

Decomposition thermique d'hydroxyapatites carbonatées sodées

H. El Feki ^a, I. Khattech ^b, M. Jemal ^{b,*} et C. Rey ^c

^a*Faculté des Sciences de Sfax, Département de Chimie, Sfax, Tunisie*

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

^c*Laboratoire de Physico-chimie des solides U.A. C.N.R.S., 38 rue des 36 Ponts, 31400 Toulouse, France*

(Reçu le 18 août 1993; accepté le 30 août 1993)

Résumé

Une série d'hydroxyapatites carbonatées sodées (HApCO₃Na) de composition variable a été synthétisée par la méthode de précipitation. Le dosage chimique, la spectroscopie IR et la diffraction des rayons X ont permis de distinguer les HApCO₃Na faiblement carbonatées des HApCO₃Na à teneur élevée en carbonate.

L'étude de la décomposition thermique de ces phosphates réalisée par thermogravimétrie (ATG) couplée à l'analyse des gaz émis (AGE), montre qu'au delà de la déshydratation, la décarbonatation se fait en deux étapes. Compte tenu, des résultats obtenus (IR, AGE) pour ces apatites, nous avons pu attribuer la première décarbonatation à la décomposition des ions carbonate de type B. Quant à la seconde décarbonatation elle serait engendrée par la décomposition des ions carbonates de type B et A. La présence de ces derniers serait le résultat d'une restructuration du réseau.

Thermal decomposition of carbonated hydroxyapatites containing sodium ions

Abstract

A series of carbonated hydroxyapatites containing sodium ions with variable amounts of carbonate were precipitated. Chemical analyses, infrared absorption spectrometry, X-ray diffraction patterns and thermogravimetry with gas chromatography analyses were performed. The results show two decomposition temperature intervals. These intervals correspond to dehydration and decarbonation processes. The latter phenomenon takes place in two steps. The first one corresponds to CO₃²⁻ B type and the second one to CO₃²⁻ B and A type decomposition processes.

*Correspondant.

INTRODUCTION

Les apatites constituent un groupe de solides dont un des termes représentatifs bien connu est l'hydroxyapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; qui cristallise dans le système hexagonal de groupe d'espace $P6_3/m$. Ce composé présente un grand nombre de possibilités de substitutions, en particulier la substitution partielle des ions phosphate par les ions carbonate [1–4]. Cette dernière revêt une importance particulière car les ions confèrent à la structure apatitique certaines particularités: fragilisation, plus grande réactivité à l'attaque acide [5]. On distingue deux types d'apatites carbonatées [6].

(i) Les apatites carbonatées de type A dans lesquelles les ions CO_3^{2-} sont fixés le long de l'axe sénaire hélicoïdal où sont localisés habituellement les anions monovalents [7, 8].

(ii) Les apatites carbonatées de type B dans lesquelles les ions CO_3^{2-} occupent les sites des ions phosphate [3, 7, 9–11] avec création pour chaque substitution, d'une lacune dans un site calcium, une autre dans un site oxygène et une troisième dans un site des tunnels.

Dans un travail antérieur réalisé sur les fluorapatites carbonatées préparées dans un milieu riche en ions sodium, 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 [12]. Cette étude nous a permis de montrer qu'au delà de la déshydratation, la décarbonatation se fait en deux étapes, ce qui nous a amenés à suggérer la présence dans ces composés, d'ions carbonate ayant deux environnements différents. Il était intéressant de connaître l'environnement de ces ions ainsi que leur mode de décomposition dans le cas des hydroxyapatites carbonatées sodées. Pour ce faire, nous avons étudié la décomposition thermique de certaines hydroxyapatites sodées à taux de carbonatation variable. Cette étude a été entreprise par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrie couplée à l'analyse des gaz émis.

MATERIELS ET METHODS

Préparation des échantillons

Les hydroxyapatites étudiées ont été préparées selon la méthode de précipitation de Legros [3, 13] légèrement modifiée. Cette méthode consiste à verser goutte à goutte une solution de sel de calcium (0,03 M) sur une solution chauffée à 80°C et contenant du phosphate disodique hydraté (0,008 M) et du carbonate di-sodique à la concentration telle que le rapport des molarités $[\text{CO}_3^{2-}]/[\text{PO}_4^{3-}]$ dans cette solution est compris entre 0,5/1 et 50/1.

La spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X réalisées sur les produits obtenus montrent qu'il s'agit d'apatites carbonatées bien cristal-

TABLEAU 1

Paramètres cristallographiques et taux de carbonatation des produits chauffés à 400°C

Numero de l'échantillon	Massique en carbonate/%	Paramètre cristallographique	
		$a/\text{Å}^a$	$c/\text{Å}^b$
1	3,61	9,415	6,882
2	5,95	9,397	6,890
3	11,23	9,355	6,899
4	16,59	9,340	6,904
5	18,87	9,315	6,917
6	20,96	9,307	6,921
7	23,28	9,293	6,929
8	24,98	9,283	6,922

^a $\pm 0,05 \text{ Å}$. ^b $\pm 0,0005 \text{ Å}$.

lisées et ne renfermant aucune phase étrangère. Leur taux de carbonatation a été déterminé par une technique gravimétrique utilisant l'attaque acide [14].

Le Tableau 1 regroupe les paramètres cristallographiques et les taux de carbonatation des produits chauffés à 400°C.

Thermogravimétrie et analyse des gaz émis

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée en utilisant une thermobalance "Ugine Eyraud" type B60. La sensibilité des enregistrements est comprise entre 25 et 50 μg par millimètre de papier enregistreur. Nous avons enregistré également la courbe DTG (courbe thermogravimétrique dérivée). Cette dernière renseigne sur les vitesses de réaction et permet de préciser les débuts et les maxima des pertes de masse.

L'échantillon placé dans une nacelle en alumine est chauffé à l'aide d'un four électrique à programmation, à la vitesse de 300°C h^{-1} .

Le balayage gazeux de l'échantillon se fait par un courant ascendant d'hélium "U" introduit par le bas du tube laboratoire. Ce flux rencontre un courant descendant qui a traversé auparavant le capôt de la thermobalance. Les gaz s'échappent ensuite par une ouverture située entre le capôt et la nacelle. A la sortie, le débit gazeux est de $2,5 \text{ l h}^{-1}$. Le repérage de la température s'effectue par l'intermédiaire d'un thermocouple placé au voisinage immédiat de la nacelle. A la sortie du four les gaz sont desséchés puis envoyés sur un analyseur à catharomètre "Intersmat" type IGC 120 ml, muni de deux colonnes montées en parallèle. Les conditions d'utilisation des colonnes ainsi que les temps de rétention de certains gaz ont été déterminés préalablement en utilisant des gaz étalons [15].

L'analyse chromatographique a été effectuée de manière répétitive à des intervalles de temps d'une minute. Les injections répétées permettent de

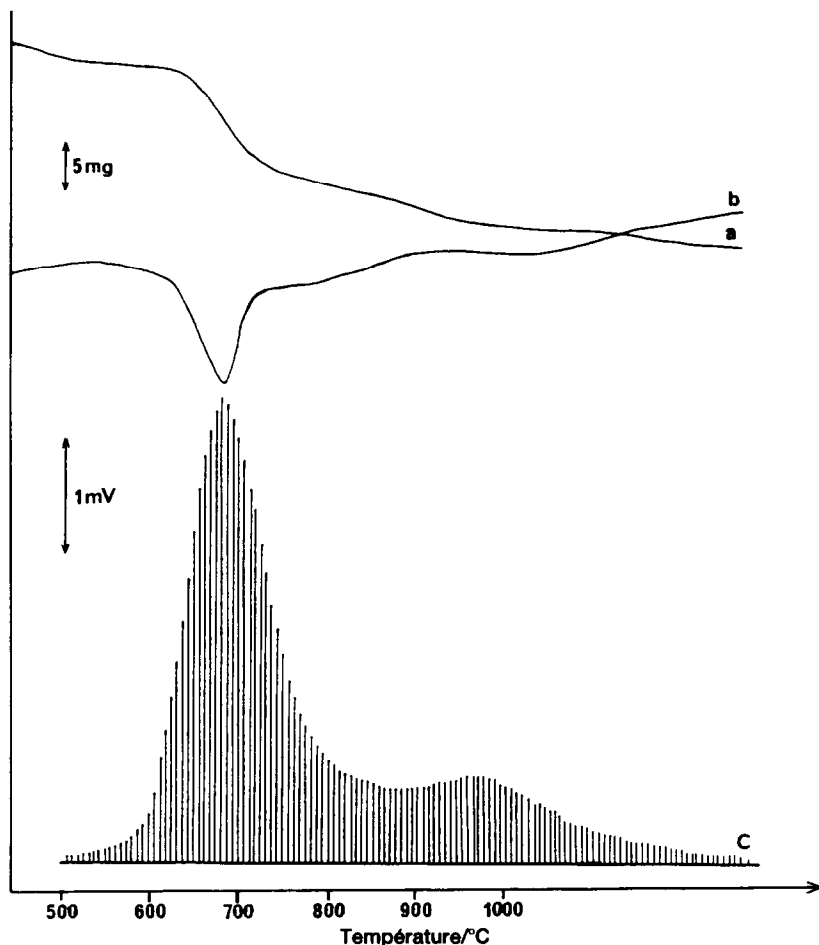


Fig. 1. Courbe TG (a), DTG (b) et pics chromatographiques du CO₂ (c) obtenus lors de la décomposition de l'échantillon 6; vitesse de chauffage 300°C h⁻¹.

contrôler régulièrement la concentration des gaz dégagés dans le mélange gazeux. Il en résulte une ou plusieurs séries de pics chromatographiques dont l'enveloppe donne la courbe de dégagement de chaque gaz et renseigne sur la cinétique de dégagement des gaz émanant du solide. La Fig. 1 regroupe les courbes TG et DTG ainsi que les pics chromatographiques de CO₂. Ces enregistrements ont été obtenus avec l'échantillon numero 6.

Diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge

Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons préparés et chauffés à différentes températures ont été obtenus en utilisant un appareil de type CGR théta 60, équipé d'une anticathode au cobalt et d'un mono-

chromateur associé à une chambre de focalisation Seeman–Bohlin dans un montage dissymétrique ($\lambda = 1,78892 \text{ \AA}$).

Les spectres infrarouge enregistrés ont été obtenus en utilisant un spectromètre à double faisceaux explorant la région comprise entre 4000 et 200 cm^{-1} . Les pastilles ont été préparées selon la technique de Hannah et Swinehart [16], qui consiste à broyer uniquement le produit à analyser. Le bromure de potassium (KBr) est ensuite rajouté à la poudre obtenue et le mélange est homogénéisé par une spatule puis pastillé.

RESULTATS

L'analyse thermogravimétrique montre que ces apatites se décomposent en deux étapes principales et ce quelle que soit leur teneur en carbonate. La première étape de décomposition se manifeste entre l'ambiante et 400°C et correspond à un départ d'eau d'hydratation et d'eau intercrystalline [17, 18]. La deuxième étape de décomposition est plus importante de point de vue perte de masse. Elle se manifeste à partir de 650°C et correspond à la décarbonatation. En effet l'analyse des gaz émis montre que ces derniers sont constitués de CO_2 uniquement.

Dans le domaine de température correspondant à la décarbonatation, les courbes TG présentent pour tous les échantillons d'apatites étudiés un changement de pente accentué aux environs de 750°C , celui-ci correspond à un maximum de dégagement sur les courbes enveloppes de CO_2 . Parallèlement les paramètres cristallographiques a et c des échantillons riches en carbonate (Fig. 2) évoluent de façon continue à partir de 650°C vers ceux de l'hydroxyapatite ($a = 9,422 \text{ \AA}$; $c = 6,883 \text{ \AA}$) [19]. Ces apatites se transforment en un mélange d'apatite non carbonatée, de chaux et d'oxyde de sodium.

Par ailleurs, et comme dans le cas de leurs homologues exempts d'ions sodium, précédemment étudiées [20], l'anhydride carbonique est le seul gaz détecté après traversée de la colonne desséchante. De plus les spectres infrarouge des hydroxyapatites chauffées à différentes températures ne présentent pas les bandes cyanate et cyanamide observées dans les produits précédents. Ce qui exclut la présence d'impuretés azotées dans ces phosphates.

L'examen de l'enveloppe des pics de CO_2 fait apparaître deux étapes de décarbonatation qui sont caractérisées par deux "maxima". Nous avons regroupé sur la Fig. 3 les enveloppes des pics de CO_2 obtenues pour des échantillons d'hydroxyapatite sodées variablement carbonatés. On peut y remarquer la présence de ces deux cinétiques de décarbonatation. La première est maximale aux alentours de 700°C et la seconde présente un maximum situé entre 950°C et 1000°C .

A la différence de leurs homologues fluorés [12]; les hydroxyapatites carbonatées se décomposent à des températures plus élevées et leur décarbonatation présente deux cinétiques bien distinctes.

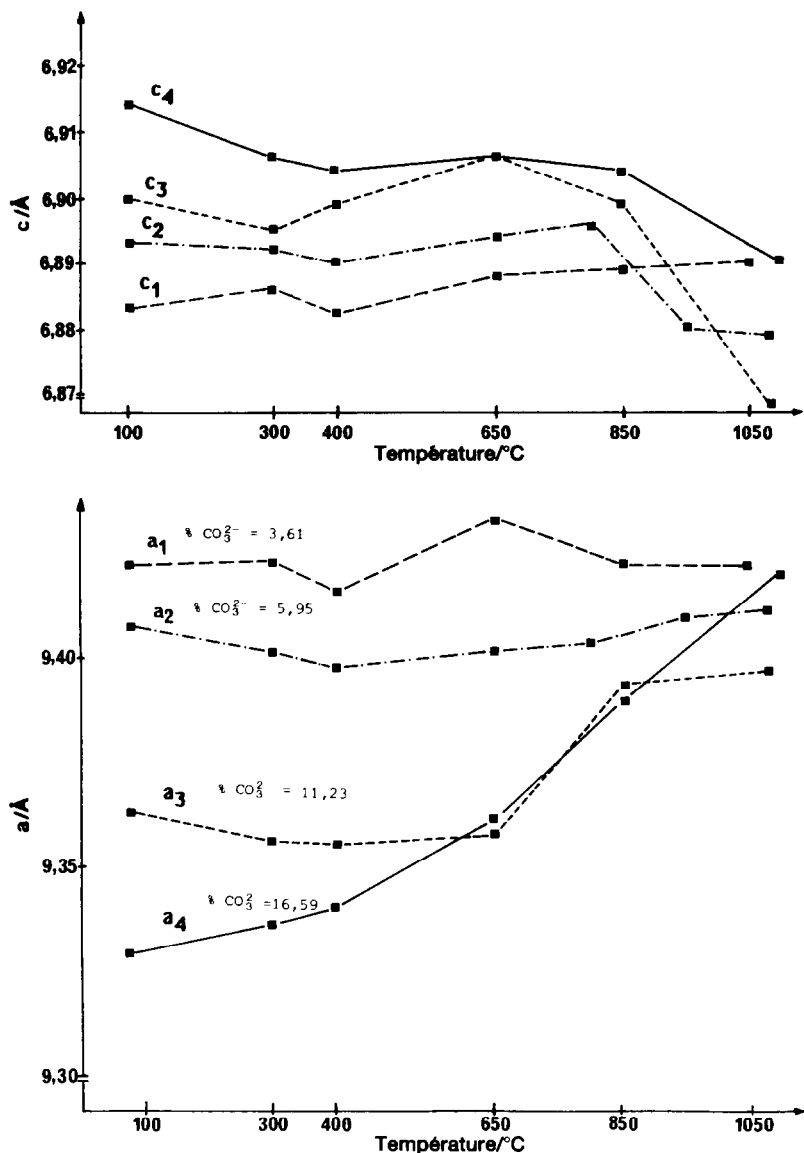


Fig. 2. Courbe de variation des paramètres cristallographique a et c en fonction de la température de quelques échantillons de HApCO_3Na : (a_1, c_1) = échantillon 1; (a_2, c_2) = échantillon 2; (a_3, c_3) = échantillon 3; (a_4, c_4) = échantillon 4.

Cette différence de comportement est probablement en relation avec leur aptitude à la carbonatation dans les sites A. On peut aussi remarquer qu'à mesure que le taux de carbonatation augmente, le premier "maximum" se déplace vers les faibles températures tandis que le second se déplace vers les températures plus élevées (Fig. 3). Par contre, dans le cas des fluorapatites carbonatées sodées, le premier maximum s'est déplacé vers les températures

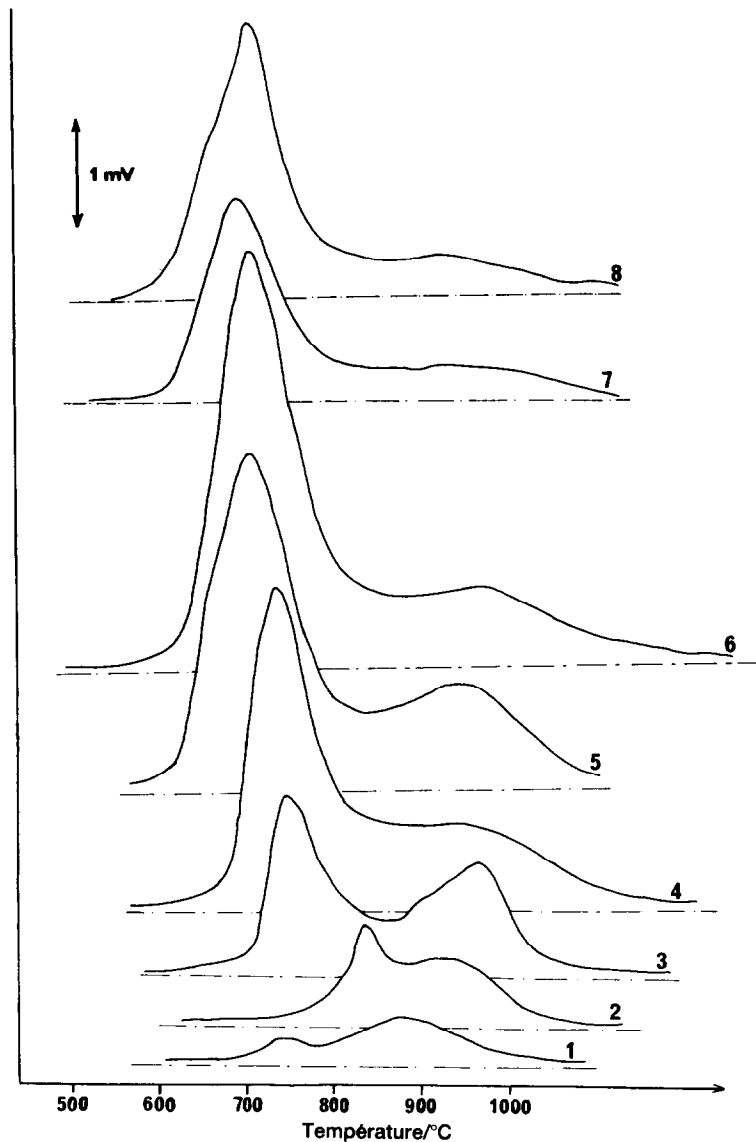


Fig. 3. Enveloppes des pics chromatographiques du CO_2 obtenues en décomposant les HApCO_3Na par chauffage sous hélium à raison de 300°C h^{-1} (les enregistrements 7 et 8 ont été obtenus par la décomposition de 50 mg de produit, alors que pour les autres la masse utilisée est de 100 mg).

plus élevées et le second garde à peu près la même position lorsque le taux de carbonatation augmente [12].

Il nous a paru intéressant de compléter l'analyse thermogravimétrique couplée à l'AGE par l'étude par diffraction des rayons X et spectroscopie IR d'une série d'apatites chauffées successivement à différentes températures

sous hélium. Ce qui a permis de distinguer les hydroxyapatites faiblement carbonatées (jusqu' à 1,5 ion par maille), des hydroxyapatites à teneur forte en carbonate (entre 1,5 et 3 ions CO_3^{2-} par maille).

Les apatites faiblement carbonatées

Les spectres IR des produits chauffés au delà de 70°C et jusqu'à 650°C (Fig. 4) présentent, outre les bandes caractéristiques des apatites carbonatées de type B (870 , 1420 et 1455 cm^{-1}), la bande caractéristique d'ions HPO_4^{2-} dans ce type de produits (873 cm^{-1}). On observe également au delà de 70°C la présence dans tous les échantillons faiblement carbonatés, d'une bande située à 2340 cm^{-1} caractéristique du gaz carbonique libre [21], d'un épaulement à 1225 cm^{-1} caractéristique des ions pyrophosphate, ainsi que

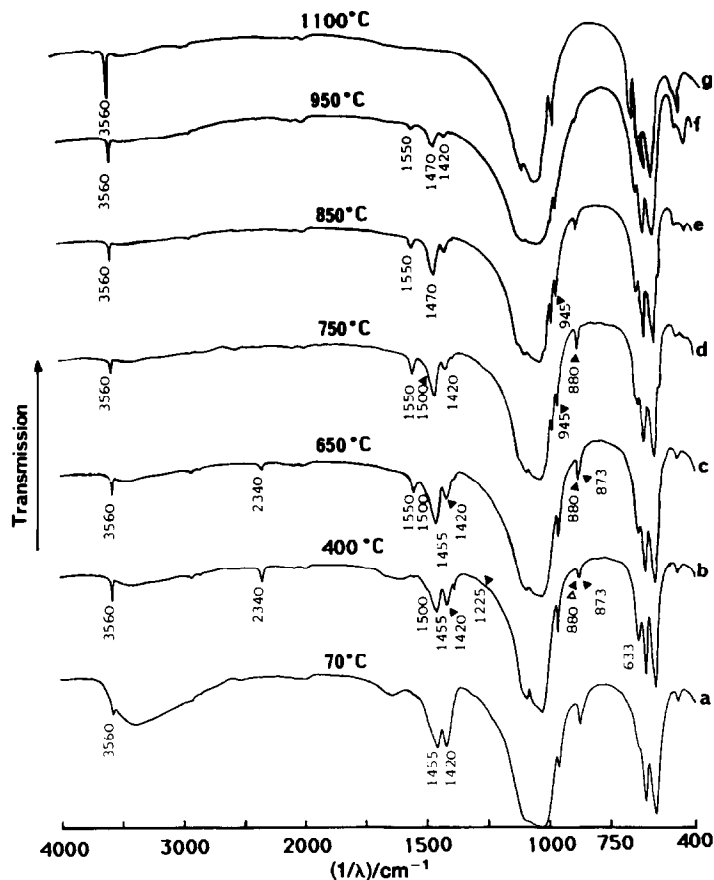


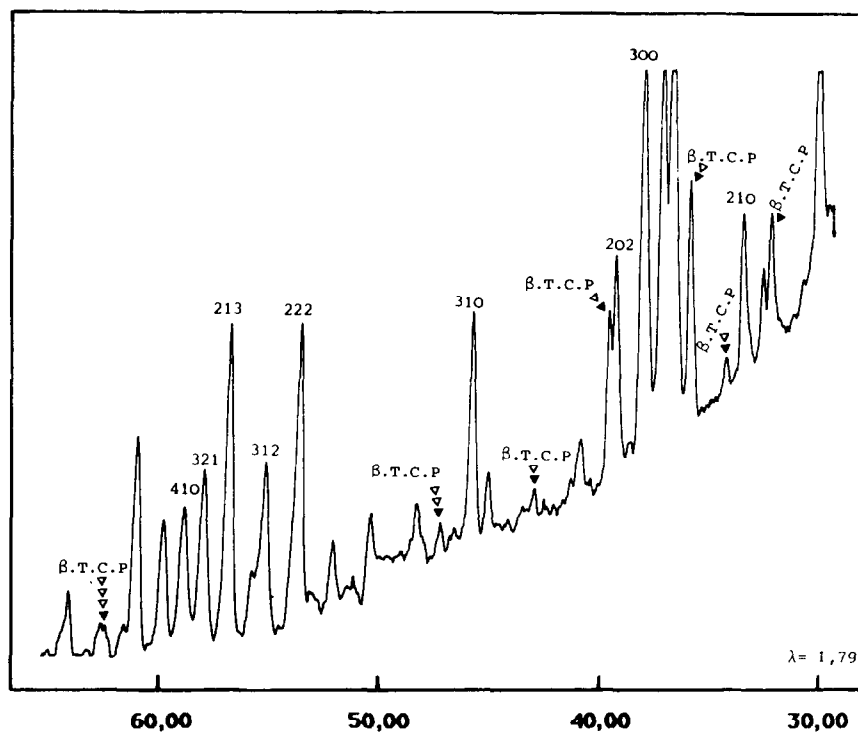
Fig. 4. Spectres IR d'une HApCO_3Na faiblement carbonatée (échantillon 1; $\text{CO}_3^{2-} = 3,61\%$) chauffée à différentes températures sous hélium.

deux épaulements à 880 et 1550 cm^{-1} relatifs respectivement aux modes de vibration ν_2 et ν_3 des ions CO_3^{2-} de type A. A partir de 650°C, ces deux derniers se transforment en bandes et parallèlement les bandes 2340 cm^{-1} , 633 cm^{-1} ($\nu_L \text{OH}^-$) et 3560 cm^{-1} ($\nu_S \text{OH}^-$) diminuent d'intensité.

A partir de 750°C, on observe l'apparition d'une bande à 945 cm^{-1} relative aux ions phosphate du β -TCP (phosphate tricalcique β), cette nouvelle phase a été également observée sur les diagrammes de diffraction des rayons X des produits chauffés au delà de cette température (Fig. 5).

Les spectres des produits chauffés à partir de 850°C révèlent une disparition totale de la bande due aux ions pyrophosphate. Par ailleurs, les bandes des ions carbonate de type A augmentent d'intensité, au dépends des bandes des ions CO_3^{2-} de type B (873, 1420 et 1455 cm^{-1}).

A partir de la température 950°C, on observe sur les spectres IR une diminution des intensités des bandes carbonates aussi bien de type A (880, 1500, 1550 cm^{-1}) que de type B (873, 1420 et 1455 cm^{-1}).



20

Fig. 5. Spectres de rayons X ($\lambda = 1,79 \text{ \AA}$) d'une HApCO_3Na faiblement carbonatée (échantillon 1; $\text{CO}_3^{2-} = 3,61\%$) chauffée à 850°C sous hélium.

Les apatites fortement carbonatées

Les spectres IR de ces apatites chauffées ne présentent pas les bandes caractéristique des ions HPO_4^{2-} et du CO_2 libre (Fig. 6), observées précédemment. Cependant, ces spectres montrent dès les basses températures la présence des carbonates de type A, en plus de celles de type B. Pour les températures élevées, l'intensité des bandes des ions carbonate diminue à mesure que la température augmente avec toutefois un diminution beaucoup plus importante pour les carbonates de type B que pour ceux de type A. Parallèlement, on observe l'apparition des bandes relatives aux ions OH^- de l'apatite (633 et 3560 cm^{-1}) et de la chaux (3640 cm^{-1}). L'intensité de ces dernières augmente au fur et à mesure que la température augmente. En plus, nous remarquons vers 1000°C , la présence de deux nouvelles bandes à 3545 et 745 cm^{-1} attribuables aux ions OH^- avoisinant l'ion Na^+ [11].

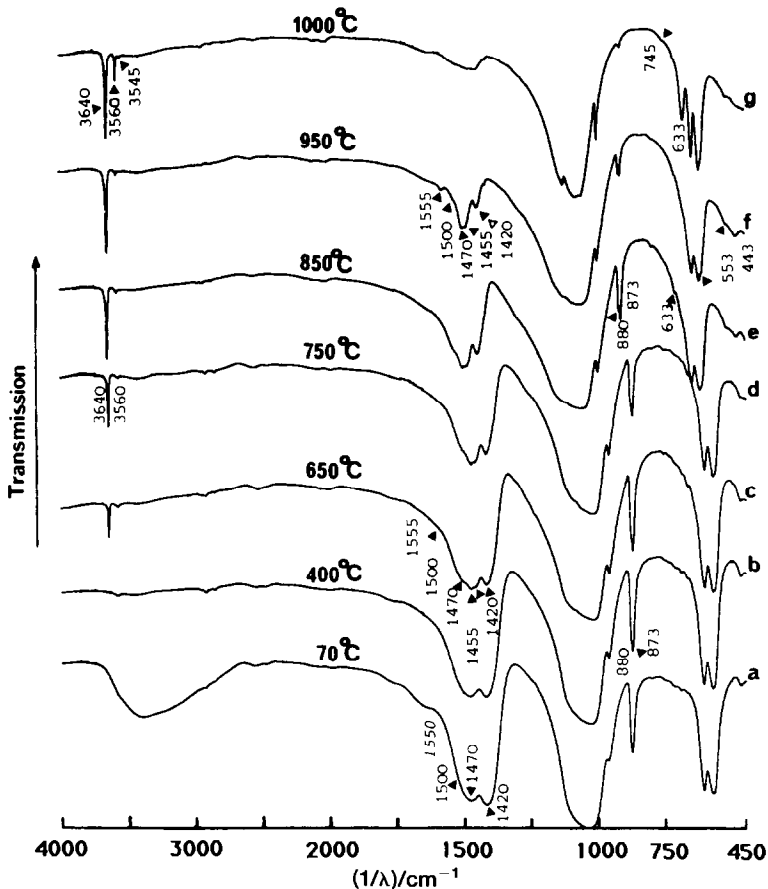
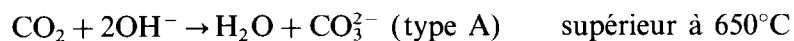
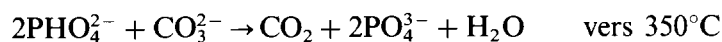


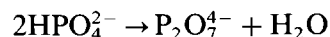
Fig. 6. Spectres IR d'une HApCO_3Na fortement carbonatée (échantillon 4; $\text{CO}_3^{2-} = 16,59\%$) chauffée à différentes températures sous hélium.

DISCUSSION

La présence des ions carbonate du type A dans les hydroxyapatites faiblement carbonatées chauffées jusqu'à 650°C est probablement le résultat de la réaction entre les ions hydroxyle des tunnels et le gaz carbonique piégé dans le réseau de ces phosphates. Ce gaz résulte de la réaction des ions HPO_4^{2-} avec les carbonates apatitiques. Deux réactions successives peuvent être envisagées



En plus des résultats IR, ces interprétations se trouvent corroborées par l'absence de CO_2 dans les gaz émanant du solide entre 200 et 650°C. Les ions HPO_4^{2-} excédentaires subissent également une réaction de déshydratation pour donner les ions pyrophosphates selon le schéma



A 750°C, les ions pyrophosphate ainsi formés réagiraient avec les ions hydroxyle pour donner le β -TCP, caractérisé par la bande 945 cm^{-1} . La diminution d'intensité de cette bande à partir de 850°C serait due à la réaction entre le β -TCP et la chaux qui apparaît progressivement au fur et à mesure de la décomposition.

Par ailleurs, au delà de 650°C les bandes dues aux ions carbonate de type A augmentent d'intensité au détriment de celles dues à ces ions dans les sites de type B. Cette évolution est observable dans tous les échantillons d'apatites hydroxylées étudiées quel que soit leur taux de carbonatation. Elle paraît d'une manière plus nette pour les faiblement carbonatées. Les ions carbonate ont donc tendance à se fixer dans les sites de type A. Ce processus qui se fait parallèlement à une décarbonatation globale, doit être accompagné d'une restructuration du réseau au cours du chauffage, tendant à combler le squelette formé par les groupements PO_4^{3-} . Ce phénomène a été aussi observé par Dowker [22] et Holcomb et Young [23], pour des matériaux biologiques. Ces auteurs ont en effet montré que la restructuration intervient dès 400°C et peut donner de façon transitoire une apatite de type A.

Ce réarrangement structural accompagne la migration d'une partie des ions carbonate des sites B vers les sites A. Au cours du chauffage, ces derniers ont tendance à se décomposer plus lentement et à des températures plus élevées. Ce qui se traduit par une courbe enveloppe se terminant vers les hautes température par une "traînée". Nous avons en effet vérifié que les hydroxyapatites carbonatées de type A soumises aux mêmes conditions de traitement présentent précisément ces caractéristiques de décomposition [24]. Ceci nous amène à attribuer le premier maximum des courbes enve-

lottes à la décomposition des ions carbonate de type B et le second à la décomposition des ions carbonate des sites B et A.

RÉFÉRENCES

- 1 O.R. Trautz, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 60 (1955) 696.
- 2 D.R. Simpson, *Am. Miner.*, 49 (1964) 363.
- 3 R.Z. Legeros, Ph.D. Thesis, New York, 1967.
- 4 G. Bonel, Thèse d'état, Toulouse, 1970.
- 5 R. Saint-Guilher, C.R. Coll. Int. Phos. Min. Solides, Toulouse, 1967.
- 6 R.Z. Legeros, O.R. Trautz, E. Klein et J.P. Legeros, *Experimentia*, 24 (1969) 5.
- 7 G. Bonel, *Ann. Chim. (Paris)*, 7 (1972) 65, 127.
- 8 J.C. Rombe, G. Bonel et G. Montel, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 265 (1967) 1113.
- 9 R.Z. Legeros, J.P. Legeros, O.R. Trautz et E. Klein, *J. Dent. Res.*, 43 (1964) 75.
- 10 J.C. Labarthe, Thèse de 3ème Cycle, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1973.
- 11 C. Vignoles, Thèse de 3ème Cycle, Université Paul Sabatier de Toulouse, 1973.
- 12 H. El Feki, I. Khattech et M. Jemal, *J. Chim. Phys.*, (1991) 88, 1885–92.
- 13 R.Z. Legeros, *Nature*, 206 (1965) 403.
- 14 H. El Feki et M. Jemal, *Analisis*, 17 (1989) 460.
- 15 I. Khattech, Thèse de Spécialité, Faculté des Sciences de Tunis, 1986.
- 16 R.N. Hannah et J.S. Swinehart, *Experiments in Techniques of Infrared Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Norwalk, CT, 1974.
- 17 J.C. Labarthe, G. Bonel et G. Montel, *Ann. Chim.*, 8 (1973) 289–301.
- 18 M. Vignoles, Contribution à l'étude des apatites carbonatées de type B, Thèse d'Etat, Toulouse, 1984.
- 19 R.A. Young et J.C. Elliot, Atomic-scale bases for several properties of apatites, *Arch. Oral Biol.*, 11 (1966) 699–707.
- 20 I. Khattech et M. Jemal, *Thermochim. Acta*, 118 (1987) 267–275.
- 21 L. Winand, C.R. Coll. Int. Phosph. Min. Solides, Toulouse, 1967.
- 22 S.E.P. Dowker, Ph.D. Thesis, University of London, 1980.
- 23 D.W. Holcomb et R.A. Young, *Calif. Tiss. Int.*, 31 (1980) 189.
- 24 I. Ntahomvukiye, D.E.A., Faculté des Sciences de Tunis, 1991.