

## DECOMPOSITION THERMIQUE DE FLUORAPATITES CARBONATEES DE TYPE B “INVERSES”

I. KHATTECH et M. JEMAL

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

(Reçu le 16 février 1987)

### ABSTRACT

A series of “reverse” carbonated fluorapatites with variable amounts of  $\text{CO}_3^{2-}$  were prepared using the precipitation method. Thermogravimetric and simultaneous gas chromatography analyses showed two decomposition temperature intervals, as with the “direct”  $\text{CO}_3\text{-Fap}$ .

These intervals correspond to dehydration and decarbonation processes. The latter phenomenon evolves in two steps. In the first step, the maximum decomposition rate appears near  $700^\circ\text{C}$ ; in the second step the maximum is at about  $800^\circ\text{C}$ . Taking into account the results previously obtained with the “direct”  $\text{CO}_3\text{-Fap}$ , one can attribute the two decarbonation steps to  $\text{CO}_3^{2-}$  neighbouring an oxygen vacancy ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\square$ ) and to  $\text{CO}_3^{2-}$  neighbouring a fluorine ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ) respectively.

### RESUME

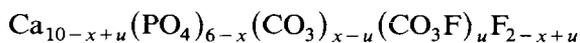
Une série de fluorapatites carbonatées “inverses” de composition variable a été préparée par la méthode de précipitation. La thermogravimétrie couplée à l’analyse chromatographique des gaz émis a montré que ces apatites se décomposent au cours du chauffage comme leurs homologues “directes” en deux étapes; une déshydratation et une décarbonatation.

La décarbonatation de ces apatites se fait en deux étapes, la première étape présente une cinétique maximale aux environs de  $700^\circ\text{C}$ , celle correspondant à la deuxième étape a lieu aux alentours de  $800^\circ\text{C}$ . Compte tenu des résultats déjà obtenus pour les fluorapatites carbonatées “directes”, nous avons pu attribuer la première décarbonatation à la décomposition de l’ion carbonate associé à une lacune ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\square$ ), quant à la seconde étape elle a été attribuée à la décomposition de l’ion carbonate associé à un ion fluorure ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ).

### INTRODUCTION

Les fluorapatites carbonatées de type B dérivent de la fluorapatite  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$  par substitution des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par les ions carbonate. Différents modes de substitution ont été proposés dans la littérature: substitution  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$  avec formation de lacunes cationique et anionique [1,2], substitution  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{CO}_3^{2-}, \text{F}^-)$  [3] et substitution as-

sociant simultanément  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow (\text{CO}_3^{2-}, \text{F}^-)$  avec formation de lacune dans les sites calcium et fluor [4,5]. Ce dernier mode de substitution conduit à attribuer à l'apatite carbonatée la formule



avec  $0 < x < 2$  et  $u \leq x/2$

Le facteur  $u$  qui traduit dans ce modèle l'importance de la substitution par l'entité  $\text{CO}_3\text{F}$  varie selon le mode de précipitation du produit. Il est plus ou moins important selon que l'apatite a été précipitée en milieu riche (apatite "directe") ou pauvre (apatite "inverse") en ions fluorure.

Dans un travail antérieur réalisé sur les fluorapatites carbonatées "directes" préparées en utilisant le carbonate d'ammonium, nous avons suivi par spectroscopie IR et thermogravimétrie couplée à l'analyse chromatographique des gaz émis, la décomposition thermique d'échantillons à taux de carbonatation variable [6]. Cette étude nous a permis de montrer que ces apatites subissent trois décarbonatations et ceci quelle que soit leur teneur en carbonate. Des expériences complémentaires réalisées sur d'autres apatites "directes" préparées en absence ou en présence de carbonate d'ammonium nous ont permis d'attribuer la première décarbonatation à la décomposition de l'ion carbamate\* ( $\text{NH}_2\text{CO}_2^-$ ) qui semble devoir s'introduire dans la maille apatitique à la précipitation [6]. Nous présentons ici les résultats de décomposition de fluorapatites "inverses", obtenus par les mêmes techniques d'analyse.

## PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les apatites "inverses" étudiées ont été préparées selon la méthode de précipitation de Legeros [7,8] modifiée par Labarthe et al. [2], et qui consiste à verser goutte à goutte une solution contenant du phosphate diammonique

TABLEAU 1

Paramètres cristallographiques et taux de substitution des échantillons étudiés

Numéro de l'échantillon	Paramètres cristallographiques		$\text{CO}_3^{2-}$ (%)
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	
7	9,279	6,893	10,4
8	9,296	6,892	8,2
9	9,320	6,891	5,2
10	9,327	6,890	4,8
11	9,342	6,892	3,0

\* Le carbamate d'ammonium provient du "carbonate" d'ammonium commercial.

(0,016 M), du fluorure d'ammonium (0,04 M) et du carbonate d'ammonium ( $0 < M < 0,035$  M) dans une solution de nitrate de calcium (0,04 M) portée à l'ébullition. Les produits ainsi précipités en milieu pauvre en ions fluorure sont gardés à l'étuve avant d'être testés. La spectroscopie IR et la diffraction des rayons X 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 des échantillons étudiés ainsi que leur taux de carbonatation, déterminé en se référant aux courbes de la ref. 5 donnant le paramètre  $a$  en fonction du pourcentage de carbonate substitué.

#### COMPORTEMENT THERMIQUE DES ECHANTILLONS

Les essais thermogravimétriques ont été réalisés en utilisant une thermobalance Ugine Eyraud, type B60. Pour certaines courbes TG nous avons enregistré également la courbe DTG (courbe thermogravimétrique dérivée). L'échantillon est balayé par un courant ascendant d'hélium "U" à raison de  $2,5 \text{ l h}^{-1}$ . A la sortie du four les gaz sont envoyés sur une colonne de séparation d'un catharomètre muni de deux colonnes montées en parallèle. Au cours de ces essais le cycle d'injection utilisé est de 1 min ou de 5 min selon la nature du gaz recherché. Dans les deux cas les injections répétées permettent de suivre au cours du temps la concentration dans la boucle d'injection des gaz émanant au cours de la montée en température. Il en résulte une (ou plusieurs) série(s) de pics chromatographiques dont la courbe enveloppe renseigne sur la cinétique de dégagement de chaque gaz dans les conditions de chauffage choisies. Ce qui permet de comparer les cinétiques entre elles.

L'analyse des différentes courbes TG obtenues avec des vitesses de chauffe de  $150^\circ\text{C h}^{-1}$  et  $300^\circ\text{C h}^{-1}$  montre que toutes les fluorapatites préparées se décomposent en deux étapes principales et ceci quels que soient leur mode de précipitation et leur teneur en ions carbonate. La première étape se situe entre l'ambiante et  $450^\circ\text{C}$ . La seconde, la plus importante de point de vue de la perte de masse, se manifeste à partir de  $450^\circ\text{C}$  et continue jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ . Les courbes thermogravimétriques obtenues aussi bien pour les apatites "directes" que pour les apatites "inverses" sont assez semblables. Cependant dans le cas des apatites "inverses", les courbes TG présentent un palier aux alentours de  $450^\circ\text{C}$  séparant ainsi nettement l'étape de déshydratation de celle qui correspond à la décarbonatation proprement dite; par contre, pour les apatites "directes" on voit apparaître du  $\text{CO}_2$  en faible quantité vers  $300^\circ\text{C}$ , de plus ces deux étapes se chevauchent par l'apparition au voisinage de  $500^\circ\text{C}$  d'une petite perte de masse supplémentaire due à un départ de  $\text{CO}_2$  résultant de la décomposition des ions carbamate, signalée précédemment.

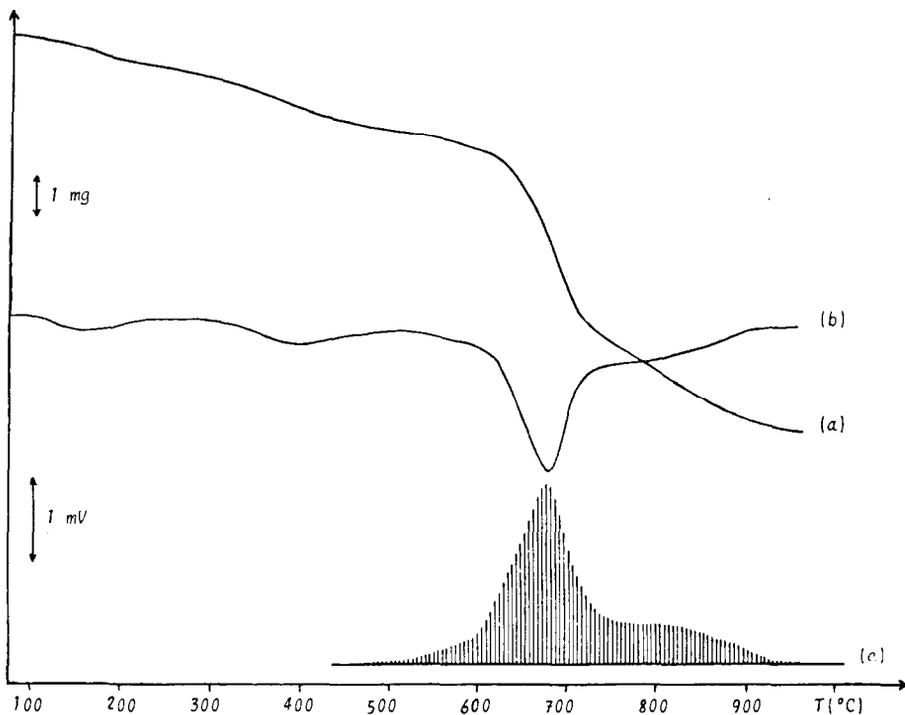


Fig. 1. Décomposition de l'échantillon 7 soumis au chauffage à raison de  $300^\circ\text{C h}^{-1}$ : (a) courbe TG, (b) courbe DTG, (c) pics chromatographiques du  $\text{CO}_2$ .

Dans le domaine correspondant à la deuxième étape de décomposition, les courbes TG présentent, pour tous les échantillons d'apatites "inverses" étudiées, un changement de pente accentué aux environs de  $700^\circ\text{C}$  (Fig. 1(a)); celui-ci correspond à un maximum de dégagement de  $\text{CO}_2$  (Fig. 1(c)). Au cours de cette étape, l'anhydride carbonique est le seul gaz détecté après la traversée d'une colonne desséchante, entre 500 et  $1000^\circ\text{C}$ , et ceci quels que soient la vitesse de chauffe et le taux de carbonatation de l'apatite. La Fig. 1 donne un exemple de courbes TG et DTG ainsi que les pics chromatographiques relatifs à  $\text{CO}_2$ ; ces enregistrements ont été obtenus avec l'échantillon 7 chauffé à la vitesse de  $300^\circ\text{C h}^{-1}$ .

Nous avons également enregistré les spectres IR des produits recuits sous air à différentes températures pendant 4 h. La Fig. 2 présente les enregistrements obtenus avec l'échantillon 8. Ces spectres diffèrent de ceux des apatites "directes", d'une part par l'absence de la bande  $2200\text{ cm}^{-1}$  attribuée par Dowker et Elliott aux ions cyanate ( $\text{CNO}^-$ ) [9,10], et d'autre part par la présence à partir de  $600^\circ\text{C}$  de la bande  $3540\text{ cm}^{-1}$  attribuée par Vignoles à la liaison hydrogène  $\text{F}\dots\text{OH}$  [5]. A partir de  $800^\circ\text{C}$ , ces spectres font apparaître la bande  $3640\text{ cm}^{-1}$  de la chaux, observable également sur les spectres des apatites "directes".

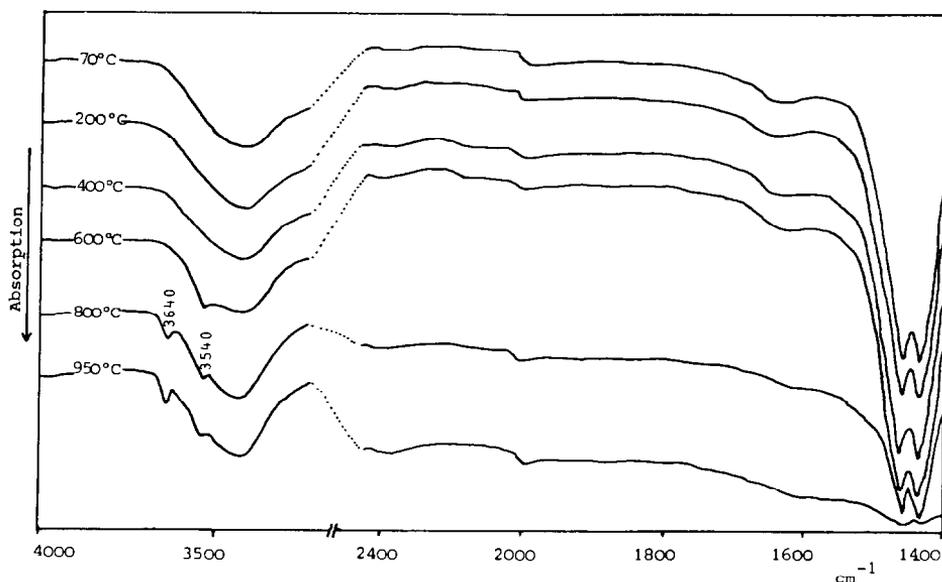


Fig. 2. Spectres IR de l'échantillon 9 préalablement chauffé sous air à différentes températures.

En plus de l'absence de  $\text{CNO}^-$ , la décomposition des apatites "inverses" se distingue également de celle des "directes" par l'absence d'azote parmi les gaz émanants. L'apparition de ce gaz est donc étroitement liée à la présence des groupements cyanate dans la maille apatitique. Cette déduction a été déjà formulée précédemment à la suite des expériences comparatives effectuées sur les apatites "directes" [6]. Les ions cyanate résultent vraisemblablement de l'évolution thermique des ions ammonium mis en évidence par Doi et al. [11], grâce à des expériences de dopage, dans l'hydroxyapatite carbonatée synthétisée par la méthode directe.

#### INTERPRETATION DE L'ALLURE DE L'ENVELOPPE DES PICS DE $\text{CO}_2$

Dans le domaine de température correspondant à la décomposition des carbonates apatitiques (deuxième étape de décomposition), l'enveloppe des pics de  $\text{CO}_2$  présente un ou deux maxima selon la teneur en carbonate (Fig. 3). Pour une vitesse de chauffe de  $300^\circ\text{C h}^{-1}$  le premier maximum est situé entre  $680$  et  $760^\circ\text{C}$  et est déplacé vers les températures plus élevées à mesure que le taux de carbonate diminue; le second maximum, qui n'est visible que pour les échantillons ayant un taux de carbonatation supérieur à 5% (en  $\text{CO}_3^{2-}$ ), est situé au delà de  $800^\circ\text{C}^*$ . Notons qu'à la différence des apatites

\* Ces maxima apparaissent également pour la vitesse de chauffe de  $150^\circ\text{C h}^{-1}$ , mais ils sont déplacés vers des températures plus faibles.

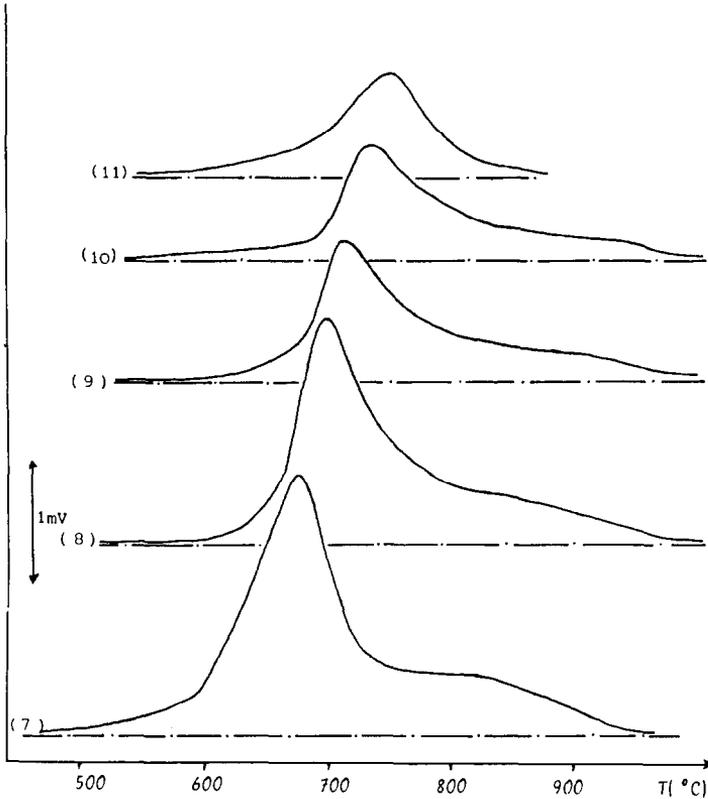


Fig. 3. Enveloppe des pics du  $\text{CO}_2$  des échantillons de 7 à 11 chauffés à la vitesse de  $300^\circ\text{C h}^{-1}$ .

“directes”, on n’observe pas pour les “inverses” de maximum aux environs de  $600^\circ\text{C}$ , ce qui permet de dire que ces dernières ne contiennent pas d’ions carbamate dans leur réseau.

L’examen de la courbe enveloppe des pics chromatographiques de l’anhydride carbonique renseigne sur la manière avec laquelle la vitesse de décarbonatation varie au cours du temps car cette vitesse est proportionnelle à la hauteur du pic. Or le départ du  $\text{CO}_2$  est accompagné d’une restructuration du réseau au niveau des atomes les plus proches de l’ion carbonate. Il en résulte une évolution des paramètres cristallographiques  $a$  et  $c$  de ces apatites vers ceux de la fluorapatite non carbonatée [5,12]; on peut donc s’attendre à une évolution de la vitesse de décarbonatation différente selon l’environnement de l’ion carbonate qu’elle affecte. De ce fait, la présence de deux maxima sur la courbe enveloppe nous conduit à formuler l’existence de deux cinétiques de décomposition des ions carbonate; ce qui est en accord avec l’attribution pour ces ions de deux environnements différents dans le réseau des fluorapatites carbonatées de type B, mis en évidence par Vignoles et al. [4].

Ainsi, d'après ces auteurs lorsque l'ion phosphate est substitué par un ion carbonate uniquement (mécanisme 1), l'environnement immédiat de cet ion est une lacune dans un site oxygène et la neutralité électrique du réseau est assurée par la création de deux autres lacunes: une dans le site Ca(II) et l'autre dans un site des tunnels (Fig. 4). Dans le cas où l'ion phosphate est remplacé par un ion carbonate associé à un ion fluorure (mécanisme 2) il n'y a pas de création de lacunes. De plus, le premier mécanisme de substitution est prédominant dans les apatites "inverses". La persistance du premier maximum de la courbe enveloppe même pour les faibles taux de carbonates nous conduit à l'attribuer à la décomposition des ions carbonate associés à une lacune ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\square$ ). Cette attribution trouve confirmation dans la comparaison des cinétiques de décomposition de deux apatites "symétriques" à taux de carbonatation voisin. La Fig. 5 montre les pics successifs de  $\text{CO}_2$  obtenus avec une apatite "directe" à 4,6%  $\text{CO}_3^{2-}$  (partie (a)) et une apatite "inverse" à 4,8% en  $\text{CO}_3^{2-}$  (partie (b)). On peut remarquer que l'enveloppe relative à l'apatite "inverse" fait apparaître un maximum prédominant aux environs de 700 °C. Dans ce même domaine de température, l'enveloppe de pics de  $\text{CO}_2$  provenant de l'apatite "directe" présente une bosse étalée qui résulte du chevauchement du maximum relatif à la décomposition des ( $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\square$ ) par les pics de  $\text{CO}_2$  provenant des carbamates. Cette même apatite fait apparaître un maximum prédominant aux alentours de 800 °C,

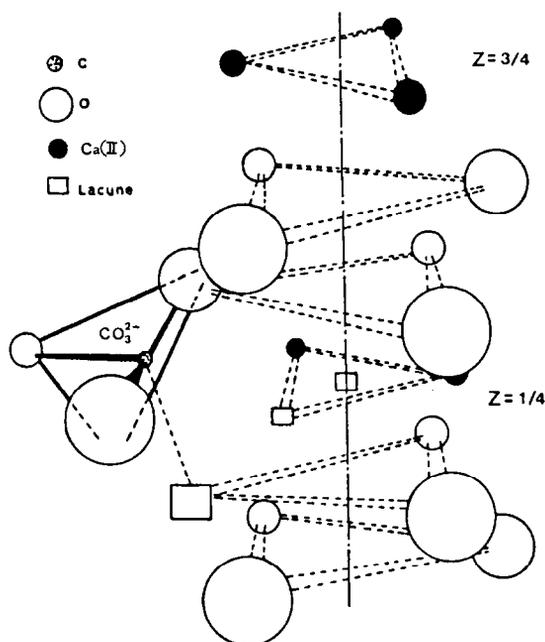


Fig. 4. Perturbations affectant le réseau au voisinage de l'axe sénnaire hélicoïdal lorsqu'un ion carbonate est fixé dans un site  $\text{PO}_4^{3-}$ .

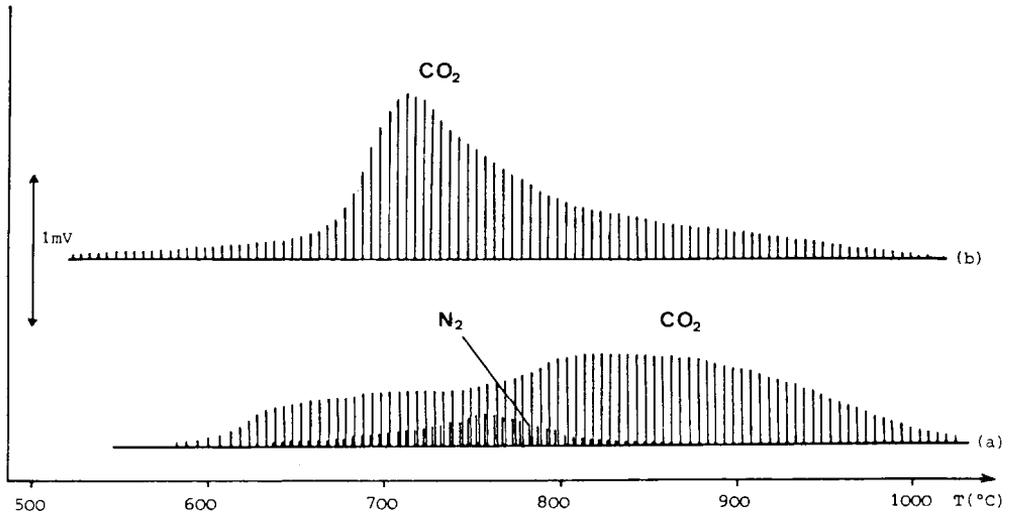


Fig. 5. Chromatogrammes de F-CO<sub>3</sub>Ap chauffés à raison de 300°C h<sup>-1</sup>: (a) apatite "directe" (4,6% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>); (b) apatite "inverse" (4,8% CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

attribuable à la décomposition des carbonates de (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>) qui sont majoritaires dans les apatites "directes" [5] par suite de la forte concentration en ions fluorure du milieu de précipitation.

Il est à remarquer que la forme de l'enveloppe des pics de CO<sub>2</sub> obtenus pour les apatites "directes" et "inverses" traduit la cinétique de restructuration du réseau accompagnant chaque décarbonation.

Ainsi la décomposition de l'entité (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>) a pour conséquence la formation de O<sup>2-</sup> et F<sup>-</sup>; elle est accompagnée, pour les taux de carbonatation élevés, de la migration de ces ions vers les sites calcium pour être éliminés sous forme de CaO et CaF<sub>2</sub>, détectés par rayons X. Dans le cas des apatites à faible taux de carbonatation le résidu de décomposition ne contient pas de fluorine; il est possible que les ions fluorure qui résultent de la décomposition migrent plutôt vers les sites lacunaires des tunnels disponibles et s'y fixent.

Enfin la décarbonation de l'entité (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, F<sup>-</sup>) se faisant dans un plus large domaine de température (forme aplati du maximum correspondant) le réarrangement structural correspondant nécessite probablement une agitation thermique plus importante que celle de la décarbonation de l'ion (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, □) dont la décomposition se produit dans un domaine plus réduit avec un maximum de vitesse situé au voisinage de 700°C.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 G. Bonel, Ann. Chim. (Paris), 7 (1972) 127.
- 2 J.C. Labarthe, G. Bonel et G. Montel, Ann. Chim. (Paris), 8 (1973) 289.

- 3 J.R. Lehr, G.H. McClellan, J.P. Smith et A.W. Frazier, Coll. Int. sur les phosphates minéraux solides, Toulouse, Editions du CNRS, Vol. 2, 1979, p. 29.
- 4 M. Vignoles, G. Bonel et G. Bacquet, Bull. Minéral., 105 (1982) 307.
- 5 M. Vignoles, Contribution à l'étude des apatites carbonatées de type B, Thèse, Toulouse, 1984.
- 6 I. Khattech et M. Jemal, Thermochim. Acta, 95 (1985) 119.
- 7 R.Z. Legeros, Nature (London), 206 (1965) 127.
- 8 R.Z. Legeros, Crystallography studies of the carbonate substitution in the apatite structure, Ph. D. Thesis, New York, 1967.
- 9 S.E.P. Dowcker et J.C. Elliott, Calcif. Tissue Int., 29 (1979) 177.
- 10 S.E.P. Dowcker et J.C. Elliott, J. Solid State Chem., 47 (1983) 164.
- 11 Y. Doi, Y. Moriwaki, T. Aoba, M. Okazaki, J. Tokahashi et K. Jashin, J. Dent. Res., 61 (1982) 429.
- 12 I. Khattech, Sur la décomposition thermique d'apatites carbonatées de type B synthétiques. Application aux apatites naturelles, Thèse de Spécialité, Tunis, 1986.