites. Doi et Moriwaki [10] ont en effet

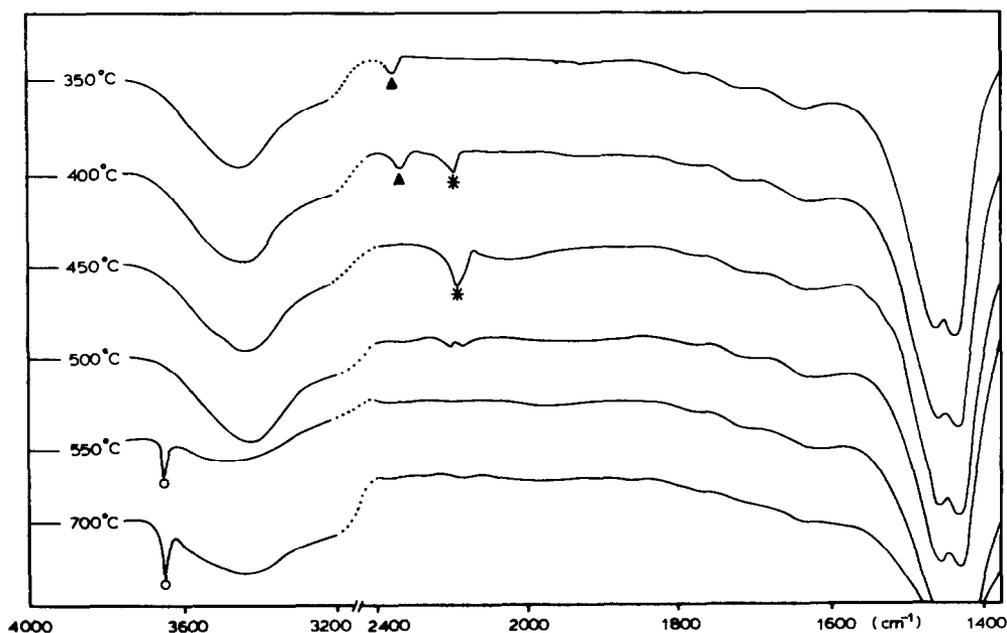


Fig. 3. Spectres IR de l'échantillon No. 5 préalablement chauffé sous air à différentes températures: (*) bande d'absorption à 2200 cm^{-1} ; (▲) bande d'absorption à 2340 cm^{-1} ; (°) bande d'absorption des ions hydroxyle de la chaux.

montré que l'ion NH_4^+ peut être retenu dans la maille des apatites préparées en milieu ammonium.

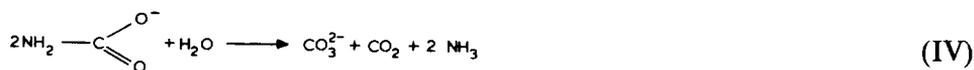
DISCUSSION

La présence de NH_4^+ dans la maille apatitique permet d'expliquer la formation d'ions cyanate dans les produits chauffés. Le schéma réactionnel suivant



paraît bien possible. Cependant l'ion ammonium n'est pas la seule espèce azotée existante dans le milieu réactionnel au moment de la précipitation, en effet l'hydrogénocarbonate d'ammonium utilisé (produit Merck) est un mélange de carbonate et de carbamate d'ammonium ($\text{NH}_2\text{CO}_2\text{NH}_4$). L'introduction de l'ion carbamate (NH_2CO_2^-) dans la maille apatitique pourrait aussi avoir lieu; car cet ion présente une géométrie voisine de celle de l'ion acétate et ce dernier a été décelé par Bacquet et coll. [14] dans la maille de fluorapatites carbonatées de type B préparées en utilisant l'acétate de calcium à la place du nitrate.

Cette éventualité nous conduit donc à proposer d'autres schémas réactionnels possibles



Nous avons essayé de mettre en évidence la présence des ions carbamate en comparant le comportement thermique des apatites ainsi étudiées à celui de deux apatites particulières (APNC1 et APNC2) synthétisées en remplaçant le carbonate d'ammonium par l'hydrogénocarbonate de sodium (APNC1), ou bien en partant du carbonate d'ammonium et des sels de sodium à la place de tous les autres sels d'ammonium (APNC2). Compte tenu de la compétition entre les ions Na^+ et NH_4^+ , signalée par Vignoles [8], la présence de l'ion sodium dans le milieu de synthèse permet d'avoir des fluorapatites phosphocalciques sodées exemptes d'ions ammonium. L'introduction de l'ion sodium dans la maille apatitique conduit à des produits de structure légèrement différentes de celles des apatites phosphocalciques, mais le choix d'une même concentration en Na^+ et d'un même rapport $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ pour la synthèse de ces deux apatites sodées conduit d'après

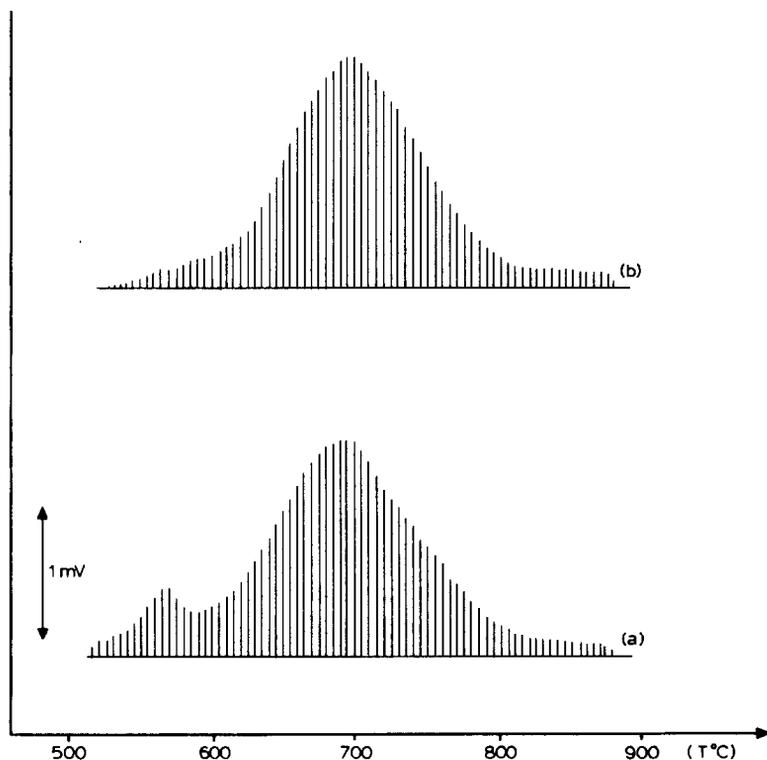


Fig. 4. Pics chromatographiques des échantillons: APNC2 (a) APNC1 (b) enregistrés avec un cycle d'injection d'une minute.

la réf. 11 à des produits ayant le même taux de substitution des ions Ca^{2+} par Na^+ ; ce qui permet de les comparer entre eux.

L'étude de ces deux apatites calciques sodées par thermogravimétrie couplée à l'analyse des gaz et par spectroscopie infrarouge montre qu'en se décomposant elles ne donnent ni les bandes de l'ion cyanate ni le dégagement d'azote. De plus la courbe thermogravimétrique et l'enveloppe des pics de CO_2 obtenues pour APNC2 (Fig. 4a) font apparaître une première décarbonation qui se manifeste à la même température que la première décarbonation observée dans le cas de la série des apatites non sodées étudiées précédemment.

Par ailleurs, des expériences de décomposition réalisées sur des apatites carbonatées phosphocalciques synthétisées par la méthode inverse (milieu pauvre également en carbamate) ne font pas apparaître cette étape de décarbonation supplémentaire [15].

Ces conditions permettent de déduire d'une part que l'apparition des ions cyanate ainsi que le départ d'azote sont le résultat de l'évolution thermique de l'ion ammonium retenu dans la maille des fluorapatites phosphocalciques étudiées. Le schéma réactionnel II peut alors être éliminé. Cependant

l'apparition d'une étape supplémentaire de décarbonatation, en amont de la décarbonatation principale ne se produit que lorsque les ions carbamate sont présents en quantité assez grande dans le milieu de précipitation. De plus, cette étape se manifestant de la même manière en absence et en présence des ions ammonium; on est alors amené à penser que la décomposition des ions carbamate se ferait plutôt selon le schéma IV. Il est donc possible que ces ions soient également présents dans la maille des apatites précipitées en présence d'hydrogénocarbonate d'ammonium, et leur décomposition donnerait le gaz ammoniac qu'il n'est malheureusement pas possible d'identifier dans nos conditions de travail, car il se manifeste en chromatographie en même temps que l'eau et est retenu par les colonnes desséchantes.

Dans le cas des hydroxyapatites carbonatées étudiées par ailleurs, la formation de CO_2 à température relativement basse (300°C) avait été attribuée à la décomposition de l'ion HCO_3^- présent dans les produits synthétisés [16,17]; Dowker [12] a également admis la formation transitoire de cet ion pour expliquer l'augmentation de la quantité des ions hydroxyles lors de la décomposition. Dans le cas qui nous intéresse, toutes les préparations ont été conduites en présence de cet ion, nous ne pouvons donc écarter l'hypothèse de son existence dans la maille des fluorapatites carbonatées. Toutefois des échantillons synthétisés à des pH plus faibles (jusqu'à pH 8), donc dans des milieux plus riches en HCO_3^- , n'ont pas présenté à la décomposition un comportement particulier.

Enfin l'examen de l'enveloppe des pics de CO_2 (Fig. 1) fait apparaître en plus de la première étape attribuable aux carbamate, deux autres étapes caractérisées par des maxima sur la courbe enveloppe. Nous avons regroupé

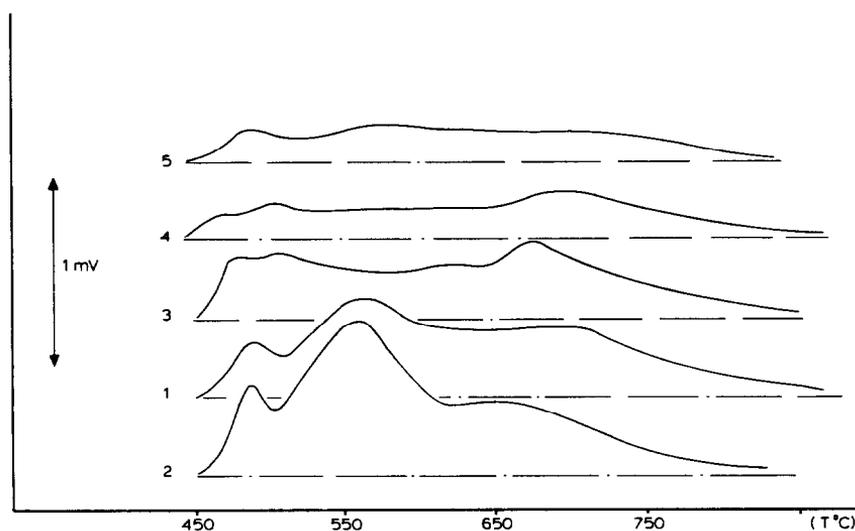


Fig. 5. Enveloppe des pics du CO_2 des échantillons de 1 à 5 chauffés à la vitesse de 150°C h^{-1} .

sur la Fig. 5 les enveloppes des pics de CO₂ obtenues pour les différents échantillons. On peut y remarquer la présence de ces trois étapes de décarbonatation même pour de faibles taux de carbonatation. Du reste, lorsque ce taux diminue, la décarbonatation a tendance à se faire dans un domaine de température plus large.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient l'équipe du Professor G. Bonel de l'E.N.S.C. de Toulouse, pour l'initiation à la technique de préparation des apatites.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Bonel, *Ann. Chim. (Paris)*, 7 (1972) 65.
- 2 G. Bonel, *Ann. Chim. (Paris)*, 7 (1972) 127.
- 3 R. Zapanta-Legeros, *Nature (London)*, 206 (1965) 403.
- 4 M. Vignoles et G. Bonel, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 287 (1978) 321.
- 5 J.C. Labarthe, G. Bonel et G. Montel, *Ann. Chim. (Paris)*, 8 (1973) 289.
- 6 J.R. Lehr, G.H. McClellan, J.P. Smith et A.W. Frazier, *Coll. Int. sur les phosphates Minéraux solides, Toulouse*, 2 (1972) 29.
- 7 M. Vignoles, G. Bonel et G. Bacquet, *Bull. Minéral.*, 105 (1982) 307.
- 8 M. Vignoles, Thèse d'état, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1984.
- 9 S.E.P. Dowker et J.C. Elliott, *Calcif. Tissue. Int.*, 29 (1979) 177.
- 10 Y. Doi et Y. Moriwaki, *J. Dent. Res.*, 61 (1982) 429.
- 11 C. Vignoles, Thèse de 3^e cycle, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1973.
- 12 S.E.P. Dowker et J.C. Elliott, *J. Solid State Chem.*, 47 (1983) 164.
- 13 L.A. Romo, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 3924.
- 14 G. Bacquet, Vo Quang Truong, M. Vignoles et G. Bonel, *J. Solid State Chem.*, 39 (1981) 148.
- 15 I. Khattech et M. Jemal, soumis aux *Ann. Chim. (Paris)*.
- 16 P. Gron, M. Spinelli, O.R. Trantz et F. Brudevold, *Arch. Oral Biol.*, 8 (1963) 251.
- 17 W.F. Neuman et B.J. Mulryan, *Calcif. Tissue Res.*, 1 (1967) 94.