

PHOSPHATE TRICALCIQUE APATITIQUE - CARBONATE DE CADMIUM ETUDE DE L'EFFET THERMIQUE EN ABSENCE ET EN PRESENCE D'AIR (*)

M. FERHAT - A. HAMAD - S. CHEMLAL

Laboratoire de Chimie - Physique Générale
Université Mohamed V - Faculté des Sciences Rabat - Maroc

INTRODUCTION

Les phosphates noirs du Maroc (Youssoufia) contiennent des impuretés organiques et métalliques dont il n'est pas sans intérêt d'étudier le comportement quand on les calcine pour les débarrasser de ces matières organiques. Parmi ces impuretés métalliques il y a le Cadmium qui présente un comportement particulier lors de la calcination. Ainsi, le but du présent article est l'étude d'une nouvelle apatite ; l'hydroxyapatite cadmiocalcique préparée à partir du mélange équimolaire orthophosphate tricalcique apatitique-carbonate de cadmium.

L'étude physico-chimique que nous avons réalisée révèle que la stabilité de cette hydroxyapatite cadmiocalcique dépend de la nature de l'atmosphère sous laquelle a été soumis le mélange. En effet, un traitement thermique d'une durée voisine de douze heures sous atmosphère inerte aboutit à la décomposition de l'hydroxyapatite. Par contre, traité dans les mêmes conditions mais en présence d'air, le mélange se transforme en hydroxyapatite cadmiocalcique qui ne se décompose pas sous l'effet thermique.

I - ETUDE DU MELANGE ORTHOPHOSPHATE TRICALCIQUE APATITIQUE-CARBONATE DE CADMIUM CHAUFFE EN ABSENCE D'AIR

Nous avons préparé (1) un mélange équimolaire d'orthophosphate tricalcique apatitique et de carbonate de calcium commercial. (Prolabo) que nous avons broyé dans un mortier en agate, puis chauffé de 100 à 900°C, par pas de 100°C et pendant deux heures par palier.

I - A - Résultats expérimentaux

Dans cette partie nous rappelons brièvement l'ensemble des résultats obtenus (1) par RX et IR quand on chauffe le mélange à différentes températures dans une atmosphère inerte (N₂ desséché) depuis 100°C à 900°C, et exposerons ceux obtenus par ATG et analyse chimique.

I - A - 1 Diffraction des rayons X**

On rappelle que l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X (Co, k_α) a permis de mettre en évidence d'une part une variation de la cristallinité de l'apatite lorsque le mélange est chauffé au delà de 500°C (Fig. 1a) et d'autre part une diminution de l'intensité des raies de CdO à partir de cette même température jusqu'à la disparition totale de ses raies à 800°C (fig. 1b) ; cependant on a montré que les paramètres cristallographiques de cette apatite obtenue à 800°C (a = 9,417 Å, c = 6,873 Å) sont comparables à ceux d'une hydroxyapatite. De plus on a remarqué que lorsque cette apatite est chauffée pendant 14 heures à 900°C elle se décompose en donnant naissance au phosphate tricalcique anhydre β de paramètres a = (10,44 ± 0,01) Å et c = (37,59 ± 0,01) Å donnés dans le système hexagonal (fig. 1c).

* Présenté aux "Troisièmes Journées de Chimie de Tunisie" - 16/18 Novembre 1984, Sousse - Tunisie.

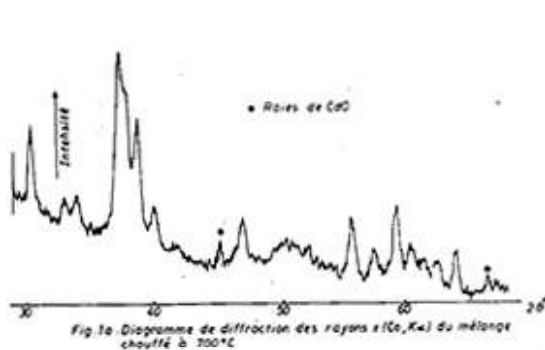


Fig. 1a. Diagramme de diffraction des rayons α (Co, K_{α}) du mélange chauffé à 700°C.

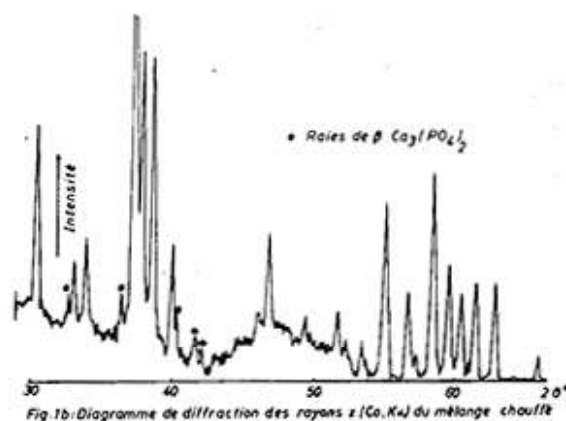


Fig. 1b. Diagramme de diffraction des rayons α (Co, K_{α}) du mélange chauffé à 800°C.

I - A - 2 - Spectrographie infrarouge

L'examen des spectres d'absorption infrarouge des différents échantillons chauffés jusqu'à 800°C a montré la persistance de la bande située à 3560 cm^{-1} relative à la vibration des ions OH dans l'apatite et ceci jusqu'à 800°C.

De plus on a observé une diminution de l'intensité de la bande située à 875 cm^{-1} relative aux ions HPO_4^{2-} . Ainsi le spectre d'absorption infrarouge du mélange chauffé à 800°C est similaire à celui d'une apatite hydroxylée alors que le spectre du même mélange chauffé 14 heures à 900°C est celui du phosphate tricalcique anhydre β (Fig. 2).

I - A - 3 - Analyse thermogravimétrique

La courbe d'analyse thermogravimétrique ne révèle qu'une seule perte de poids entre 300 et 400°C, en plus de la perte de poids habituelle de l'eau de cristallisation de l'apatite et l'eau de déshydratation des ions HPO_4^{2-} . Cette perte de poids entre 300 et 400°C (fig. 3) a été attribuée au départ de CO_2 dû à la décarbonatation de CdCO_3 .

Cependant quand on chauffe le mélange au delà de 400°C, on observe une reprise de poids qui commence aux environs de 800°C, comme le montre la courbe d'analyse thermogravimétrique de la figure 3. Cette reprise de poids est de l'ordre de 0,75% par rapport au mélange non chauffé. Elle s'achève aux environs de 930°C. On rappelle que ce phénomène est observé pour une vitesse de chauffage de l'ordre de 300°C/h et sous un balayage continu d'azote. L'interprétation de ce phénomène sera donnée dans la deuxième partie.

I - A - 4 - Analyse chimique

a - dosage du cadmium

Les résultats du dosage du cadmium dans les différents échantillons du mélange sont reportés dans le tableau ci-après.

Ces résultats montrent que la teneur en cadmium dans le mélange chauffé jusqu'à 800°C garde une valeur constante, aux erreurs expérimentales près alors que lorsque ce mélange est chauffé 14 heures

** Le décalage des positions des raies de Bragg observé sur les figures est dû simplement au fait qu'on a utilisé deux rayonnements différents : (Cu, K_{α}) et (Co, K_{α}).

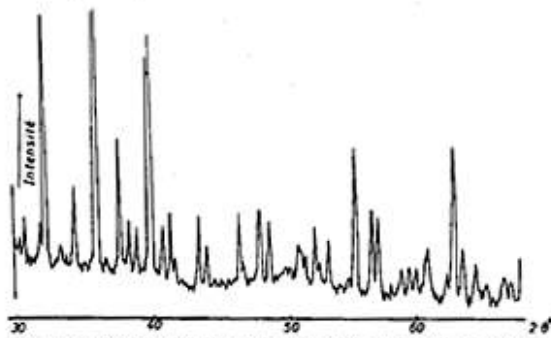


Fig.1: Diagramme de diffraction des rayons X (Co, K α) de mélange chauffé à 500°C

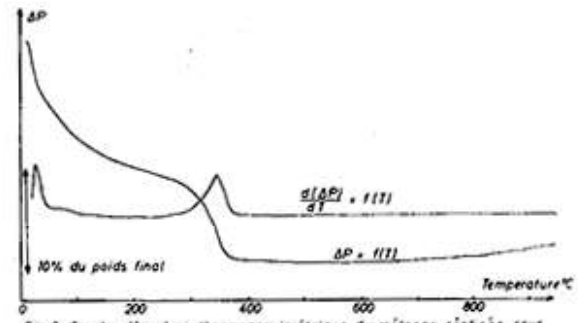


Fig.3: Courbe d'analyse thermogravimétrique du mélange réalisée sous atmosphère inerte à 300°C/h

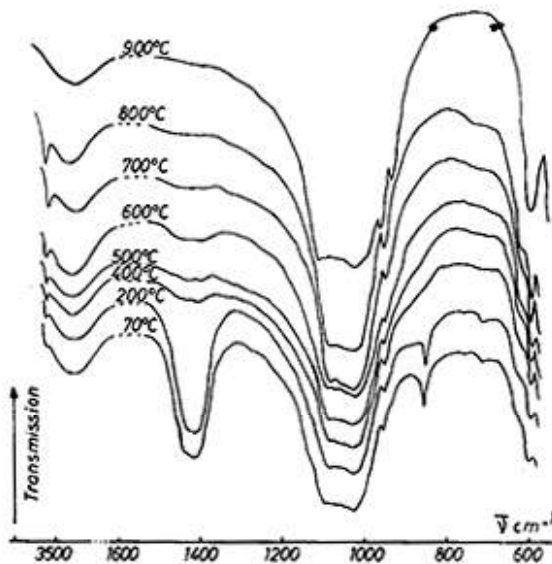


Fig.2: Spectre d'absorption infrarouge du mélange chauffé à différentes températures

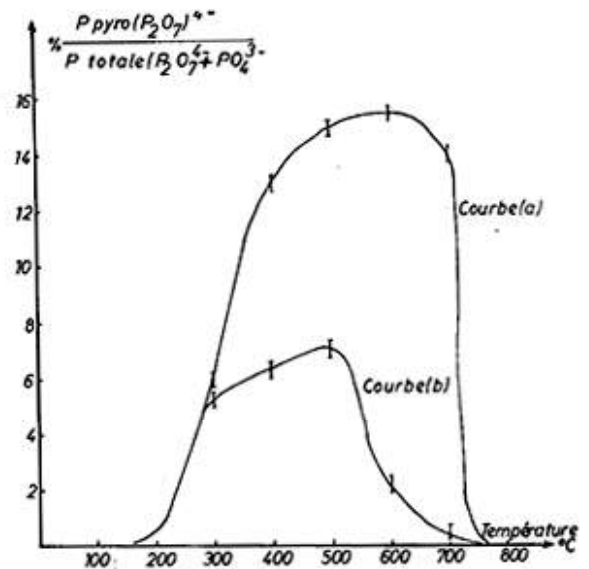


Fig.4: Variation en fonction de la température de la teneur en ion $B_2O_7^{4-}$
 Courbe (a) l'orthophosphate tricalcique apatitique
 Courbe (b) de son mélange avec $CdCO_3$

Tableau des résultats du dosage du cadmium **

- Echantillons	- % pondéral du cadmium
- mélange non chauffé	10,0 ± 0,5
- mélange chauffé 2 heures à :	10,0 ± 0,5
- 400°C	10,03 ± 0,5
- 500°C	10,03 ± 0,5
- 600°C	10,03 ± 0,5
- 700°C	9,6 ± 0,5
- 800°C	11,0 ± 0,5
- mélange chauffé 14 heures à 900°C	1,2 ± 0,2

** Le dosage du cadmium a été réalisé par absorption atomique aux laboratoires du Cerphos. Le pourcentage pondéral en cadmium a été déterminé par rapport à la masse de l'échantillon préparé.

à 900°C sa valeur décroît d'environ 90%. Nous rappelons que le mélange a été chauffé sous gaz inerte (l'azote), la montée en température a été de 100°C à 100°C et la durée de chauffage était de deux heures par palier de température, sauf à 900°C où le chauffage a duré 14 heures. Ce phénomène de perte du cadmium n'a pas été observé en ATG du fait que nous n'avions pas la même cinétique de chauffage. Après un chauffage du mélange à 930°C nous observons au contraire une reprise de poids.

b - dosages des orthophosphates par colorimétrie

Les ions orthophosphate PO_4^{3-} ont été dosés par colorimétrie, selon la méthode classique décrite par GEE et DEITZ (3). Elle consiste à mesurer la densité optique de la coloration jaune du complexe phosphovanadomolybdate en milieu HClO_4 1N. Dans le cas où le solide contient des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, ces derniers sont hydrolysés en milieu acide fort à 100°C. La teneur en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ correspond ainsi à la différence entre la teneur en ions PO_4^{3-} de la solution après hydrolyse totale des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ et la teneur en ions PO_4^{3-} de la même solution avant toute hydrolyse. L'erreur est de l'ordre de 0,3%.

Dans le cas de l'orthophosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_5(\text{HPO}_4)_3\text{OH}$, chauffé seul nous avons une première réaction de déshydratation des ions HPO_4^{2-} à l'intérieur du cristal qui conduit à la formation des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (3). Cette réaction est traduite par une augmentation de la teneur en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ suivant la courbe (a) de la figure 4, exprimant le $\% \frac{\text{P(pyro)}}{\text{P(total)}}$ en fonction de la température de chauffage décrite par HEUGHEBAERT. La teneur maximum 15,5% environ est atteinte vers 550°C, au delà de 650°C nous assistons à une décroissance brutale du fait de la réaction des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ avec les ions OH de l'apatite (3).

Cependant dans le cas du mélange d'orthophosphate tricalcique apatitique et du carbonate de cadmium les résultats du dosage (courbe (b) - fig 4.) montrent que la teneur maximum en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ne dépasse pas 7% et est atteinte aux environs de 500°C. Au delà de cette température nous assistons à une décroissance rapide de la teneur en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ qui s'annule au delà de 700°C.

L'ensemble de ces résultats sera ainsi discuté et interprété dans la partie suivante.

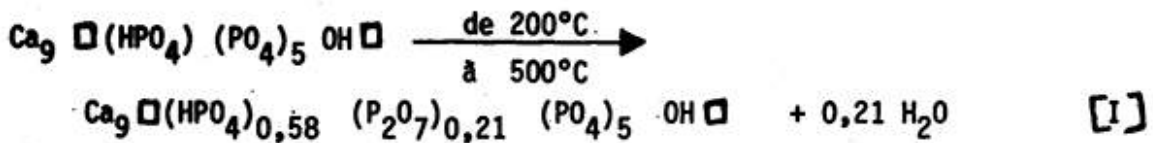
I - B - INTERPRETATION ET DISCUSSION

Lors de l'étude de la réaction entre le carbonate de cadmium et l'orthophosphate tricalcique apatitique (1) on a mis en œuvre un ensemble de réactions intervenant dans deux domaines de températures de l'ambiante à 400°C et de 400°C à 800°C. Compte tenu de ces résultats et de ceux obtenus par analyse chimique ainsi que des nouvelles observations faites en ATG, il apparaît alors que toutes les réactions faisant intervenir soit les ions HPO_4^{2-} soit les ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ se produisent à des températures inférieures à 800°C. Cependant l'analyse thermogravimétrique du mélange a révélé une reprise de poids lorsque ce dernier est chauffé au delà de 800°C. L'ensemble de ces phénomènes sera rassemblé en deux sortes de réactions : les réactions se produisant aux basses températures (1) et les réactions se produisant à haute température.

I - B - 1 - Réactions se produisant aux basses températures

a - Réaction de déshydratation des ions HPO_4^{2-}

L'analyse chimique des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ (fig. 4), montre que la teneur maximum obtenue en ces ions dans le cas du mélange chauffé à différentes température (courbe b) est de l'ordre de 7% calculée par rapport au phosphore total. On voit ainsi que seulement 42% des ions HPO_4^{2-} c'est-à-dire 0,42 mole de HPO_4^{2-} par mole d'apatite ont été transformés en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. De plus cette teneur est atteinte aux environs de 500°C. Ainsi on peut écrire cette réaction selon l'équation :



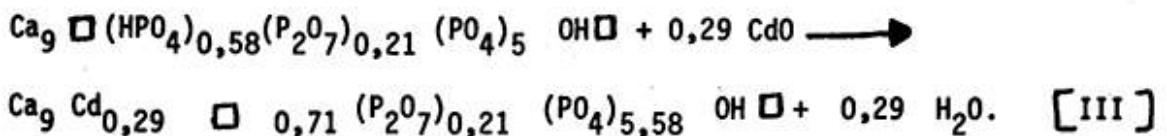
b - Réaction de décomposition de CdCO_3

Cette réaction est mise en évidence par la diffraction des rayons X, spectrographie infrarouge et analyse thermogravimétrique. Elle intervient entre 300 et 400°C selon l'équation :



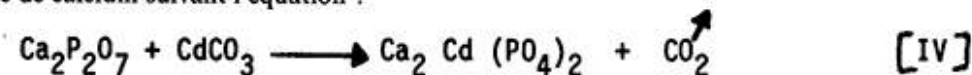
c - Réaction des ions HPO_4^{2-} avec CdO

La spectrographie infrarouge a montré la disparition totale de la bande située à 875 cm^{-1} (relative aux ions HPO_4^{2-} de l'apatite) quand le solide est chauffé au delà de 500°C. Ceci montre qu'à cette température la totalité des ions HPO_4^{2-} a réagi. Cependant l'analyse chimique montre que seulement 42% de ces ions ont été transformés en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Par conséquent les 58% des ions HPO_4^{2-} réagissent avec CdO dès l'apparition de ce dernier. Ainsi, comme le montre la courbe b de la figure 4, on assiste à une réaction des ions HPO_4^{2-} avec CdO et ceci au delà de 300°C. Cette réaction peut être décrite selon l'équation :

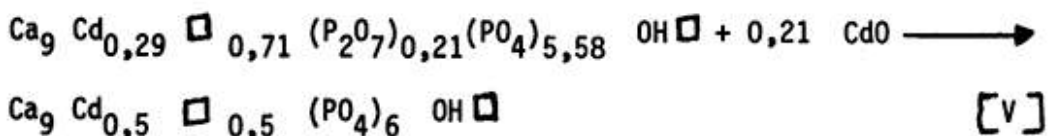


d - Réaction des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ avec CdO

Le dosage des ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ montre que les ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ formés au cours du chauffage, réagissent à partir de 500°C. D'autre part on a montré que l'intensité des raies de diffraction des rayons X de CdO diminue (1) quand le mélange est chauffé au delà de 500°C. Cette décroissance simultanée de la teneur en ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ et de CdO confirme la réaction proposée entre ces ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ de l'apatite et CdO . Nous rappelons que MACAROVICI (5) a étudié la réaction entre le carbonate de cadmium et le pyrophosphate de calcium suivant l'équation :



conduisant à la phase $\text{Ca}_2\text{Cd} (\text{PO}_4)_2$. Ainsi dans le cas de notre mélange la réaction entre les pyrophosphate et l'oxyde de cadmium intervient entre 500 et 800°C selon l'équation :

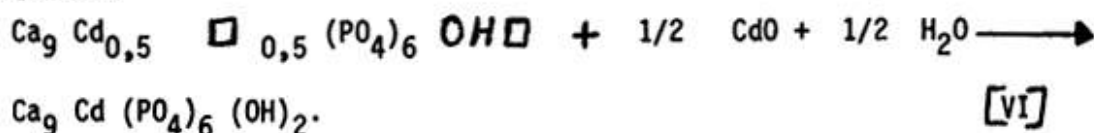


I - B - 2 - Réaction se produisant à haute température

a - Réaction d'addition de CdO restant

Jusqu'ici uniquement la moitié du cadmium mélangé avec l'apatite a réagi pour donner un mélange d'oxyde de cadmium et d'apatite cadmiocalcique lacunaire (1). Cependant l'analyse thermogravimétrique montre qu'aux environs de 800°C une reprise de poids apparaît. D'autre part la diffraction des rayons X du même mélange, mais chauffé deux heures à 800°C, montre la disparition des raies de CdO .

On peut dire ainsi que le CdO restant réagit avec l'apatite par réaction d'addition (qui n'intervient en général qu'à haute température) en donnant naissance à une hydroxyapatite cadmiocalcique selon l'équation :

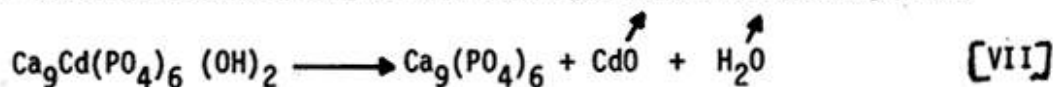


Cette réaction fait intervenir 0,5 mole de H₂O par mole d'apatite. Ce qui se traduit par un gain de poids de 0,83% environ calculé par rapport à l'hydroxyapatite cadmiocalcique obtenue. Cette reprise de poids est dans le même ordre de grandeur que celle que nous avons observée. Rappelons que dans notre cas nous l'avons calculée par rapport au mélange non chauffé contenant ainsi de l'eau et CO₂. De plus les paramètres cristallographiques obtenus pour le mélange chauffé à 800°C sont proches de ceux de l'hydroxyapatite Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. En effet on ne devrait pas s'attendre à une grande variation des paramètres du fait de la taille de Cd²⁺ (rayon = 0,97 Å) qui est proche de celle de Ca²⁺ (rayon = 0,99 Å). D'ailleurs ROMDHANE (6) a étudié le système Ca₃(PO₄)₂ - Cd₃(PO₄)₂ et n'a observé aucune variation de paramètres lors de la substitution des ions Ca²⁺ par les ions Cd²⁺ dans le cas de la phase β Ca_{3-x}Cd_x(PO₄)₂ pour x allant jusqu'à 0,55.

Nous faisons remarquer que nos synthèses ont été conduites sous gaz inerte et que malgré ces conditions, nous arrivons à former une hydroxyapatite en cadmium, ce qui montre que la réaction d'addition de CdO est sensible même aux traces de H₂O.

b - Réaction de décomposition de l'apatite

L'hydroxyapatite cadmiocalcique obtenue à haute température se décompose comme le montre d'une part la variation de la teneur en cadmium et d'autre part la diffraction des rayons X lorsque le solide est chauffé 14 heures à 900°C. Cette décomposition donne naissance à l'apparition du phosphate tricalcique anhydre β, comme le montrent les paramètres cristallographiques et la volatilisation du cadmium décélé par le dosage chimique. Cette réaction peut être décrite selon l'équation :



Cependant le dosage du cadmium montre que même après 14 heures de chauffage la réaction n'est pas complète et des traces de cadmium restent encore dans le solide. On peut dire en conclusion que la réaction de décomposition est très lente par rapport à la réaction d'addition qui est très sensible à l'eau et qui s'achève en quelques heures.

II - ETUDE DU MELANGE CHAUFFE A L'AIR

Dans cette partie nous avons étudié l'effet de la température sur le mélange de l'orthophosphate tricalcique apatitique et du carbonate de cadmium en présence d'air et plus spécialement à 800°C et 900°C. et ceci parce qu'à ces températures nous avons constaté précédemment l'introduction de l'eau et de l'oxyde de cadmium dans l'apatite cadmique obtenue par la réaction [V]. Les méthodes d'analyse utilisées sont les mêmes.

II - A - Résultats expérimentaux

II - A - 1 Diffraction des rayons X

Le mélange a été chauffé pendant deux heures à 800°C : son diagramme (fig.5) présente des raies d'une hydroxyapatite avec des paramètres cristallographiques : $\underline{a} = (9,40 \pm 0,01) \text{ \AA}$; $\underline{c} = (6,854 \pm 0,007) \text{ \AA}$

Quand on chauffe le même mélange pendant 14 heures à 900°C, on obtient un diagramme (fig.6) identique à celui obtenu à 800°C, mais avec des raies beaucoup plus fines.

II - A - 2 - Spectrographie infrarouge

Les spectres (fig. 7) confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X, c'est-à-dire qu'ils sont ceux d'une hydroxyapatite, dont on distingue bien la bande à 3560 cm^{-1} relative à la vibration des ions OH^- de l'apatite.

II - A - 3 - Analyse thermogravimétrique

La courbe obtenue (fig. 8) nous donne deux domaines de perte : La première perte entre l'ambiante et 325°C et la seconde entre 325°C et 595°C. Cependant il y a une légère montée en poids à partir de 765°C.

II - A - 4 - Analyse chimique

Le dosage des orthophosphates dans les échantillons chauffés à 800°C et 900°C montre que la teneur de ces ions reste constante. On n'a pas trouvé de pyrophosphate. Pour le cadmium on a le tableau suivant :

Echantillon	% en Cd
mélange chauffé à 800°C	11,1 ± 0,5
" " à 900°C (2 heures)	11,1 ± 0,5
" " (14 heures)	10,03 ± 0,5

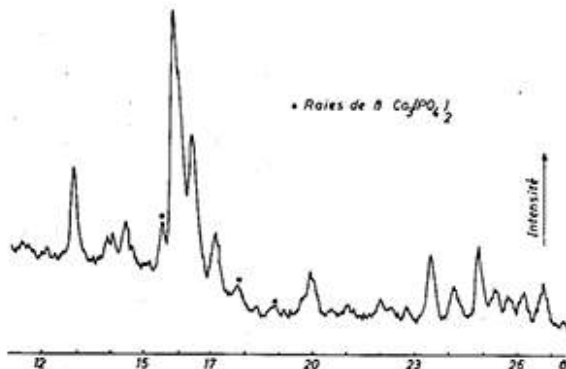


Fig. 5 - Spectre de diffraction des rayons x (Cu, K α) du mélange chauffé deux heures à 800°C

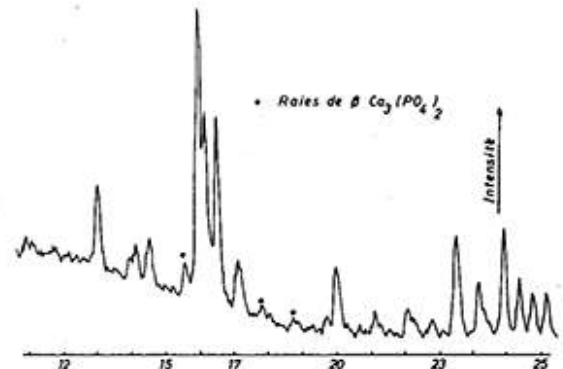


Fig. 6 - Spectre de diffraction des rayons x (Cu, K α) du mélange chauffé une nuit (14h) à 900°C

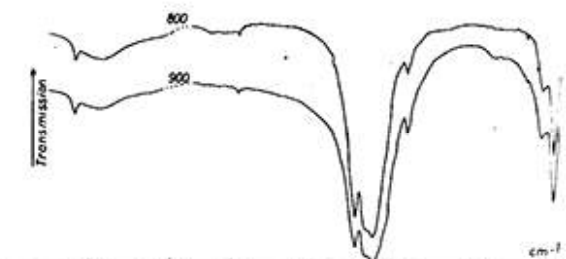


Fig. 7 - Spectre d'absorption infrarouge du mélange chauffé à 800°C et 900°C

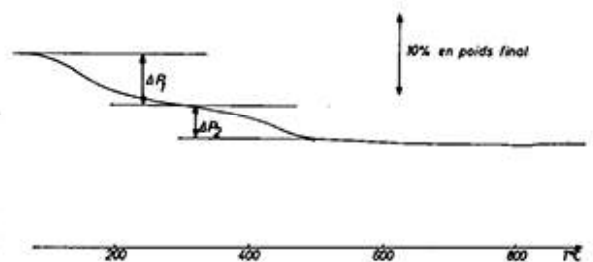


Fig. 8 - Courbe d'analyse thermogravimétrique du mélange réalisé à l'air à 300°C/h

II - B - INTERPRETATION

D'après le diagramme de diffraction des rayons X, nous avons obtenu à 800°C une hydroxyapatite conformément à la réaction [VI]. Cependant quand on chauffe à 900°C pendant environ 14 heures, on remarque la persistance de l'hydroxyapatite dans le mélange, contrairement à ce qui se passe dans les mêmes conditions opératoires mais en l'absence d'air où nous avons remarqué la décomposition de l'apatite en phosphate tricalcique anhydre β et disparition de l'oxyde de cadmium. D'ailleurs l'analyse chimique confirme ces résultats ; en effet en l'absence d'air la teneur en cadmium diminue beaucoup alors qu'elle reste pratiquement constante quand il y a présence d'air,

En conclusion, on remarque qu'en présence d'air il est très difficile d'éliminer le cadmium d'un mélange d'apatite et d'oxyde de cadmium.

CONCLUSION

Quand on chauffe le mélange équimolaire orthophosphate tricalcique apatitique-carbonate de cadmium, entre 500°C et 800°C, on devrait obtenir théoriquement des produits intermédiaires $\text{Ca}_9\text{Cd}_{0,5}\text{O}_{0,5}(\text{PO}_4)_6\text{OH}$ et CdO qui, vers 800°C en réagissant avec l'eau, donneraient $\text{Ca}_9\text{Cd}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Celui-ci, après une longue durée de chauffage (14 heures) effectuée dans une atmosphère inerte, se décompose en phosphate tricalcique anhydre β et en CdO qui se volatilise. Chauffé dans les mêmes conditions mais en présence d'air l'hydroxyapatite cadmique n'est pas décomposée.

Cependant, il reste à isoler ces phosphates cadmiques, à établir leur propriétés physico-chimiques et à localiser le cadmium dans le réseau apatitique. C'est ce que nous comptons faire ultérieurement.

Soumis en Novembre 84

Accepté en Juin 85

BIBLIOGRAPHIE

- 1 FERHAT M., HAMAD. M., rapport Cerphos, Mars 1983.
- 2 TROMBE J.C. ; Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse (1972).
- 3 GEE A., DEITZ V.R, J. Am. Chem. Soc., 77, 2961-5 (1955).
- 4 HEUGHEBAERT J.C., Thèse, I.N.P. Toulouse, (1977).
- 5 MACAROVICI D., FOLVERIAN D., Thermal Analysis, I Proceedings fourth ICTA Budapèst 1974.
- 6 ROMDHANE S.S., Thèse I.N.P. Toulouse, (1982).
- 7 J.C. HEUGHEBAERT et G. MONTEL ; Bull. Soc. Chim. France, 8-9, 2923.4 (1970).
- 8 L. WINAND., Thèse, Liège, (Année Académique 1960-1961) ; Bull. Soc. Chim. France, 9, 3173-8, (1971).