

0276

1970 N° d'ordre 175

9

50376

1970

9

# THESE

PRÉSENTÉE

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3<sup>ème</sup> CYCLE

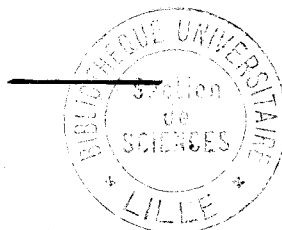
Mention Chimie Structurale

par

Jean-Pierre BRUNELLE  
Licencié ès-Sciences

---

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DE LA GENESE DES FLUORAPATITES PAR  
NEUTRALISATION A L'AMMONIAC DE SOLUTIONS ACIDES DE  
PHOSPHATES DE CALCIUM ADDITIONNEES D'IONS FLUOR.



soutenue le 10 mars 1970 devant la Commission d'examen.

MM. G. TRIDOT      Président  
J. M. LEROY      Examineurs  
J. NICOLE  
R. LOISON      Membre Invité

UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS

MM. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS Jean-Pierre	Catalyse
BONNEMAN Pierre	Chimie Analytique Industrielle
BECART Maurice	Spectroscopie moléculaire
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOUISSER Simon	Physiologie Générale
BOURIQUET Robert	Physiologie Végétale
CELET Paul	Géologie Dynamique
CONSTANT Eugène	Hyperfréquences et semi-conducteurs
CORSIN Pierre	Palynologie, Paléontologie Végétale
DECUYPER Marcel	Mathématiques
DEDECKER Paul	Mathématiques
DEFRETIN René	Biologie Maritime
DEHORS Roger	Automatique et Calcul Analogique
DELATTRE Charles	Géologie Régionale
DELEAU Paul	Sédimentologie
DELHAYE Charles	Spectroscopie Raman
DERCOURT J. M.	Sciences de la Terre
DESCOMBES Roger	Mathématiques
DURCHON Maurice	Endocrinologie des Invertébrés
FOURET René	Physique des Solides Rayons X.
GABILLARD Robert	Géopropagation et Résonances Magnétiques.
GLACET Charles	Chimie Organique I
GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides

MM. HEIM DE BALSAC Henri	Ecologie des Vertébrés
HEUBEL Joseph	Chimie Minérale I
HOCQUETTE Maurice	Botanique
LEBRUN André	Spectrométrie des liquides et Mesures automatiques
Mlle LENOBLE Jacqueline	Optique atmosphérique
MM. LINDER Robert	Cytogénétique
LUCQUIN Michel	Chimie de la Combustion
MARTINOT-LAGARDE André	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
MM. MONTARIOL Frédéric	Métallurgie
MONTREUIL Jean	Physico-chimie biologique
MORIAMEZ Michel	Physique des Ultra-sons
MOUVIER Gérard	Chimie
PARREAU Michel	Mathématiques
PEREZ Jean-Pierre	Mécanique des Cristaux
PHAM MAU QUAN	Mathématiques
POUZET Pierre	Calcul Numérique
PROUVOST Jean	Minéralogie
SAVARD Jean	Catalyse
SCHILTZ René	Spectroscopie Générale
SCHALLER François	Entomologie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
MM. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT Jean	Mathématiques Pures
VIDAL Pierre	E E A Automatique Théorique et Appliquée
VIVIER Emile	Prostologie et Microscopie Electronique
WATERLOT Gérard	Géologie Stratigraphique
WERTHEIMER Raymond	Spectroscopie Hertzienne et Electronique
	Quantique

#### MAITRES DE CONFERENCES

MM. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
BELLET Jean	Spectroscopie Hertzienne et Electronique
	Quantique
BENABOU Jean	Mathématiques
BILLART Jean	Stases Anisotropes
BOILLET Pierre	Spectroscopie Infra-Rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CAPURON Alfred	Biologie Animale
CARREZ Christian	Calcul Numérique
CORTOIS Jean	Physique Théorique
DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale II
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND Pierre	Photochimie
GUILBAULT Pierre	Physiologie Comparée
GUILLAUME Jean	Microbiologie

MM. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
JOLY Robert	Endocrinologie des Arthropodes
LABLACHE COMBIER Alain	Chimie Organique Physique
LACOSTE Louis	Cryptogamie
LAMBERT Gérard	Physique
LANDAIS Jean	Chimie Organique III
LAURENT François	Automatique
LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM. LOUCHEUX Claude	Chimie Macromoléculaire
MAES Serge	Spectroscopie Hertzienne et Electronique
	Quantique
MONSIGNY Michel	Chimie Biologique
MONTEL Marc	Optique des Rayons X
PANET Marius	Electrotechnique
PARSY Fernand	Mathématiques
PONSOLLE Louis	Chimie
RACZY Ladislav	Hyperfréquence et semi-conducteurs
ROBERT François	Calcul Numérique
SAADA Georges	Défauts dans les cristaux
SALMER Georges	Radioélectricité et Electronique
SEGARD Emile	Biochimie cellulaire
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Mathématiques

A M O N M A I T R E

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Hommages respectueux.

A M E S P A R E N T S

E T

A T O U S C E U X Q U I M E S O N T C H E R S

Témoignage de ma profonde affection.

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille, en liaison avec le Centre de Recherches de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'E.N.S.C.L.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans ses laboratoires. Ses nombreux conseils et sa bienveillante direction nous ont constamment aidé et encouragé. Qu'il veuille bien trouver ici la preuve de notre profonde gratitude et de nos sentiments respectueux et dévoués.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur J.M. LEROY, Directeur Adjoint de l'E.N.S.C.L., notre très respectueuse gratitude pour avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Nous remercions Monsieur J. NICOLE, Chargé d'Enseignement à l'E.N.S.C.L. de nous avoir aidé pour la résolution de nos problèmes en Chimie Analytique. Nous l'assurons de nos meilleurs sentiments.

Monsieur R. LOISON, Directeur des Recherches et Développement de la Société Chimique des Charbonnages, nous a fait l'insigne honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance, nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Nous sommes plus particulièrement reconnaissant à Monsieur SCARTAZZINI, Chef du Groupe de Chimie Minérale des Services Recherches du Nord de la Société Chimique des Charbonnages de s'être intéressé à notre travail. Nous l'assurons de nos sentiments très respectueux.

Nous remercions les Houillères du Bassin de Nord et du Pas-de-Calais de nous avoir attribué une bourse durant ces recherches. A cette occasion, nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur PLANQUE, Chargé du Service des Bourses.

Nous garderons aussi le meilleur souvenir de Monsieur A. LOZOWSKI dont l'amitié et la collaboration nous ont été si précieuses.

Mademoiselle OLIVIER, Monsieur BENOIT et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence, qu'ils en soient remerciés.

Que tous nos camarades ainsi que le personnel technique soient ici assurés du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

La chimie des phosphates de calcium présente une certaine complexité comme en témoignent les nombreuses études s'y rapportant. Elle intéresse surtout la grande industrie chimique minérale pour la fabrication des engrais phosphatés. Notamment, de nombreux travaux se rapportent à la neutralisation par l'ammoniac de solutions contenant les ions phosphate, calcium et fluorure (1, 2, 3) et plus spécialement à la défluoration des minerais de phosphate (4, 5, 6, 7).

L'abondance de la fluorapatite qui se trouve à l'état naturel dans la plupart des gisements de phosphates traduit une affinité chimique remarquable entre les phosphates de calcium et les fluorures ; citons, entre autres, les travaux de CARNOT (8) sur la fixation des fluorures par les phosphates contenus dans les os et ceux de DELABRE (9) selon lesquels la rétrogradation du phosphate bicalcique hydraté est due à sa transformation en apatite sous l'action du fluorure de calcium.

CHAUDRON et WALLAEYS (10, 11) ont synthétisé la fluorapatite par réaction à 550°C du phosphate tricalcique  $\beta$  sur le fluorure de calcium.

La structure de la fluorapatite proposée par S. NARAY et SZABO (12) a été confirmée expérimentalement par BEEVERS et Mc INTYRE (13) ; la maille est hexagonale et ses paramètres ont pour valeurs :  $a = 9,37 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,88 \text{ \AA}$ . Plus récemment, des études infra-rouge ont permis de préciser la localisation des différents ions dans le réseau (14, 15, 16).

Les phénomènes d'hydrolyse sont particulièrement importants et influencés par de nombreux facteurs. Les composés qui en résultent peuvent présenter entre eux de grandes différences suivant les conditions opératoires. En particulier, le phosphate bicalcique se dédouble dans l'eau en un composé plus basique avec passage en solution d'ions phosphate. Les produits résultant de l'hydrolyse peuvent être suivant le cas de l'hydroxyapatite, du phosphate tricalcique ou du phosphate octacalcique (17, 18, 19).



L'étude réalisée par FARR et TARBUTTON (20) sur le système  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  conclut à la formation de fluorapatite par voie aqueuse. Les divers mécanismes de synthèse ont été précisés antérieurement par G. MONTEL (21).

COATES et BOOTH (18) examinent l'influence de l'ion fluorure sur la neutralisation à diverses températures de solutions contenant de l'acide phosphorique et du nitrate de calcium ; les conditions opératoires sont telles que seuls le phosphate bicalcique et la fluorapatite précipitent ; il y a, selon ces auteurs, toujours absence d'hydroxyapatite, de fluorure de calcium ou autre précipité.

KURMIES (22) suggère la formation de fluorapatite par l'intermédiaire d'hydroxyapatite ; ce fait est cependant nié par COATES, SCHARRER, GERICKE et JUNG (23) ; MONTEL et MAC CANN montrent cependant la possibilité de substitutions de  $\text{OH}^-$  par  $\text{F}^-$  dans l'hydroxyapatite.

Enfin, l'investigation systématique de ROGEZ et TRIDOT (24, 25) a permis de préciser les différents facteurs influençant l'évolution des phosphates bicalciques anhydre et hydraté en milieu hydroammoniacal.

Compte tenu des nombreux résultats déjà acquis, nous nous sommes attachés à l'étude systématique de la neutralisation à 25°C par l'ammoniaque de solutions d'acide phosphorique, d'acide nitrique, de fluorure d'ammonium et de nitrate de calcium en fonction du rapport F/P. Le temps d'agitation de deux heures n'étant pas suffisant pour obtenir un équilibre des phases, nous réalisons par la suite une cinétique en fonction de F/P.

Avant d'aborder le sujet proprement dit, nous nous sommes efforcés d'améliorer le dosage du fluor afin d'obtenir des résultats plus précis.

Ce mémoire comporte trois parties :

CHAPITRE I - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

I<sub>A</sub> - Techniques expérimentales

I<sub>B</sub> - Méthodes analytiques

Etude critique du dosage du fluor.

CHAPITRE II - ETUDE A 25°C DE LA NEUTRALISATION PAR L'AMMONIAQUE DE SOLUTIONS ACIDIFIEES DE PHOSPHATE DE CALCIUM.

II<sub>A</sub> - Conditions opératoires

II<sub>B</sub> - Interprétation des résultats.

CHAPITRE III - ETUDE A 25°C DE LA NEUTRALISATION PAR L'AMMONIAQUE DE SOLUTIONS CONTENANT LES IONS PHOSPHATE, NITRATE, CALCIUM ET FLUORURE EN FONCTION DU RAPPORT F/P.

III<sub>A</sub> - Solutions de rapport F/P = 0,15

III<sub>B</sub> - Solutions de rapport F/P < 0,15

III<sub>C</sub> - Interprétation générale en fonction de F/P.

RESUME ET CONCLUSION.



C H A P I T R E    I

T E C H N I Q U E S    E X P E R I M E N T A L E S

E T

M E T H O D E S    A N A L Y T I Q U E S



L'étude de la neutralisation par l'ammoniaque de solutions d'acides phosphorique et nitrique, de nitrate de calcium et de fluorure d'ammonium à température constante nous a conduit à utiliser un thermostat aménagé de façon à recevoir les cellules d'ammonisation.

Les phases solides sont identifiées principalement par l'analyse chimique, la diffraction des rayons X et la spectrographie infra-rouge. L'évolution thermique des différents phosphates précipités a été vérifiée par thermogravimétrie.

#### TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

##### THERMOSTAT.

La suspension de phosphate bicalcique et de fluorure de calcium dans une solution ammoniacale exempte de gaz carbonique doit être agitée en vase clos afin d'éviter la formation d'apatites carbonatées. Pour cela, il faut opérer dans des tubes en pyrex, d'environ 200 cm<sup>3</sup> de volume et fermés par des rodages (fig.1). Un capillaire rodé, relié à une burette graduée, permet d'ajouter l'ammoniaque nécessaire. Afin de minimiser les excès locaux de base et d'avoir une suspension uniforme du précipité, l'agitation est faite à l'aide d'un Vibromixer ; l'amplitude des oscillations est de 0,5 mm et la fréquence est de 100 périodes par seconde ; nous obtenons ainsi la meilleure agitation et éliminons ce facteur en le maintenant constant.

Les tubes contenant les diverses solutions sont placés dans l'eau maintenue à température constante, 25° ± 0,2 ou 80° ± 1, au moyen d'un thermomètre à contact commandant le circuit de chauffage.

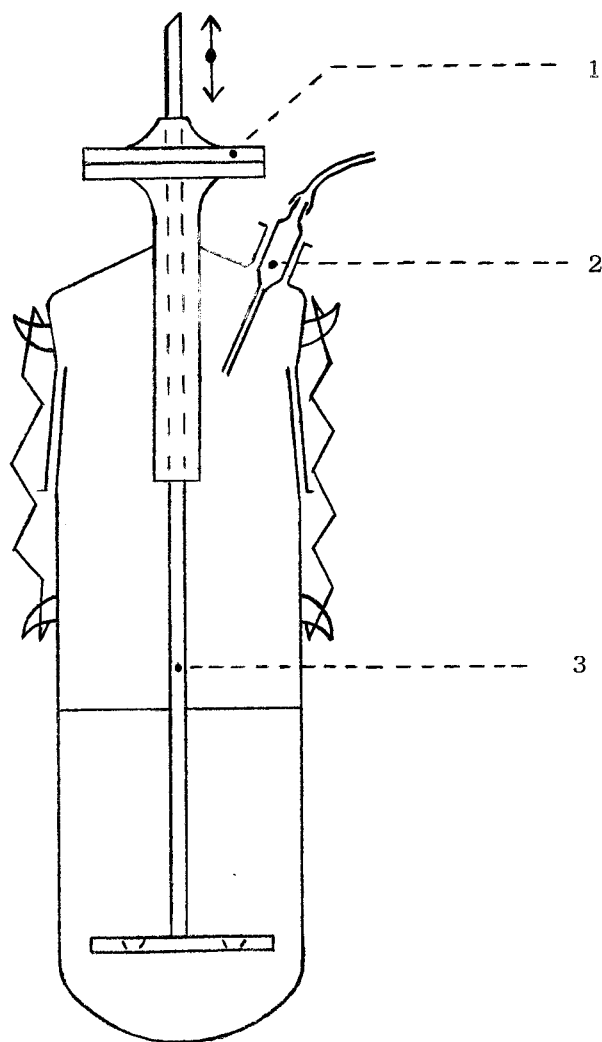


Figure 1. Cellule d'ammonisation

- 1 - Joint en caoutchouc
- 2 - Capillaire rodé
- 3 - Agitateur

### DIFFRACTION DES RAYONS X.

Le générateur de rayons X est un Kristalloflex 4 SIEMENS avec anticathode de cuivre. Les diagrammes ont été obtenus à l'aide d'une chambre NONIUS équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ).

### SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE.

Contrairement aux spectres de diffraction X, les spectres infra-rouge se sont révélés plus utiles pour la différenciation de la fluorapatite et du phosphate tricalcique hydraté.

Un domaine spectral allant de  $400$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  est exploré à l'aide des deux appareils suivants :

- un spectrographe à réseaux BECKMAN I R 8 à double faisceau, auquel est adapté un prisme de NaCl ( $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ ).

- un PERKIN-ELMER à double faisceau, modèle 21, à prisme de CsBr ( $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$ ).

Afin d'obtenir des résultats reproductibles, l'échantillon est dilué dans des quantités constantes de bromure de potassium (de qualité spectroscopique), puis pressé à  $200 \text{ kg/cm}^2$ .

- Pour la région de  $400$  à  $2000 \text{ cm}^{-1}$ , les pastilles renferment  $1 \text{ mg}$  de produit pour  $0,2 \text{ g}$  de KBr.

- Pour la région de  $2000$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ , les pastilles renferment  $6 \text{ mg}$  de produit pour  $0,2 \text{ g}$  de KBr.



METHODES ANALYTIQUES.

Nous avons eu essentiellement à effectuer les dosages des éléments suivants :

- calcium
- phosphore
- azote (nitrique ou ammoniacal)
- fluor

DOSAGE DU CALCIUM.

Les phosphates constituent la principale interférence du calcium en absorption atomique (26); cette interférence peut être toutefois négligée si la concentration en ions phosphate est maintenue constante.

Malgré les progrès récents de cette nouvelle technique, la méthode classique par précipitation de l'oxalate suivie de sa titrimétrie par le permanganate a été préférée.

A la prise d'essai contenant au plus  $10^{-3}$  équivalent de calcium, ajouter  $5 \text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique concentré. Amener le volume à  $50 \text{ cm}^3$  et chauffer à  $90^\circ$  environ. Additionner  $100 \text{ cm}^3$  d'une solution saturée d'oxalate d'ammonium portés au préalable au voisinage de l'ébullition. Ajouter ensuite cinq gouttes d'hélianthine, puis goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à  $\text{pH} = 4,0 \pm 0,3$  (comparer la teinte de l'indicateur à celle du même indicateur dans une solution acide de phtalate de potassium  $0,1 \text{ M}$ ). Laisser reposer 20 à 30 minutes avant de filtrer et de laver avec un minimum d'eau froide. La titration en milieu sulfurique  $4 \text{ M}$  est faite à  $70^\circ$  par le permanganate  $0,1 \text{ N}$  jusqu'à coloration rose persistante.

## DOSAGE DU PHOSPHORE.

Nous avons utilisé deux méthodes pour le dosage du phosphore :

- Une méthode gravimétrique par précipitation du phosphate ammoniacomagnésien et calcination à  $1000^{\circ}$  à l'état de pyrophosphate de magnésium (27). La précision obtenue est inférieure à 1 % à condition de suivre scrupuleusement le mode opératoire pour éviter la précipitation de chaux ou de magnésie.

A une solution contenant au maximum  $2 \cdot 10^{-3}$  équivalent P, introduire dans l'ordre  $20 \text{ cm}^3$  de citrate d'ammonium (citrate de Joulie),  $50 \text{ cm}^3$  d'ammoniaque 5 M et  $10 \text{ cm}^3$  de mixture magnésienne (150 g  $\text{MgCl}_2$ , 150 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  dans un litre d'eau distillée). Agiter et laisser reposer 12 heures. La filtration et la calcination se font avec un creuset NORTON.

- Pour le dosage d'échantillons de concentrations voisines, nous avons choisi un dosage colorimétrique basé sur l'absorption du complexe phosphomolybdovanadate d'ammonium (28).

La prise d'essai contenant de 1 à 3,5 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  est introduite dans une fiole de  $100 \text{ cm}^3$ , puis additionnée de  $25 \text{ cm}^3$  de réactif préparé de la façon suivante :

Dissoudre, d'une part 40 g de molybdate d'ammonium et 5 g d'acide borique dans  $400 \text{ cm}^3$  d'eau, d'autre part 1 g de métavanadate d'ammonium dans  $300 \text{ cm}^3$  d'eau distillée acidifiée avec  $200 \text{ cm}^3$  d'acide nitrique à  $40^{\circ}$  Bé. Mélanger les deux solutions et compléter à un litre. L'acide borique introduit sert à complexer essentiellement le fluor présent dans l'échantillon. Une série d'étalons standards (de 1 à 3,5 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /l) préparés à partir de phosphate monopotassique permet de faire une colorimétrie différentielle. Les densités optiques sont mesurées à  $425 \text{ m}\mu$  au moyen d'un spectrophotomètre JOUAN type R 185.

## DOSAGE DE L'AZOTE.

- nitrique

Le dosage très connu consiste à réduire l'azote nitrique en milieu alcalin par l'alliage de DEWARDA. Il suffit ensuite de distiller et de recueillir l'ammoniac dans un volume connu d'acide titré ; l'excès d'acide est dosé ensuite par de la soude.

- ammoniacal

La méthode utilisée est classique : distillation de l'ammoniaque en milieu alcalin.

DOSAGE DU FLUOR.

Nous nous sommes penchés sur ce problème pour essayer d'améliorer la précision et obtenir ainsi des résultats cohérents et reproductibles. La difficulté de ce dosage permet de comprendre la multiplicité des méthodes proposées ; le dosage se fait habituellement en deux opérations successives : distillation à l'état d'acide fluosilicique selon la méthode de WILLARD et WINTER (29) puis dosage du distillat obtenu par volumétrie, colorimétrie, gravimétrie ou potentiométrie.

L'appareil de distillation (figure 2) est entièrement rodé afin d'éviter les risques d'explosion et les erreurs dues aux jonctions (tuyaux, caoutchouc). Un thermomètre à contact commandant le circuit de chauffage est placé dans un puits d'huile qui assure la transmission calorifique. La tubulure d'arrivée de vapeur, soudée à l'ampoule à brome contenant l'acide perchlorique, permet de n'avoir qu'une arrivée dans le ballon.

Le fluor est entraîné vers  $135^{\circ}$ , en présence de silice en poudre, à l'état d'azéotrope : acide fluosilicique - eau, jusqu'à fournir un volume de distillat de 400 cc. La distillation est effectuée en milieu perchlorique pour deux raisons :

1) l'entraînement à la vapeur se fait à  $135 \pm 1^{\circ}$ , température à laquelle les ions phosphate ne sont pas entraînés mécaniquement.

2) des traces d'acide perchlorique se retrouvent toujours dans le distillat mais ne perturbent pas le dosage, ce qui n'est pas le cas avec les ions sulfate.

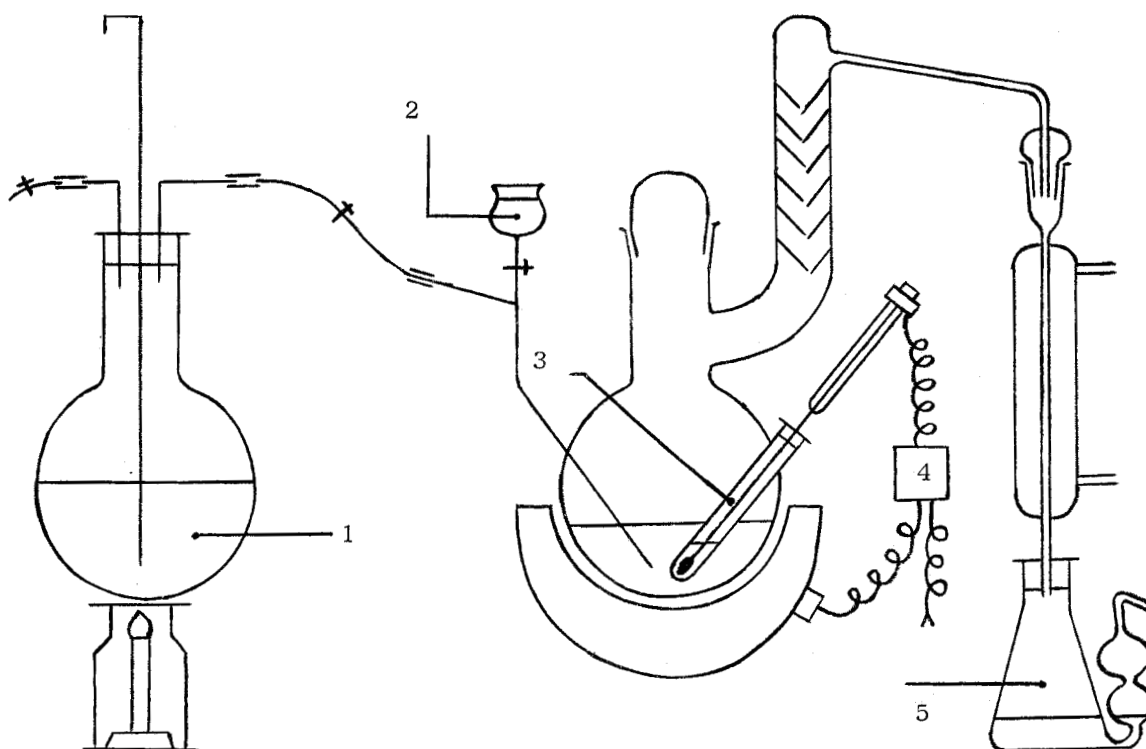


Figure 2. Appareil de distillation du fluor

- 1 - Générateur de vapeur d'eau
- 2 - Acide perchlorique
- 3 - Puits thermométrique
- 4 - Relais
- 5 - Fiole de Frésenius

Le dosage gravimétrique par précipitation à l'état de  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{PbClF}$  ou  $\text{PbBrF}$  doit être évité en raison de sa trop grande imprécision. Suivant la quantité de fluor mise en oeuvre, nous avons effectué une volumétrie ou une colorimétrie. À titre de comparaison, nous avons testé l'électrode à fluor dont l'emploi devrait se généraliser plus tard.

a) Dosage par une solution de thorium.

La titrimétrie par une solution de thorium reste la méthode la plus couramment employée (30, 31).

Le distillat contenant de l'acide fluosilicique est d'abord neutralisé par de la soude 2,5 N en présence de 30 gouttes d'alizarine sulfonate de sodium 0,1 %.

Après addition de 30 cm<sup>3</sup> de tampon acide monochloracétique - monochloracétate de sodium (0,2 N), le pH est très exactement ajusté entre 3,05 et 3,08 avec de l'acide chlorhydrique N/10 et le volume total est amené à 500 cm<sup>3</sup>.

Une prise de 250 cm<sup>3</sup> est dosée avec une solution de nitrate de thorium (emploi d'une microburette de 3 cm<sup>3</sup>); au terme du virage, l'alizarine forme avec le thorium une laque rose. Faire un essai à blanc pour connaître le retard de virage et le déduire du résultat obtenu ci-dessus. La solution de nitrate de thorium 0,04 M est titrée avec une solution standard de NaF 0,04 M, d'une part directement, d'autre part après distillation, avec ou sans phosphate.

Les tableaux 1 et 2 regroupent les principaux résultats obtenus.

La courbe :  $\frac{\text{mgF}}{\text{cm}^3 \text{Th}^{4+}} = f(\text{cm}^3 \text{de Th}^{4+})$  sert de courbe d'étalonnage

(figure 3) ; l'erreur sur le dosage n'excède pas 1 %.

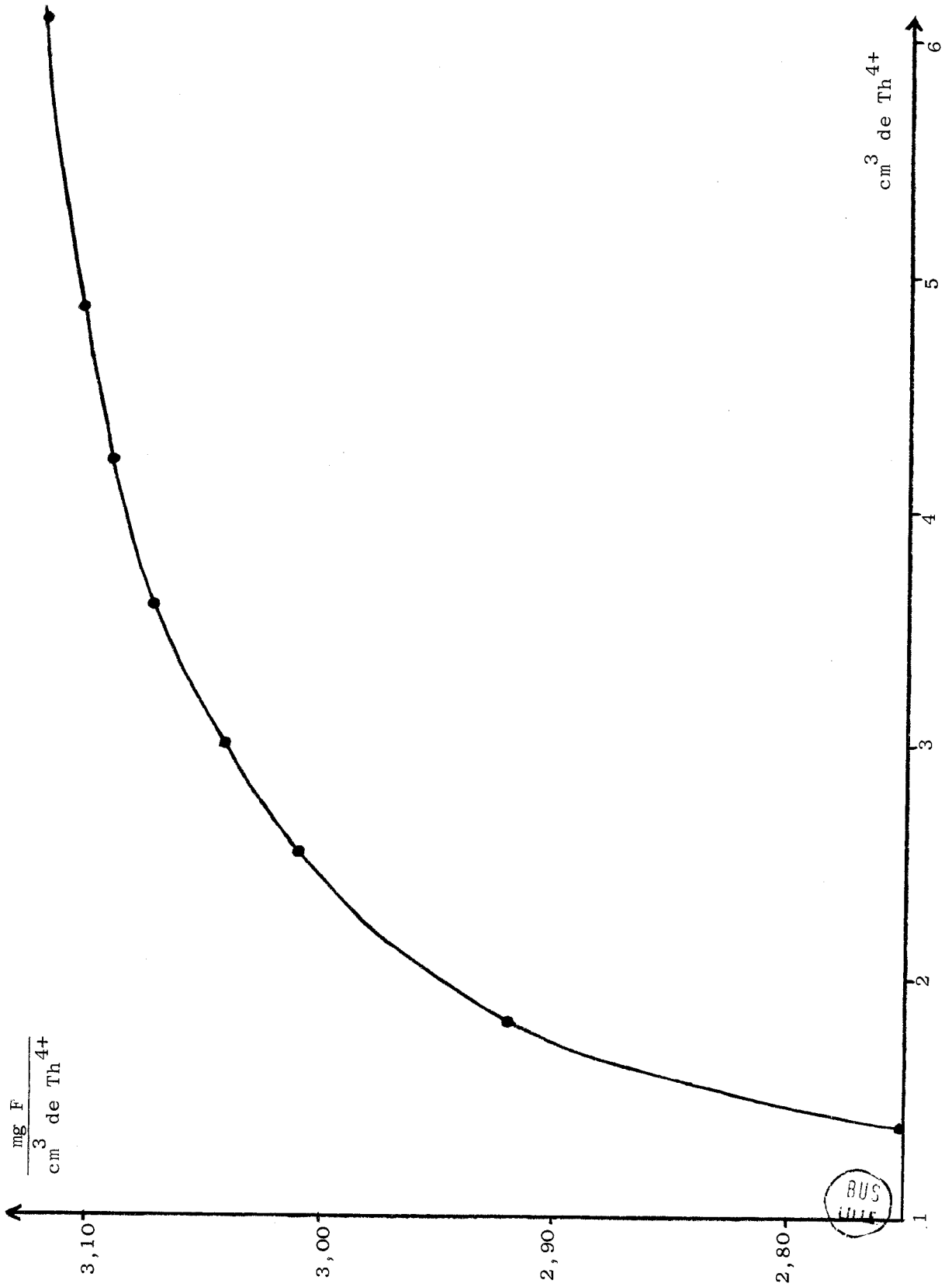


Figure 3.

	mg de F mis en oeuvre	V cm <sup>3</sup> de solution de Th <sup>4+</sup> utilisé	V cm <sup>3</sup> corrigé	$\frac{\text{mg F}}{\text{cm}^3 \text{ de Th}^{4+}}$	pH initial de la solution
titrage à blanc direct	0	0,025			3,03 $\pm$ 0,01
5 cc NaF 0,04 M	3,8	1,405 1,410	1,380 1,385	2,749	3,05
7 cc NaF 0,04 M	5,32	1,850 1,845	1,820 1,825	2,919	3,06
10 cc NaF 0,04 M	7,6	2,550 2,555	2,525 2,530	3,007	3,05
12 cc NaF 0,04 M	9,12	3,025 3,020	2,995 3,0	3,042	3,06
15 cc NaF 0,04 M	11,4	3,730 3,745	3,705 3,720	3,071	3,06
17 cc NaF 0,04 M	12,92	4,200 4,225	4,175 4,20	3,087	3,06
20 cc NaF 0,04 M	15,2	4,920 4,935	4,895 4,910	3,103	3,07
25 cc NaF 0,04 M	19	6,100 6,125	6,075 6,100	3,121	3,07

TABLEAU I.

	mgF mis en oeuvre	mgF dosé	V cm <sup>3</sup> de Th <sup>4+</sup> utilisé	V cm <sup>3</sup> de Th <sup>4+</sup> corrigé	$\frac{\text{mg F}}{\text{cm}^3 \text{ de Th}^{4+}}$	pH initial	mg F trouvé	écart en %
Titrage à blanc avec ou sans KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> après distillation			0,030			3,03		
14 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M après distillation	10,64	5,32	1,850	1,820	2,919	3,05	5,31	- 0,20
20 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M après distillation	15,20	7,60	2,550	2,520	3,007	3,06	7,58	- 0,35
20 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M + 1 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> après distillation	15,20	7,60	2,560	2,530	3,008	3,06	7,61	+ 0,20
30 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M après distillation	22,80	11,40	2,555	2,525	3,008		7,59	- 0,20
30 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M + 1 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> après distillation	22,80	11,40	3,745	3,715	3,072	3,08	11,41	+ 0,10
30 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M + 1 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> après distillation	22,80	11,40	3,740	3,710	3,071		11,39	- 0,10
40 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M après distillation	30,40	15,20	3,735	3,705	3,070	3,07	11,37	- 0,25
40 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M + 1 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> après distillation	30,40	15,20	3,735	3,705	3,070		11,37	- 0,25
40 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M après distillation	30,40	15,20	4,910	4,880	3,104	3,08	15,15	- 0,35
40 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M + 1 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> après distillation	30,40	15,20	4,905	4,875	3,104		15,13	- 0,45
50 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M après distillation	38	19	4,915	4,885	3,105	3,08	15,17	- 0,20
50 cm <sup>3</sup> NaF 0,04 M + 1 g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> après distillation	38	19	4,915	4,885	3,105		15,17	- 0,20
500 mg Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> F <sub>2</sub>	18,84	9,42	6,035	6,005	3,119	3,07	18,73	- 1,40
			6,015	5,985	3,118		18,67	- 1,50
			3,110	3,080	3,046	3,06	9,38	- 0,40
			3,120	3,090	3,046		9,41	- 0,10

TABLEAU II.



Remarques :

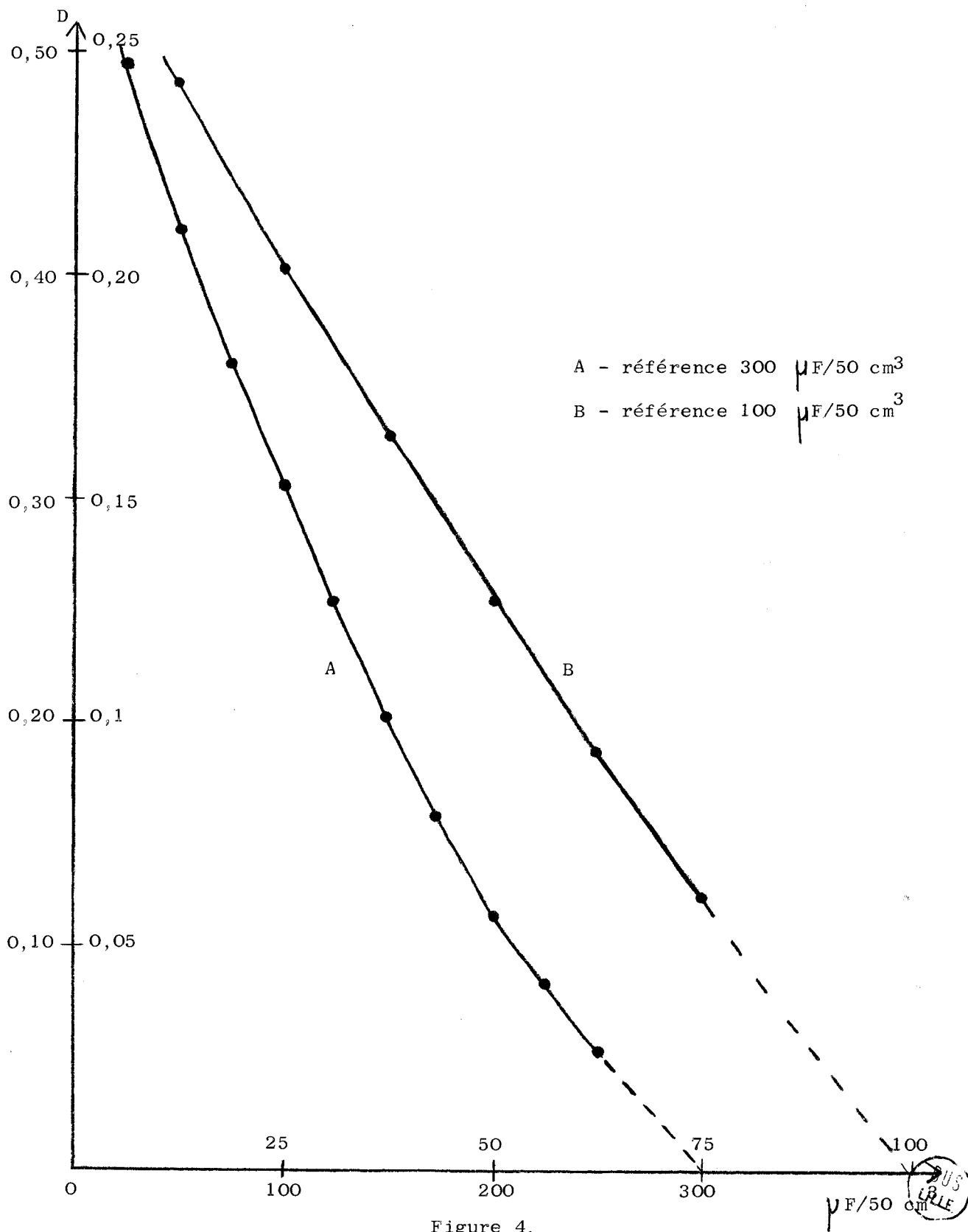
- 1) Afin de retrouver des résultats reproductibles, il est nécessaire d'ajouter les mêmes quantités de réactifs, c'est-à-dire 15 gouttes d'alizarine et  $15 \text{ cm}^3$  de tampon pour un volume de  $250 \text{ cm}^3$ ; seule la quantité d'acide chlorhydrique N/10 servant à rajuster le pH varie, mais cette quantité est trop petite pour avoir une influence sur le dosage.
- 2) A l'approche du point d'équivalence, le fluorure de thorium adsorbe en partie l'indicateur d'où la difficulté d'observer le virage et la nécessité, pour l'opérateur, de posséder une bonne expérience visuelle. La coloration de l'essai témoin sert de référence.
- 3) Si la précipitation du fluorure de thorium était stoechiométrique, le rapport  $\text{MgF}/\text{cm}^3$  de  $\text{Th}^{4+}$  serait constant et égal à 3,04; or ce rapport varie, il se forme donc vraisemblablement des complexes:  $\text{ThF}_3^+$ ,  $\text{ThF}_5^-$ ,  $\text{ThF}_6^{2-}$  etc.. (32, 33); la variation progressive du rapport  $\text{MgF}/\text{cm}^3$  de  $\text{Th}^{4+}$  serait redevable du pH de la solution finale titrée, pH qui augmente avec la quantité de nitrate de thorium ajoutée (34).

b) Colorimétrie

Pour des concentrations inférieures, une colorimétrie indirecte fondée sur la destruction de la laque alizarine - thorium en milieu tampon monochloracétique est préférable. La théorie et la méthode ont été établies par J. J. LOTHE (35). Cependant, au cours des essais, il a été impossible de conserver pendant quinze jours des solutions étalons, le vieillissement de celles-ci provoquant une augmentation trop importante de la densité optique. Nous avons donc choisi d'établir deux courbes d'étalonnage (figure 4) avec un temps de développement des solutions étalons de deux heures. Lors des dosages, le même temps de développement a été conservé pour l'échantillon et la référence. Les lectures sont effectuées par rapport à deux solutions partiellement décolorées augmentant ainsi la précision :

- A : référence  $300 \mu\text{F}/50 \text{ cm}^3$  pour le domaine 300 - 100  $\mu$   
B : référence  $100 \mu\text{F}/50 \text{ cm}^3$  pour le domaine 100 - 15  $\mu$

Les densités optiques sont mesurées à  $525 \text{ m}\mu$  avec un spectrophotomètre JOUAN R 185 et sont rapportées sur le tableau III. La précision est inférieure à 2 % et la reproductibilité est bonne.



1) Etalonnage pour la colorimétrie

Réf 300  $\mu$  / 50 cm<sup>3</sup>

Réf 100  $\mu$  / 50 cm<sup>3</sup>

$C_{\mu F} / 50 \text{ cm}^3$	D
250	0,053
225	0,083
200	0,113
175	0,159
150	0,203
125	0,255
100	0,307
75	0,362
50	0,421
25	0,495

$C_{\mu F} / 50 \text{ cm}^3$	D
75	0,061
62,5	0,094
50	0,128
37,5	0,165
25	0,202
12,5	0,243

2) Essais après distillation.

	$C_{\mu F} / 50 \text{ cm}^3$ théorique	D	$C_{\mu F} / 50 \text{ cm}^3$ trouvé	Erreur %
NaF seul	190	réf 300 { 0,132 - 0,130	190,5	+ 0,30
	76		76	-
	38	réf 100 { 0,159 - 0,161	39,25	+ 3
	25		24,75	- 1
NaF + 0,5 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$	190	réf 300 { 0,134 - 0,132	189	- 0,60
	110		108	- 1,9
	60		59	- 1,8
	25	réf 100 { 0,498	24	- 4
	60		59,25	- 1,30
	25		25,1	+ 0,4

TABLEAU III.

## CONCLUSION.

La méthode de WILLARD et WINTER au nitrate de thorium en présence d'alizarine sulfonate, critiquée par certains auteurs, fournit néanmoins de bons résultats à condition d'établir une courbe d'étalonnage (figure 3) et d'opérer toujours dans les mêmes conditions de pH.

La colorimétrie adoptée ici, dérivée de la technique différentielle, donne des résultats avec une précision de l'ordre de 2 % ; elle nous est surtout apparue intéressante pour le dosage de séries d'échantillons.

Récemment, FRANT et ROSS (36) ont mis au point une électrode à membrane de fluorure de lanthane, indicatrice des ions  $F^-$ . L'apport de cette nouvelle technique justifie les nombreuses publications parues depuis (37, 38, 39); cependant, elle n'est utilisable qu'en l'absence d'agents complexants ou précipitants du fluor ; elle ne s'est donc pas révélée indispensable dans notre cas précis, la présence du calcium dans le système imposant une distillation.



CHAPITRE II

ETUDE A 25°C DE LA NEUTRALISATION

PAR L'AMMONIAQUE DE SOLUTIONS

ACIDIFIEES DE PHOSPHATE DE CALCIUM



Afin d'établir ultérieurement des comparaisons avec des solutions contenant du fluor, nous nous proposons tout d'abord de suivre l'évolution à 25° d'un système comprenant à la fois des ions phosphate, nitrate, calcium en milieu acide par neutralisation à l'ammoniaque.

P. LERCH (17) a étudié l'évolution à pH constant du phosphate bicalcique en un composé plus basique et a proposé un mécanisme expliquant cette transformation.

Rappelons aussi les travaux de BOOTH et COATES (18) ; ces auteurs utilisent des suspensions de phosphate bicalcique de pH égal à 8 et de concentrations inférieures à celles employées dans cette présente étude ; selon que ces suspensions contiennent ou ne contiennent pas d'ions calcium, le terme final de l'évolution du phosphate bicalcique est de l'octacalcique ou un mélange d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique.

ROGEZ (24) a réalisé une étude similaire à celle exposée dans ce deuxième chapitre ; cependant, les conditions opératoires sont différentes, notamment les concentrations (2 moles de  $P_2O_5$ /litre) et la température (80°C), toutes conditions qui entraînent un équilibre des phases. D'autre part, cet auteur a surtout précisé les différents facteurs influençant l'évolution du phosphate bicalcique hydraté mais n'a pas explicité les phénomènes se trouvant à la base de cette évolution.

#### CONDITIONS OPERATOIRES.

Les solutions de départ sont constituées synthétiquement au moyen de réactifs purs (acide phosphorique, acide nitrique, nitrate de calcium) ; les pourcentages de P, Ca dans le précipité et dans la solution sont évalués pour des additions différentes d'ammoniaque.

Pour tous les essais :

- la concentration en  $P_2O_5$  est maintenue constante et égale à 0,3 mole/litre.



- la concentration en azote nitrique est la même pour tous les mélanges et telle que  $\text{NO}_3^-/\text{P} = 2$  (en moles).

- le rapport  $\text{Ca}/\text{P}$  est égal à 0,75, donc supérieur à 0,5, valeur qui correspond au phosphate monocalcique.

Des quantités d'ammoniaque 6 N sont additionnées de telle façon que le rapport  $\text{NH}_3/\text{P}$  varie et que le volume final de l'ensemble soit  $100 \text{ cm}^3$ . L'ammoniaque est ajoutée goutte à goutte au moyen d'une burette afin d'éviter au maximum les excès locaux. L'agitation est poursuivie pendant deux heures après la fin de l'ammoniation, ce temps ne suffisant pas pour obtenir l'équilibre des phases. Le pH du milieu réactionnel n'est mesuré qu'après ce délai. La température du bain thermostatique est maintenue constante et égale à  $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , pendant toute la durée de l'opération.

Les phases solides sont séparées de la solution par filtration, lavées rapidement à l'eau puis à l'alcool (40), ensuite séchées à l'air, à température ordinaire. Le précipité et la solution sont soumis à l'analyse chimique. Les spectroscopies R X et infra rouge nous permettent de déterminer les phases prédominantes contenues dans le précipité.

Les résultats sont reportés sur deux diagrammes A et B (figures 5 et 6) de manière à faire apparaître les variations des différents facteurs intéressants.

En abscisse sont portés les rapports  $\text{NH}_3/\text{P}$ .

Les ordonnées indiquent :

1) pour les diagrammes A

- le Ph du milieu réactionnel
- les pourcentages de P, Ca dans le précipité

2) pour les diagrammes B

- le rapport molaire  $\text{Ca}/\text{P}$  traduisant la basicité du précipité
- le pourcentage de P sous forme de phosphate bicalcique
- le pourcentage de P sous forme de phosphate tricalcique

Remarque : La présence d'azote nitrique ou ammoniacal n'a jamais été constatée dans le précipité.

INTERPRETATION DES RESULTATS.

L'analyse des deux diagrammes permet de distinguer plusieurs zones :

a)  $1,40 < \text{NH}_3/\text{P} < 2,25$ 

Dans ce domaine, la basicité du précipité reste égale à 1. Les courbes obtenues (figures 5 et 6) montrent qu'un phosphate insoluble est présent pour  $\text{NH}_3/\text{P} = 1,40$  ( $\text{pH} \simeq 2,50$ ). Son spectre de diffraction X et l'analyse chimique l'identifient au phosphate bicalcique hydraté :  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

En rapportant à un atome-gramme de phosphore au total, le maximum de phosphate bicalcique formé est atteint pour la valeur de  $\text{NH}_3/\text{P}$  suivante :

$$\text{NH}_3/\text{P} = 0,5 + 1 + 0,75 = a + b + c = 2,25$$

- a correspond à la neutralisation de l'acide nitrique libre

- b correspond à la neutralisation de la première acidité de l'acide phosphorique

- c correspond à la neutralisation de 0,75 équivalent d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et à la précipitation immédiate de 0,75 mole de phosphate bicalcique.

La courbe du pH réactionnel manifeste cette fin de précipitation par un point d'inflexion ( $\text{pH} \simeq 4,50$ ). La quantité de phosphate bicalcique hydraté précipitée avant  $\text{NH}_3/\text{P} = 2,25$  ne dépend que du produit de solubilité qui est fonction du pH.

b)  $2,25 < \text{NH}_3/\text{P} < 2,45$ 

Dans ce domaine, le pourcentage de phosphore précipité ne varie pas et reste égal à 75 %. Le précipité est stable et ne subit aucune hydrolyse. L'ammoniaque ajouté sert uniquement à neutraliser les ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ; ceux-ci seront en principe totalement transformés en  $\text{HPO}_4^{2-}$  pour :

$$\text{NH}_3/\text{P} = 2,25 + 0,25 = 2,50$$

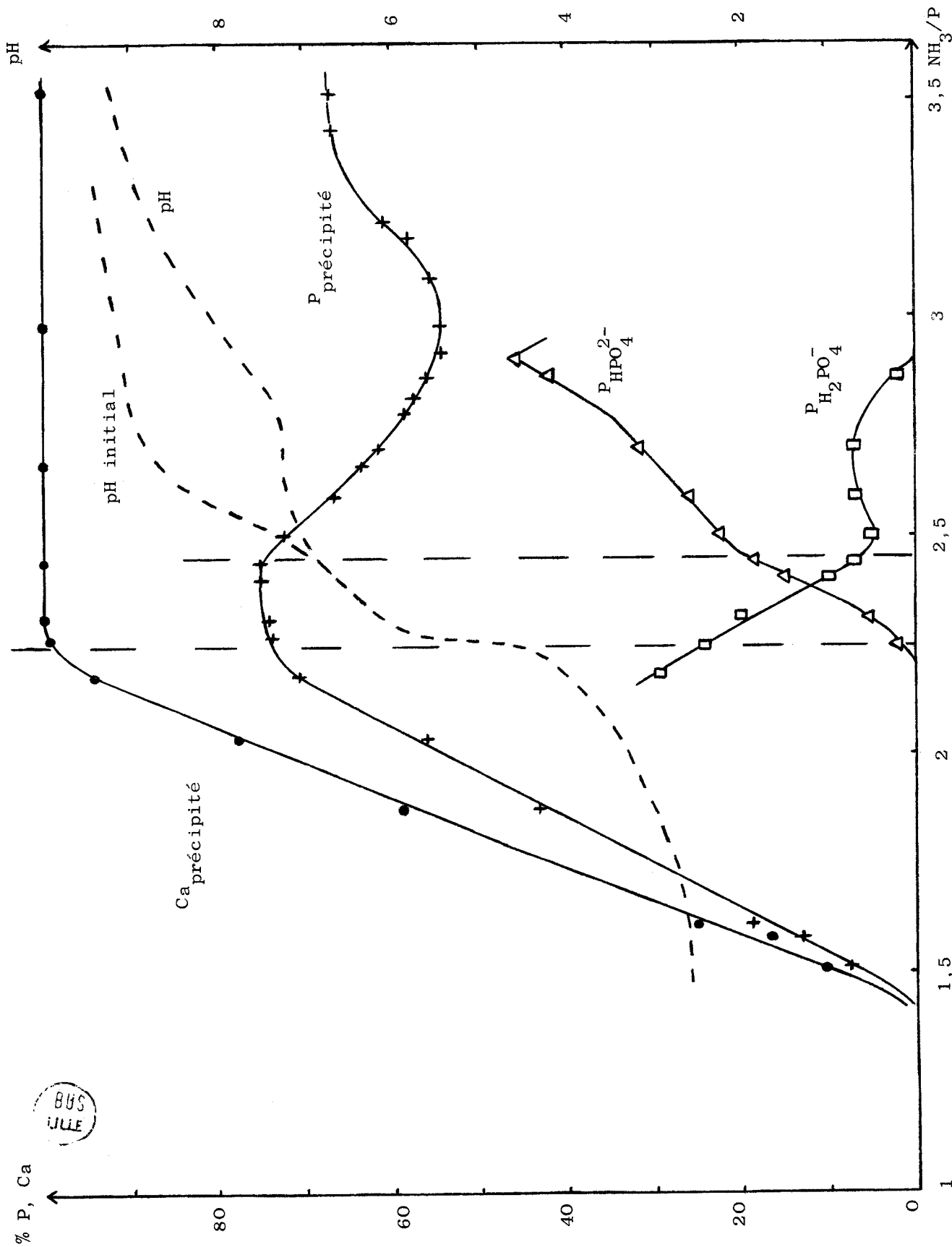


Figure 5. F/P = 0 - Diagramme A.



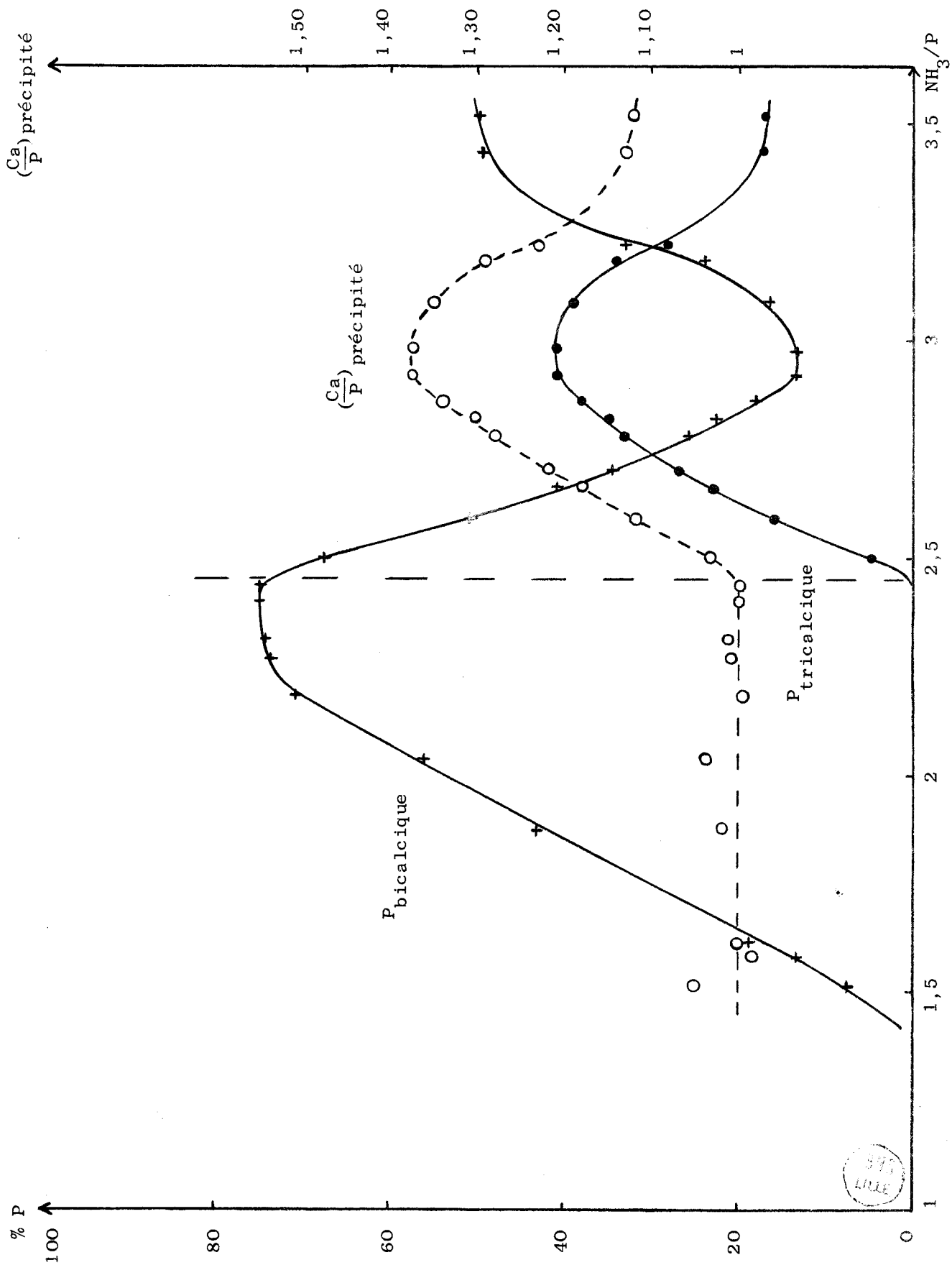


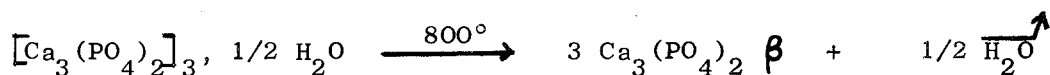
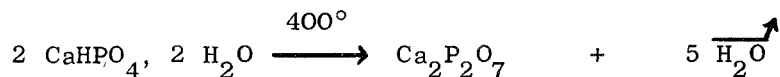
Figure 6. F/P = 0 - Diagramme B.

c)  $2,45 < \text{NH}_3/\text{P}$

La basicité du précipité jusqu'alors égale à 1, augmente, passe par un maximum égal à 1,38 puis décroît ; conjointement, le pourcentage de phosphore dans la phase solide diminue de 75 à 54,50 % puis augmente pour atteindre la valeur de 66,75 % pour  $\text{NH}_3/\text{P} = 3,50$ .

Une phase plus basique apparaît donc dans le précipité. Le spectre de diffraction X présente simultanément les raies du phosphate bicalcique hydraté et d'un composé de structure apatitique.

La calcination à  $1000^\circ$  du précipité fournit deux phases facilement identifiables par diffraction X: du pyrophosphate de calcium et du phosphate tricalcique  $\beta$ .



Par conséquent, le précipité est constitué uniquement de phosphates bicalcique hydraté et tricalcique.

La proportion des différentes phases est calculée de la manière suivante :

$$\text{le précipité contient } \begin{cases} x \text{ moles de } \text{CaHPO}_4, 2 \text{H}_2\text{O} \\ y \text{ moles de } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \text{aq.} \end{cases}$$

$$x + 2y = \text{P précipité}$$

$$x + 3y = \text{Ca précipité}$$

Ce système de deux équations à deux inconnues fournit les pourcentages de  $P_{\text{bicalcique}}$  et de  $P_{\text{tricalcique}}$ .

$$y = Ca_{\text{précipité}} - P_{\text{précipité}}$$

$$\% P_{\text{tricalcique}} = \frac{2 y}{0,06} \cdot 10^2$$

$$\% P_{\text{bicalcique}} = \frac{x}{0,06} \cdot 10^2 = \frac{P_{\text{précipité}} - 2 y}{0,06} \cdot 10^2$$

Les concentrations des ions  $HPO_4^{2-}$  et  $H_2PO_4^-$  se déterminent comme suit :

- équation de conservation de la masse :

$$|HPO_4^{2-}| + |H_2PO_4^-| = P_{\text{soluble}}$$

- équation de neutralité électrique :

$$|NH_4^+| + |H_3O^+| + 2 |Ca^{2+}| = |OH^-| + |NO_3^-| + |H_2PO_4^-| + 2 |HPO_4^{2-}|$$

$$- |Ca^{2+}| = \frac{S_{CaHPO_4}, 2 H_2O}{|HPO_4^{2-}|}$$

$|Ca^{2+}|$ ,  $|OH^-|$  et  $|H_3O^+|$  sont négligeables vis-à-vis des autres concentrations ; l'équation de neutralité électrique devient :

$$\begin{aligned} NH_4^+ &= NO_3^- + H_2PO_4^- + 2 HPO_4^{2-} \\ &= NO_3^- + P_{\text{soluble}} + HPO_4^{2-} \end{aligned}$$

$$\% P_{\text{HPO}_4^{2-}} = \frac{\text{HPO}_4^{2-}}{0,06} \cdot 10^2 = \frac{(\text{NH}_4^+ - \text{NO}_3^- - P_{\text{soluble}})}{0,06} \cdot 10^2$$

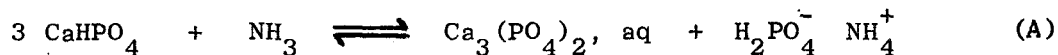
$$\% P_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = \frac{\text{H}_2\text{PO}_4^-}{0,06} \cdot 10^2 = \frac{(2 P_{\text{soluble}} - \text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-)}{0,06} \cdot 10^2$$

avec  $\text{NO}_3^- = 0,12$  et  $\text{NH}_4^+$  et  $P_{\text{soluble}}$  connus pour chaque valeur de  $\text{NH}_3/\text{P}$ .

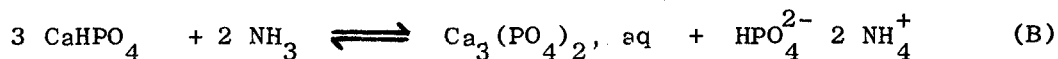
Ces différents pourcentages sont portés sur les diagrammes A et B (fig. 5 et 6).

La courbe représentative du pourcentage de  $\text{HPO}_4^{2-}$  augmentant jusqu'alors linéairement avec la concentration en ammoniacque, présente une pente plus faible à partir de  $\text{NH}_3/\text{P}$  égal à 2,50 ; simultanément, la concentration en  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  qui devrait théoriquement s'annuler pour  $\text{NH}_3/\text{P}$  égal à 2,50, augmente légèrement jusqu'à une valeur de  $\text{NH}_3/\text{P}$  égale à 2,75 puis s'annule vers  $\text{NH}_3/\text{P} = 2,90$ . En outre, le taux de transformation est d'autant plus grand que le pH initial est élevé, et corrélativement, la concentration en ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  augmente. Le rapport  $\text{HPO}_4^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$  reste sensiblement constant jusqu'à  $\text{NH}_3/\text{P} = 2,75$  d'où un pH constant et égal à 7,20.

En conclusion, dès que  $\text{NH}_3/\text{P}$  atteint la valeur de 2,45, le phosphate bicalcique hydraté évolue en phosphate tricalcique en libérant des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ; une partie de ces ions phosphate est neutralisée ; ainsi, on ne peut à priori affirmer suivant quelle réaction se fait l'évolution du phosphate bicalcique :



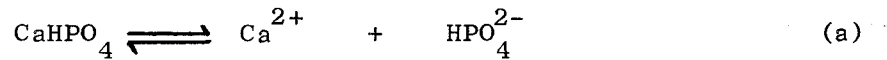
ou



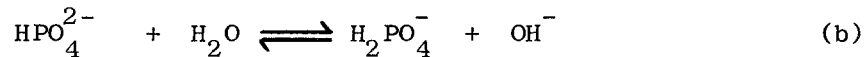
Pour  $\text{NH}_3/\text{P}$  supérieur à 3, la basicité du précipité diminue, traduisant une évolution moins rapide du phosphate bicalcique (24) ; ce phénomène semble être relié au pH initial de la solution.

P. LERCH (17) admet le mécanisme suivant :

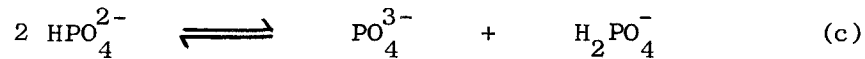
la dispersion du phosphate bicalcique provoque une dissolution partielle de ce dernier, avec libération d'ions phosphate selon :



cette dissolution est suivie d'une hydrolyse rapide :



concurrentement se manifeste une réaction de dédoublement :



Contrairement à la réaction d'hydrolyse, la réaction (c) est presque complète, l'équilibre étant déplacé vers la droite par la précipitation des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  par le calcium en des sels de structure apatitique très peu solubles. L'accumulation d'ions orthophosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  en solution fait rétrograder vers la gauche l'équilibre (b), le pH diminuant alors progressivement ; la réaction (c) est donc favorisée par l'alcalinité du milieu, ce qui découle directement de l'équilibre (b).

Les résultats expérimentaux de cette présente étude et le mécanisme proposé par P. LERCH nous amènent à penser que deux phénomènes sont à la base de l'hydrolyse du bicalcique :

1) Nucléation du précipité par les ions  $\text{PO}_4^{3-}$ , celle-ci étant d'autant plus élevée que la sursaturation en ions phosphate  $\text{HPO}_4^{2-}$  est plus élevée ; en travaillant avec un excès d'ions  $\text{HPO}_4^{2-}$ , la cristallisation s'amorce immédiatement comme conséquence de cette sursaturation. La transformation du phosphate bicalcique peut donc commencer pour  $\text{NH}_3/\text{P}$  égal à 2,45 au lieu de la valeur attendue de  $\text{NH}_3/\text{P}$  égale à 2,50.

2) Evolution du précipité d'autant plus grande que le pH est plus basique :

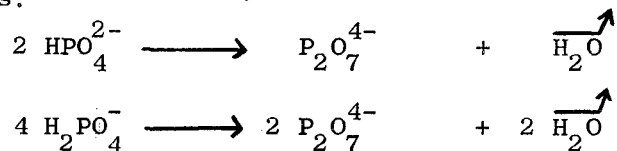
a - Pour un pH initial voisin de 7,5, le nombre de germes augmente très vite et la transformation peut commencer ; cependant, l'évolution deviendra nulle lorsque le pH atteindra la valeur de 6,50. L'ammoniaque n'intervient que pour créer l'alcalinité du milieu.



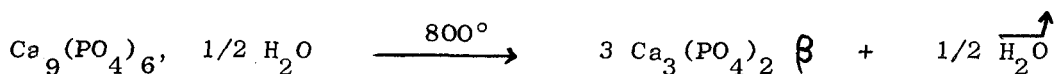
b - Pour un pH initial supérieur à 9, la nucléation est ralentie à cause de la faible solubilisation du phosphate bicalcique ; cependant, au bout d'une période d'induction suffisamment grande, la transformation devient totale (Cf. travaux de LOZOWSKI).

Remarque :

Le phosphate tricalcique hydraté rencontré au cours de cette étude présente un cliché de diffraction X aux raies floues et correspondant à la structure apatitique. La thermopésée permet de mettre en évidence entre 20 et 700° une perte importante d'eau; cette déshydratation est partiellement réversible (41) et n'entraîne pas apparemment de changement de structure ; cependant, dans une étude infra-rouge, WINAND (42) conclue à une perte d'eau de constitution due à la transformation de groupements phosphates acides en groupements pyrophosphates.



La courbe thermogravimétrique présente ensuite un petit crochet vers 800° correspondant à la transformation du phosphate tricalcique hydraté en phosphate tricalcique  $\beta$  de structure rhomboédrique :



Il est à noter que le phosphate tricalcique hydraté préparé à 80° (Cf. travaux de LOZOWSKI) présente un cliché de diffraction X aux raies nettes ; par contre, aucun affinement n'apparaît en portant à 600° le phosphate tricalcique préparé à 25° ; le facteur essentiel agissant sur l'état d'hydratation de ce phosphate semble donc être la température de formation, celle-ci conditionnant la quantité d'eau zéolithique.

Cependant, les techniques actuellement utilisées ne nous permettent pas de préciser ce point.

## CONCLUSION

Deux phénomènes principaux retiennent l'attention :

- d'abord, précipitation de phosphate bicalcique hydraté à partir de  $\text{NH}_3/\text{P}$  égal à 1,40; il existe seul comme phase solide et est stable jusqu'à un rapport  $\text{NH}_3/\text{P}$  égal à 2,45.

- ensuite, apparition de phosphate tricalcique hydraté avec mise en solution d'ions phosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

La transformation ne donne, ni des phosphates plus basiques, ni des phosphates intermédiaires entre les phosphates di et tricalcique.

La même étude réalisée avec le gaz ammoniac ne modifie en aucune façon les phénomènes observés.

Cette première partie nous a permis en outre, de vérifier les travaux de TRIDOT et ROGEZ et ceux de LERCH et de préciser les phénomènes régissant l'évolution du phosphate bicalcique hydraté, à savoir, la nucléation du précipité d'une part, le pH initial d'autre part.



CHAPITRE III

ETUDE A 25°C DE LA NEUTRALISATION

PAR L'AMMONIAQUE DE SOLUTIONS CONTENANT

LES IONS

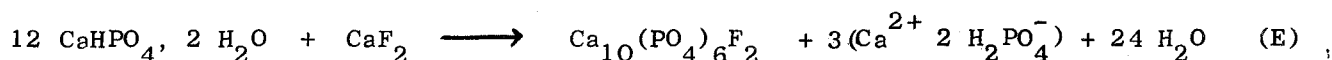
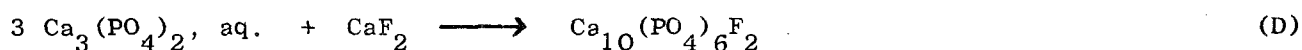
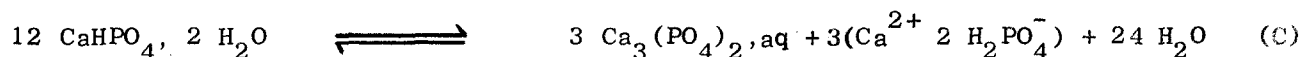
PHOSPHATE, NITRATE, CALCIUM ET FLUORURE



Ce troisième chapitre traite en fonction du rapport F/P, de l'évolution d'un système comprenant à la fois des ions phosphate, nitrate, calcium et fluorure en milieu acide par neutralisation à l'ammoniaque.

De nombreuses études se rapportent à l'action du fluor sur la rétrogradation irréversible des phosphates de calcium, mais ce sont, en général, des essais semi-industriels en relation directe avec la fabrication d'engrais.

Rappelons néanmoins les travaux de BROOSHER et LENFESTY (1) sur l'ammoniation des eaux-mères obtenues par acidification des minerais de phosphates et ceux de MONTEL (21) relatifs à l'évolution de suspensions de fluorure de calcium et de phosphate bicalcique suivant la réaction :



Malgré cet ensemble de travaux, il est assez difficile de connaître exactement l'influence du fluor sur l'évolution du phosphate bicalcique en apatite, notamment en fonction du pH initial de la solution.

Le but de notre étude tend à suivre et à interpréter cette évolution en fonction du rapport F/P des solutions initiales. A notre connaissance, aucun travail nettement dirigé dans ce sens n'a été entrepris.

Le mode opératoire est identique à celui décrit au chapitre II.

Quatre séries d'essais sont réalisées avec des rapports F/P égaux à 0,15 ; 0,0417 ; 0,021 ; 0,0042, les autres paramètres restant constants ; le fluor est ajouté sous forme de fluorure d'ammonium.

Les abscisses des différents diagrammes représentent les rapports  $\text{NH}_3/\text{P}$ .

Les ordonnées indiquent :

1) pour les diagrammes A

- le pH du milieu réactionnel
- les pourcentages de P, Ca, F dans le précipité.

2) pour les diagrammes B

- le rapport molaire  $\frac{\text{Ca} - \text{Ca}_{\text{CaF}_2}}{\text{P}}$  du précipité
- le pourcentage de  $\text{P}_{\text{CaHPO}_4}$
- le pourcentage de "P apatitique".

Remarque :

Nous entendons par "phosphore apatitique", le phosphore contenu dans les phases : phosphate tricalcique - fluorapatite.

## I - ETUDE DE LA NEUTRALISATION A 25° D'UNE SOLUTION DE RAPPORT F/P = 0,15.

Ce rapport F/P = 0,15 correspond exactement à la quantité de fluor nécessaire pour former une apatite stoechiométrique quand la totalité du calcium est précipitée.

Les deux diagrammes A et B obtenus sont reportés sur les figures 7 et 8 et peuvent être décomposés en plusieurs parties suivant le taux d'avancement de la réaction représenté par  $\text{NH}_3/\text{P}$  :

a -  $\text{NH}_3/\text{P} < 1,40$ .

Nous observons un précipité très divisé qui est séparé de la solution par ultracentrifugation (9000 tours/mn). L'analyse chimique et les clichés R X l'identifient au fluorure de calcium.

Un calcul simple et approché nous montre que pour un pH égal à 2,40 ( $NH_3/P = 1,35$ ), la quasi-totalité du fluor précipite. Ce calcul théorique réalisé pour  $\mu = 0,5$  n'est qu'approximatif car il n'est pas tenu compte de la force ionique élevée (environ 4 M)

$$\begin{cases} \mu = 0,5 \\ t^\circ = 20^\circ \end{cases} \left\{ \begin{array}{l} s_{CaF_2} = [Ca^{2+}] [F^-]^2 = 10^{-9,6} \\ HF \rightleftharpoons H^+ + F^- \quad K = 10^{-3,0} \end{array} \right.$$

Tous les termes des équations d'équilibre sont exprimés en concentrations, exceptés ceux qui concernent les ions  $H^+$  et  $OH^-$  exprimés eux, en activités (constantes mixtes).

Etant donné le pH acide de la solution, une partie du fluor soluble se trouve sous forme d'acide fluorhydrique (nous négligeons le complexe  $HF_2^-$  dont le pK est égal à - 0,6 ).

$$\text{donc } [F^-]_{\text{tot}} = [F^-] + [HF] = [F^-] \cdot \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K} \right]$$

Soit  $s'$  le produit de solubilité conditionnel :

$$s' = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]_{\text{tot}}^2 = [Ca^{2+}] \cdot [F^-]^2 \cdot \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K} \right]^2$$

$$\frac{s'}{s} = \frac{[F^-]_{\text{tot}}^2}{[F^-]^2} = \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K} \right]^2$$

c'est-à-dire :

$$s' = s \left[ 1 + \frac{[H^+]}{K} \right]^2$$

à pH = 2,40,  $s'$  est égal à :

$$s' = 10^{-9,6} \left[ 1 + \frac{10^{-2,4}}{10^{-3,0}} \right]^2 \neq 1,25 \cdot 10^{-8}$$



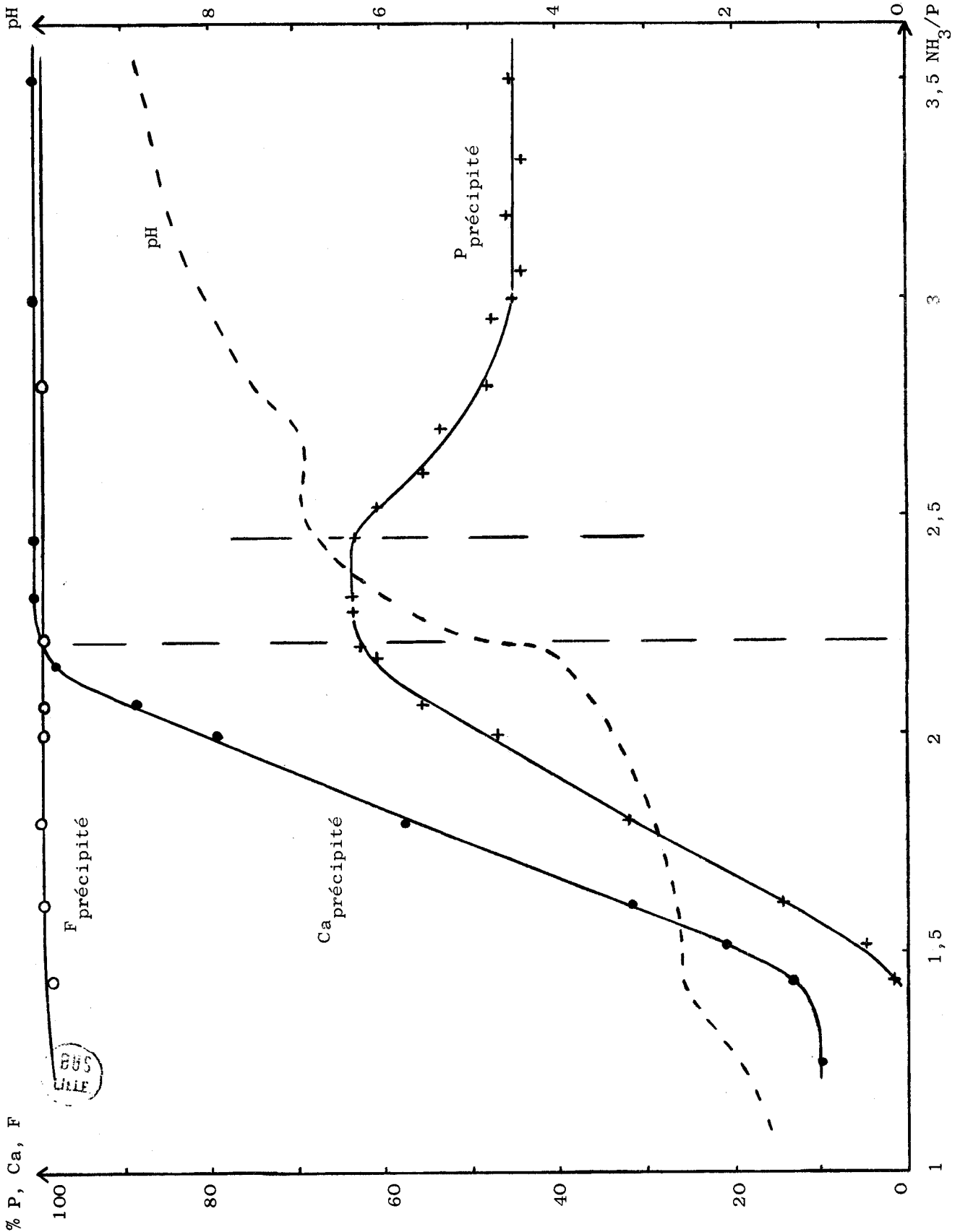


Figure 7.  $F/P = 0,15$  - Diagramme A.

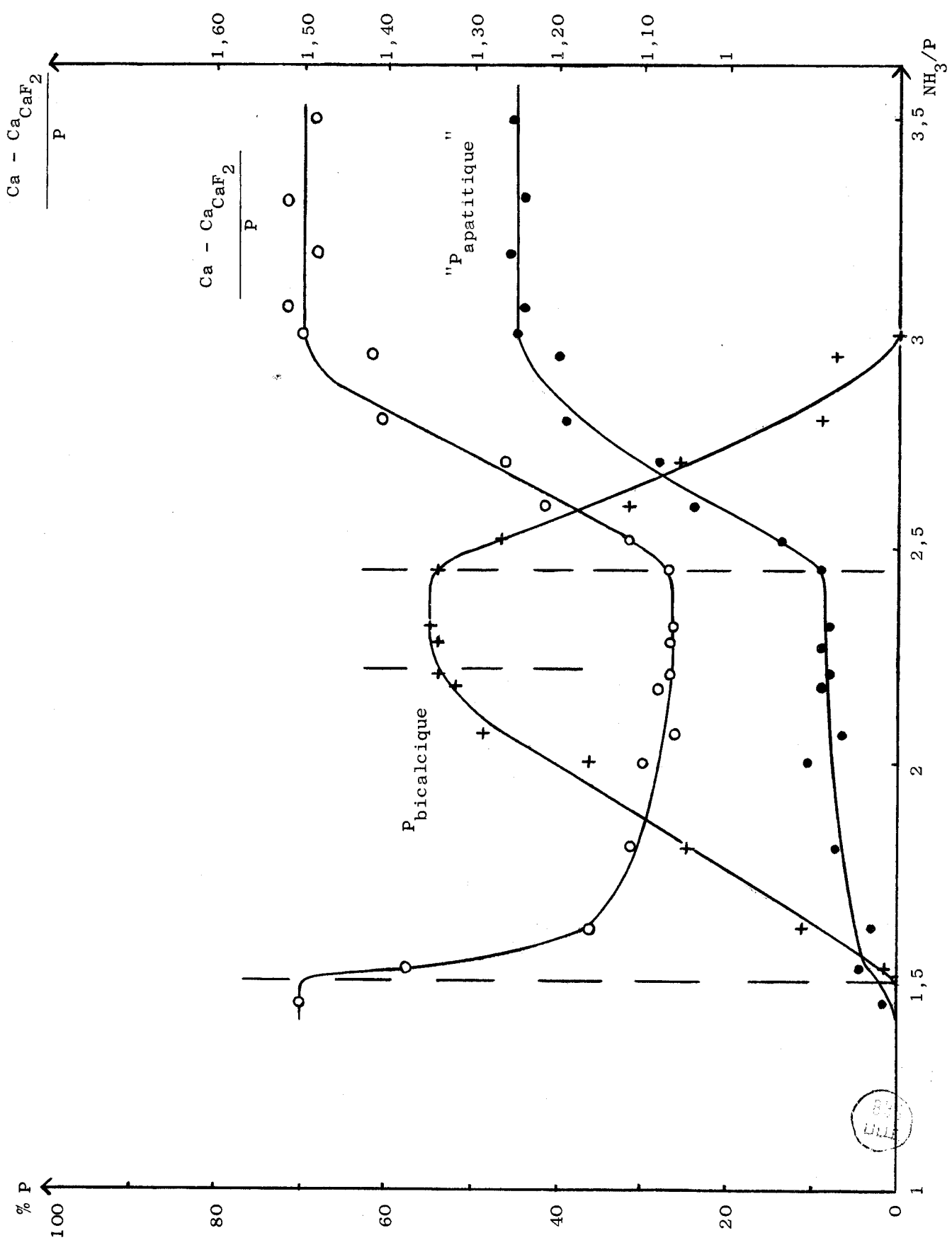


Figure 8. F/P = 0,15 - Diagramme B.

Ecrivons les équations de conservation de la masse pour le calcium et le fluor :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca}_{\text{tot}} = \text{Ca}^{2+} + \text{Ca}_{\text{CaF}_2} \\ \text{F}_{\text{tot}} = \text{F}_{\text{tot}}^- + \text{F}_{\text{CaF}_2} \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \text{F}_{\text{CaF}_2} = 2 \text{Ca}_{\text{CaF}_2}$$

d'où  $2 \text{Ca}_{\text{tot}} - \text{F}_{\text{tot}} = 2 \text{Ca}^{2+} - \text{F}_{\text{tot}}^-$

Soit  $\text{Ca}^{2+} = \frac{2 \text{Ca}_{\text{tot}} - \text{F}_{\text{tot}} + \text{F}_{\text{tot}}^-}{2}$

En remplaçant dans l'expression du produit de solubilité conditionnel :

$$s' = |\text{Ca}^{2+}| |\text{F}^-|_{\text{tot}}^2 = \frac{(2 \text{Ca}_{\text{tot}} - \text{F}_{\text{tot}} + \text{F}_{\text{tot}}^-)}{2} \cdot |\text{F}^-|_{\text{tot}}^2$$

$$s' = 4,05 \cdot 10^{-1} \cdot |\text{F}^-|_{\text{tot}}^2 + \frac{|\text{F}^-|_{\text{tot}}^3}{2} \neq 1,25 \cdot 10^{-8}$$

$$\frac{X^3}{8} = 1,25 \cdot 10^{-8} - 4,05 \cdot 10^{-1} X^2 \quad \text{avec } X = |\text{F}^-|_{\text{tot}}$$

Cette équation du troisième degré résolue graphiquement nous donne  $|\text{F}^-|_{\text{tot}} \neq 1,75 \cdot 10^{-4}$ , soit 0,2 % du fluor total introduit.

Expérimentalement 99 % du fluor sont précipités ; environ 10 % du calcium se trouvent donc dans le précipité sous forme de fluorure de calcium.

b -  $1,40 < \text{NH}_3/\text{P} < 1,49$

Dans ce domaine, la basicité du précipité reste égale à 1,50. Les analyses chimiques et cristallographiques indiquent la présence dans la phase solide de fluorure de calcium et d'un phosphate de structure apatitique.

La calcination à 1000° du précipité ne permet pas de déterminer comme au chapitre précédent la nature exacte du composé apatitique, le fluorure de calcium réagissant vers 600° sur le phosphate tricalcique pour former de la fluorapatite.

Une mesure des paramètres par la méthode de diffraction X de GUINIER (43) modifiée par FAIVRE et CHAUDRON (44) ne s'est pas révélée plus satisfaisante, les paramètres  $a$  de la fluorapatite et du phosphate tricalcique, respectivement égaux à 9,37 et 9,42 Å, étant trop voisins et les raies des clichés trop floues pour permettre une telle différenciation dans la mesure des paramètres.

Par contre, la basicité égale à 1,50 et le pH acide de la solution (pH = 2,55) éliminent respectivement l'existence d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique ; ceci est vérifié par l'absence en spectroscopie infra-rouge des bandes de vibration des groupements OH situées à 3578 et 635  $\text{cm}^{-1}$  et des groupements acides  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  situées à 875 et 2400  $\text{cm}^{-1}$  (42, 16), ces bandes étant caractéristiques des deux phases précédentes.

Le précipité est donc constitué de fluorure de calcium et de fluorapatite ; celle-ci provient de l'action du fluorure sur le phosphate bicalcique suivant le mécanisme proposé par MONTEL ; il y a donc modification des propriétés chimiques du phosphate tricalcique, et ce, par fixation de fluorure de calcium, celle-ci empêchant l'équilibre (C) de rétrograder vers la gauche.

Remarque :

Il y a un gros excès de fluorure de calcium par rapport à la quantité de phosphate bicalcique précipitée pour  $1,40 < \text{NH}_3/\text{P} < 1,49$  ; cet excès est suffisant pour transformer totalement le phosphate bicalcique en fluorapatite après un délai de deux heures.

$$c - \underline{1,49 < \text{NH}_3/\text{P} < 2,45}$$

La basicité du précipité décroît rapidement puis plus lentement de 1,50 à 1,066, ce qui traduit l'apparition d'une phase plus acide.

Le spectre de diffraction X présente les raies du phosphate bicalcique hydraté, du fluorure de calcium et d'un composé de structure apatitique ; la détermination exacte de celui-ci ne peut être faite, ni par l'analyse RX du

précipité calciné à 1000°, ni par mesure du paramètre a de la maille hexagonale. Etant donné le pH acide de la solution (variant de 2,50 à 6,75) il est vraisemblable qu'il s'agit de fluorapatite, conformément aux résultats trouvés précédemment.

Les pourcentages de P<sub>bicalcique</sub> et de "P<sub>apatitique</sub>" sont calculés comme suit :

$$\text{Le précipité est constitué de } \begin{cases} z \text{ moles de CaHPO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O} \\ y \text{ moles de Ca}_3(\text{PO}_4)_2, \frac{x}{3} \text{ CaF}_2 \\ (4,5 \cdot 10^{-3} - \frac{x}{3}) \text{ moles de CaF}_2 \end{cases}$$

$$z + 2 y = P_{\text{précipité}}$$

$$z + 3 y = \text{Ca}_{\text{précipité}} - \text{Ca}_{\text{CaF}_2}$$

Le système de deux équations à deux inconnues permet de définir les pourcentages respectifs qui sont reportés sur le diagramme B (figure 8).

$$y = \text{Ca}_{\text{précipité}} - \text{Ca}_{\text{CaF}_2} - P_{\text{précipité}}$$

$$\% \text{ "P}_{\text{apatitique}} \text{ " } = \frac{2 y}{0,06} \cdot 10^2$$

$$\% P_{\text{bicalcique}} = \frac{z}{0,06} \cdot 10^2 = \frac{P_{\text{précipité}} - 2 y}{0,06} \cdot 10^2$$

Il se produit une lente augmentation du "phosphore apatitique" qui atteint la valeur de 9 % pour NH<sub>3</sub>/P = 2,45. Simultanément, le pourcentage de P<sub>bicalcique</sub>, nul pour NH<sub>3</sub>/P = 1,49, croît à partir de cette valeur et atteint 55 % pour NH<sub>3</sub>/P = 2,22 ; ce rapport marque la précipitation totale du calcium ; celle-ci, traduite sur la courbe de pH par une cassure, devrait théoriquement avoir lieu pour la valeur de NH<sub>3</sub>/P suivante :

$$\text{NH}_3/\text{P} = 0,5 + 1 + 0,675 = a + b + c = 2,175$$

a, b, c ayant la même signification qu'au chapitre II.

L'écart entre  $(\text{NH}_3/\text{P})_{\text{exp.}}$  et  $(\text{NH}_3/\text{P})_{\text{théor.}}$  correspond en fait à l'ammoniaque utilisé pour transformer 9 % de P<sub>bicalcique</sub> en "P<sub>apatitique</sub>".

Pour  $2,22 < \text{NH}_3/\text{P} < 2,45$ , la basicité reste égale à 1,066 ; le précipité est composé de 55 % de P<sub>bicalcique</sub> et de 9 % de "P<sub>apatitique</sub>". L'ammoniaque ajouté sert uniquement à neutraliser les ions phosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ; ils seront théoriquement totalement transformés en  $\text{HPO}_4^{2-}$  pour :

$$\text{NH}_3/\text{P} = 2,22 + 0,37 = 2,59$$

#### Remarques :

- Contrairement aux travaux réalisés à 80° par LOZOWSKI, la stoechiométrie de la fluorapatite ne peut être calculée, le précipité contenant une quantité inconnue de fluorure de calcium.

- Le pourcentage de phosphate bicalcique transformé en fluorapatite dépend essentiellement des quantités relatives de fluorure de calcium et de phosphate bicalcique présentes après l'ammoniation. L'évolution après deux heures d'agitation sera donc fonction de la quantité de fluorure de calcium en excès et du pH.

- Le phosphate bicalcique hydraté perd son apparence brillante et neigeuse en présence de fluorure de calcium très divisé ; il se produit vraisemblablement un enrobage du phosphate bicalcique par ce même fluorure.

#### d - $\text{NH}_3/\text{P} > 2,45$ .

La basicité du précipité augmente puis reste constante et égale à 1,50 à partir de  $\text{NH}_3/\text{P} = 3$  ; simultanément, le pourcentage de phosphore dans la phase solide décroît de 63,3 à 45 %, ce qui traduit donc une évolution du précipité en un composé plus basique.

L'analyse cristallographique rend compte de la structure apatitique de cette phase sans toutefois en préciser sa nature. Le pH de la solution étant supérieur à 6,75, il peut s'agir de phosphate tricalcique, de fluorapatite ou d'un mélange des deux.

Le pourcentage de phosphore reste sensiblement constant et égal à 45 % à partir de  $\text{NH}_3/\text{P} = 3$  ; la composition globale du précipité ne varie pas ; le cliché R X de la phase solide calcinée à  $1000^\circ$  présente les raies du phosphate tricalcique et de la fluorapatite. Le précipité est donc constitué de phosphate tricalcique hydraté, de fluorapatite et certainement de fluorure de calcium, ce dernier n'étant pas visible sur les clichés de diffraction X.

### Conclusion

Les actions sur le phosphate bicalcique hydraté, de l'ammoniaque d'une part, du fluorure de calcium d'autre part, ont des cinétiques différentes fonction du pH initial de la solution. Nous ne pouvons donc réellement déterminer si la fluorapatite formée résulte, soit de l'action directe du fluorure de calcium sur le phosphate bicalcique, soit de l'action de ce même fluorure sur le phosphate tricalcique formé par hydrolyse du phosphate bicalcique en milieu hydroammoniacal. En fait, il y a superposition des deux réactions.

Nous préciserons par la suite et en fonction du rapport  $\text{NH}_3/\text{P}$ , laquelle des deux réactions est prédominante.

## II - NEUTRALISATION A 25°C DE SOLUTIONS DE RAPPORT $F/P < 0,15$

Trois séries d'essais sont réalisées avec des rapports F/P égaux à 0,042 (figures 9 et 10) ; 0,021 (figures 11 et 12) ; 0,0042 (figures 13 et 14).

Les courbes obtenues sont semblables à celles que nous venons d'étudier ; cependant, quelques différences sont à remarquer, surtout pour les rapports  $NH_3/P$  assez élevés. Les phases sont identiques à celles rencontrées lors des essais précédents et ont été déterminées de la même manière.

Les diagrammes A et B peuvent être décomposés en plusieurs parties suivant les phases constituant le précipité.

### a - $NH_3/P < 1,40$

Dans les trois cas, seul le fluorure de calcium précipite, et ceci, dans des proportions fonction des rapports F/P. Néanmoins, la quantité de fluorure soluble dans  $100\text{ cm}^3$  reste constante pour un même pH et une même force ionique, ce qui entraîne une légère diminution, avec le rapport F/P, du pourcentage de fluor dans la phase solide.

### b - Domaine de la fluorapatite et du fluorure de calcium.

La basicité est égale à 1,50 puis décroît à partir d'une certaine valeur de  $NH_3/P$ , variable avec la quantité de fluor introduite dans la solution.

Après ammonisation, du phosphate bicalcique hydraté et du fluorure de calcium sont coprecipités ; ce dernier est suffisamment en excès pour transformer totalement le bicalcique en fluorapatite après deux heures d'agitation. Cela revient à étudier l'évolution d'une suspension de phosphate bicalcique et de fluorure de calcium de rapport F/P très grand.

Remarque : ce domaine n'existera plus à partir d'une certaine valeur très petite du rapport F/P : la transformation totale du phosphate bicalcique fournira en effet une quantité de fluorapatite inférieure à la solubilité de la fluorapatite dans  $100\text{ cm}^3$  à pH égal à 2,50.

BUS  
FILE



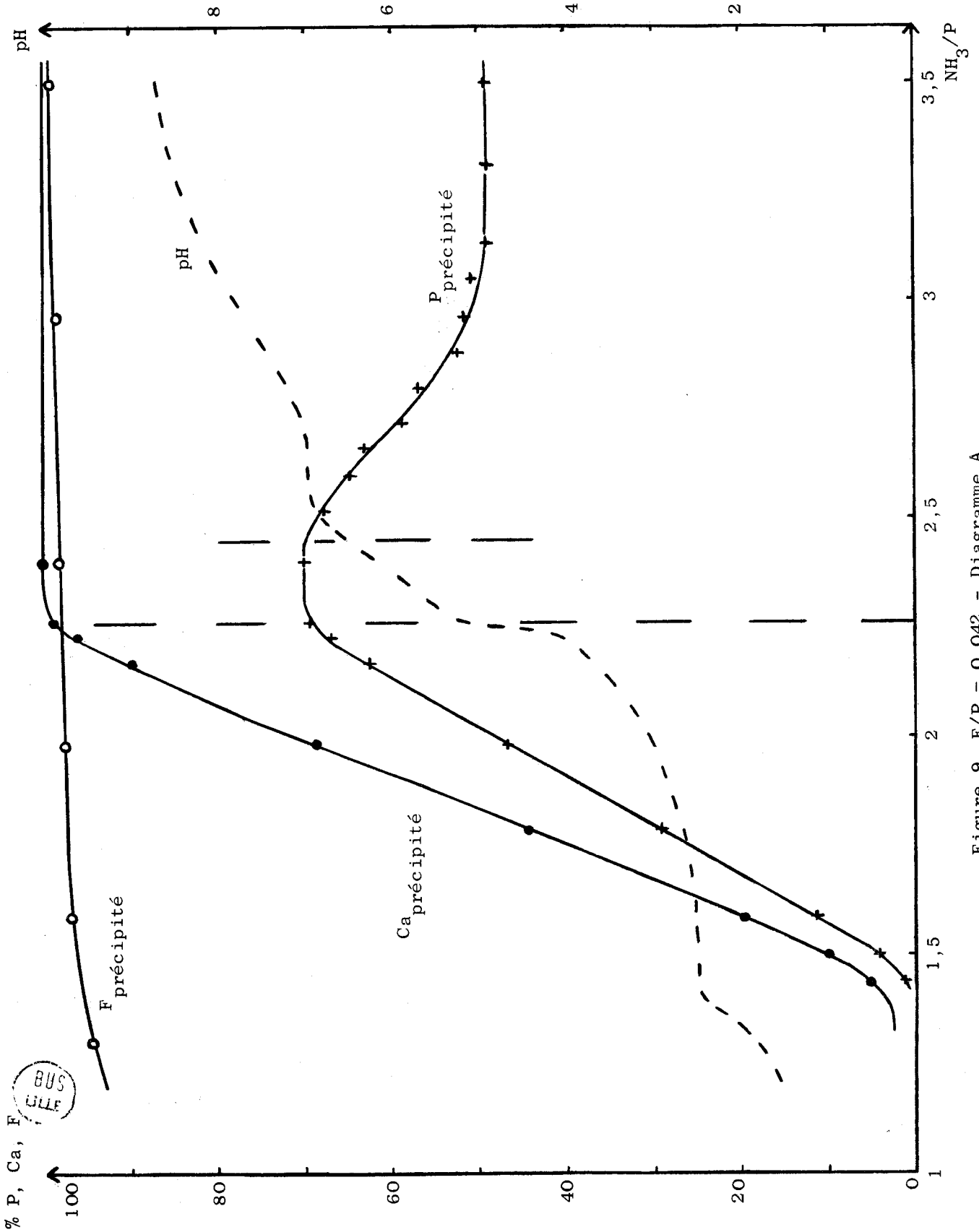


Figure 9. F/P = 0,042 - Diagramme A.

BUS  
LILLE

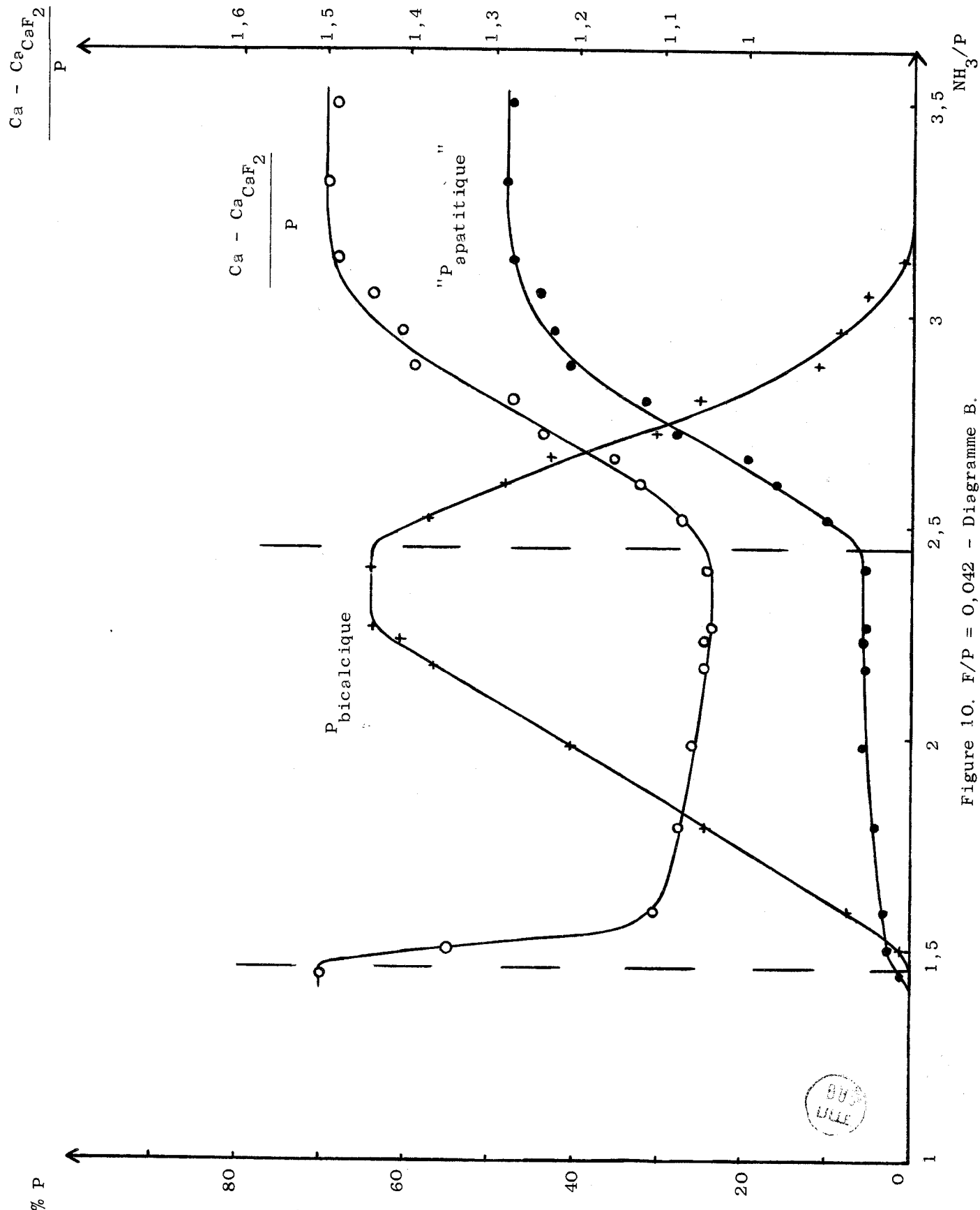


Figure 10. F/P = 0,042 - Diagramme B.

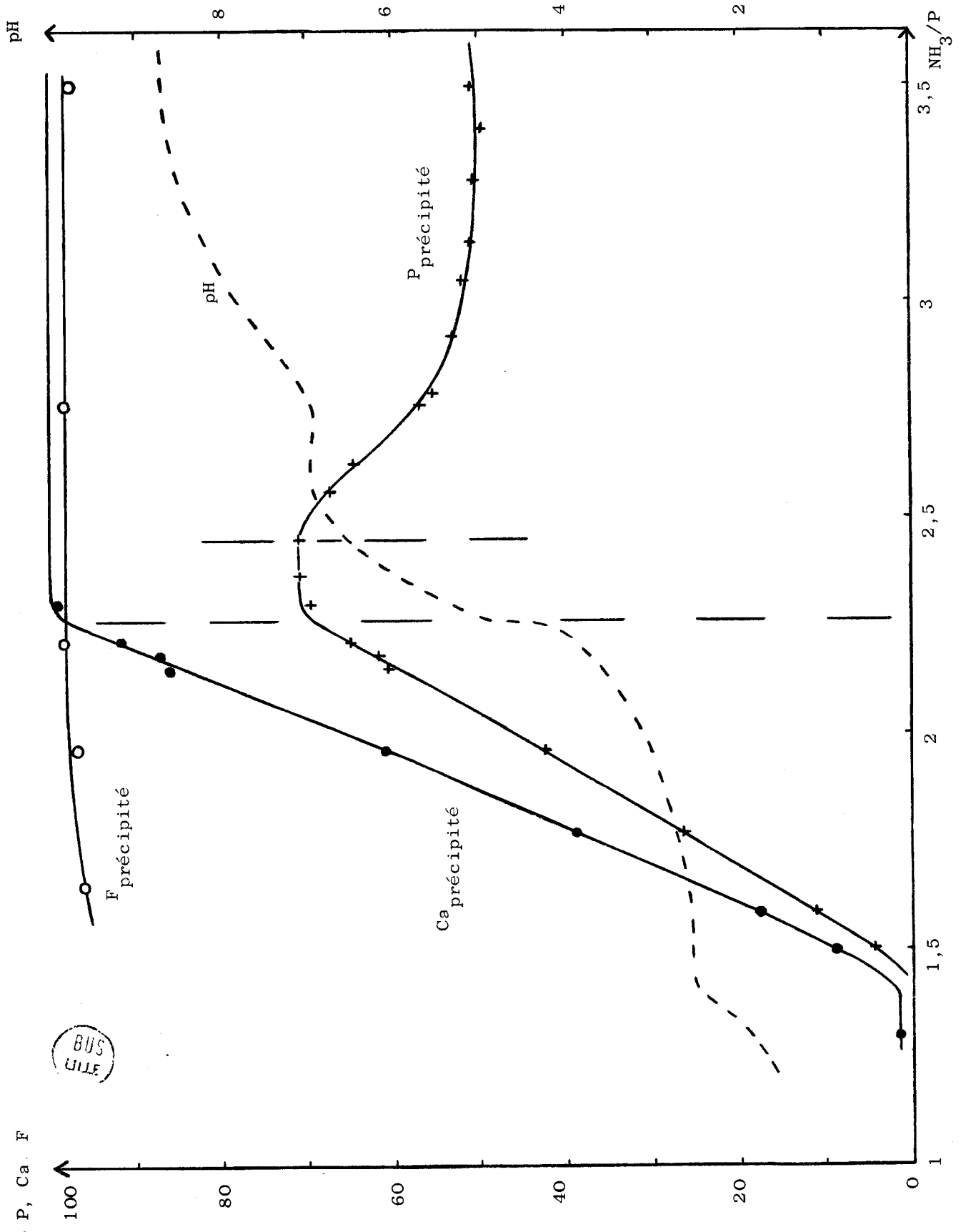


Figure 11. F/P = 0,021 - Diagramme A.

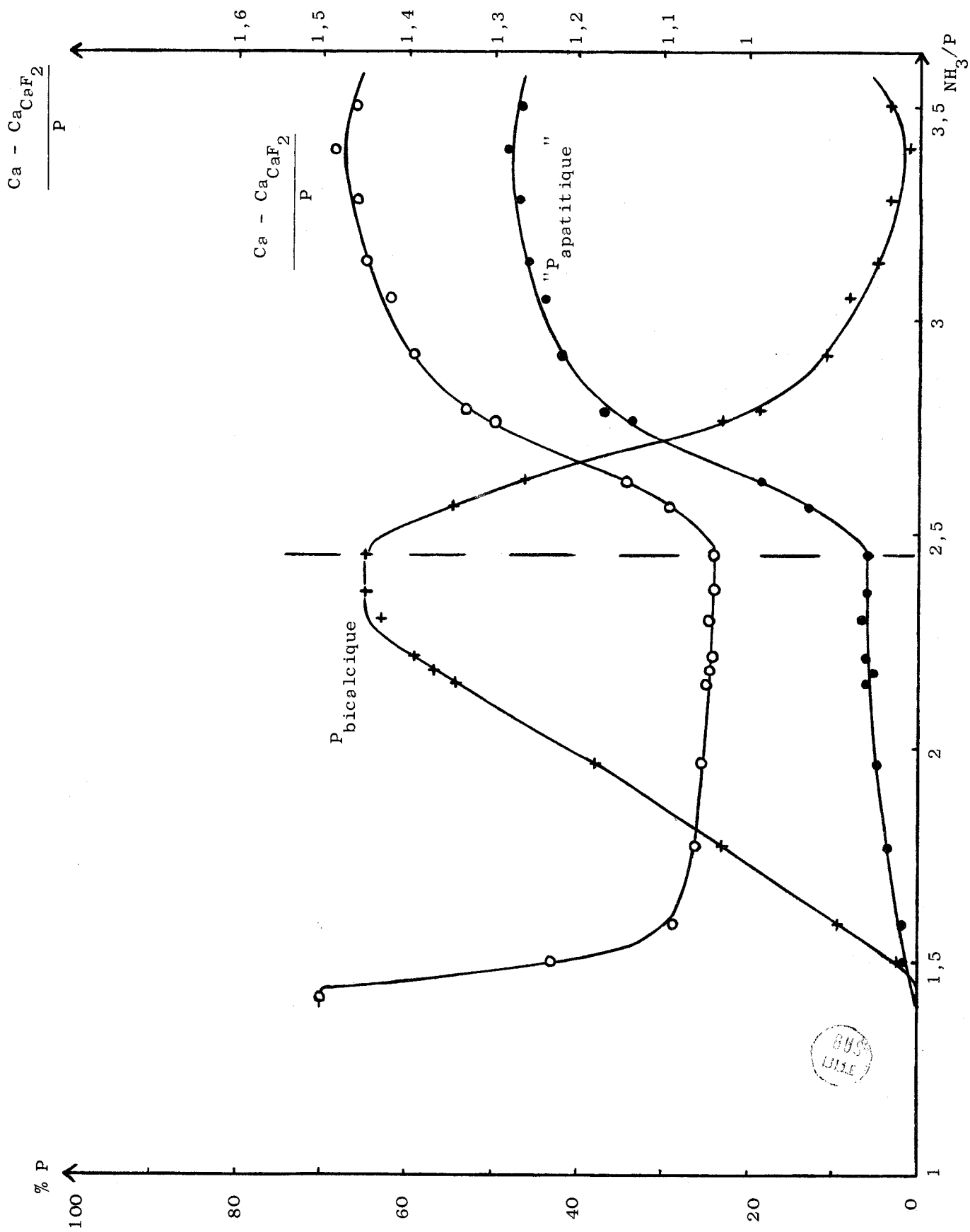


Figure 12. F/P = 0,021 - Diagramme B.

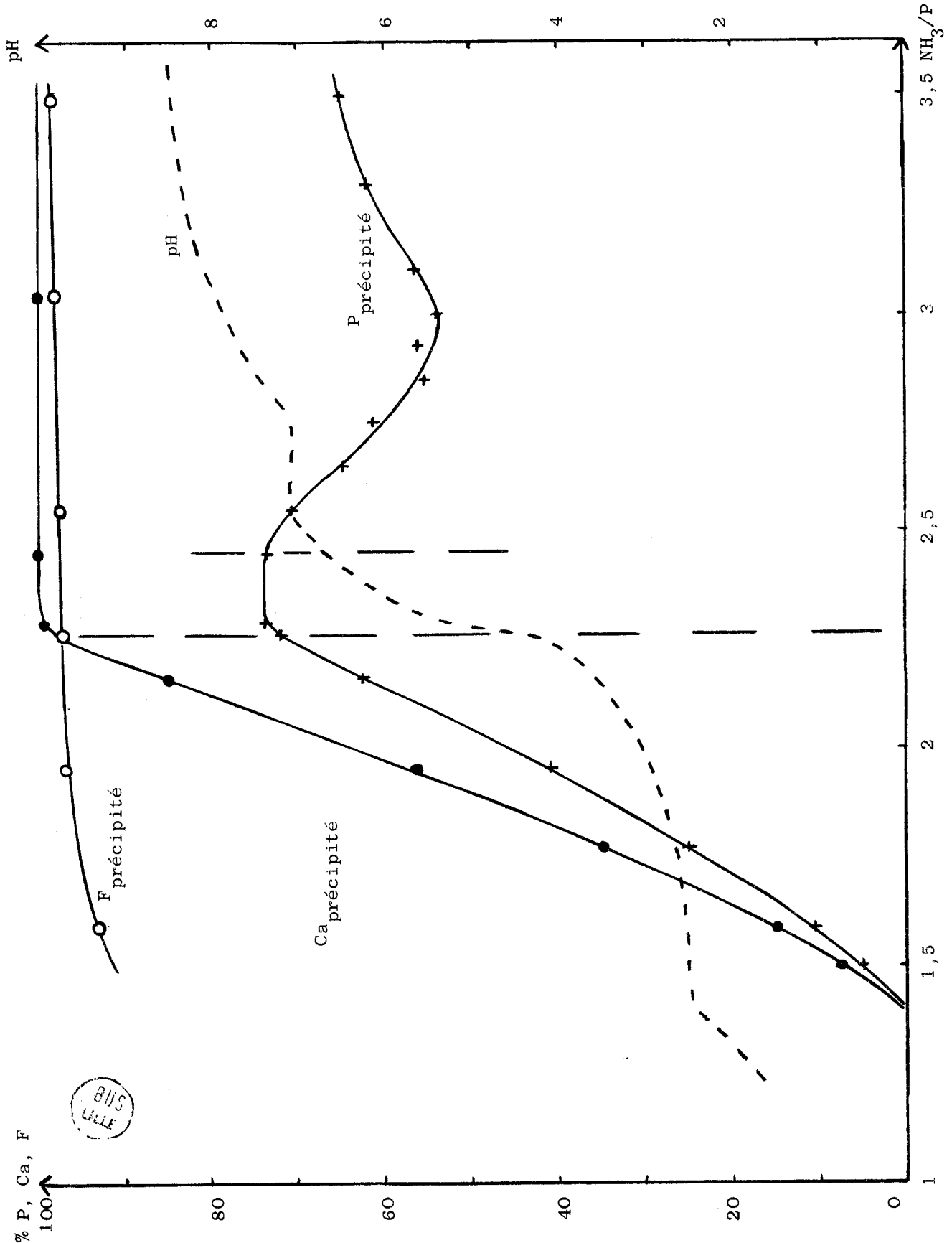


Figure 13. F/P = 0,0042 - Diagramme A.

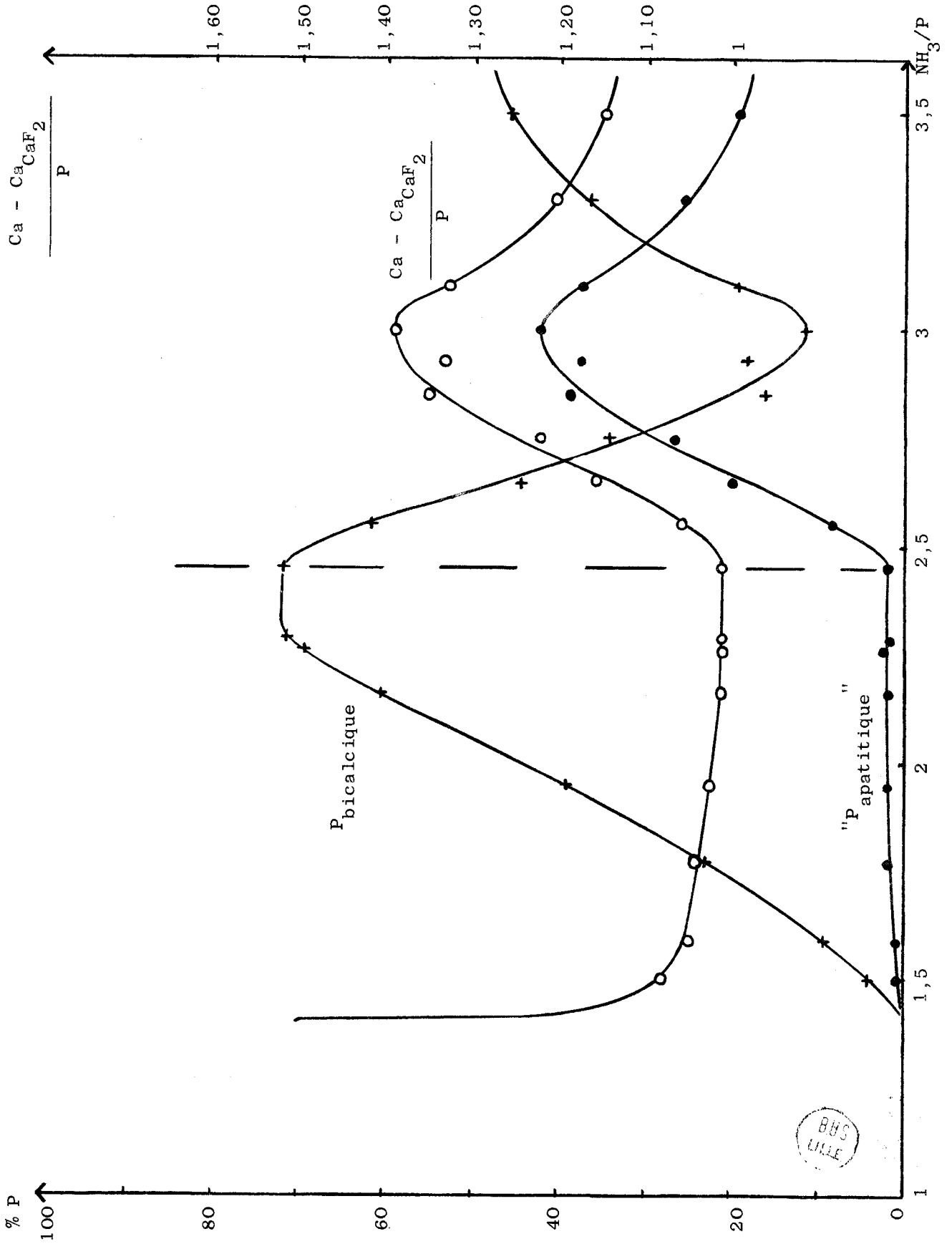


Figure 14.  $F/P = 0,0042$  - Diagramme B.

c - Domaine du phosphate bicalcique hydraté, de la fluorapatite et du fluorure de calcium.

La basicité du précipité décroît jusqu'à une valeur d'autant plus petite que le rapport F/P est plus faible. Du phosphate bicalcique hydraté apparaît dans la phase solide, phosphate qui évolue partiellement en fluorapatite sous l'action du fluorure de calcium.

Le pourcentage de "P<sub>apatitique</sub>" qui croît légèrement avec le rapport  $\text{NH}_3/\text{P}$ , donc avec le pH, n'est pas proportionnel à F/P.

La fin de précipitation du calcium, toujours manifestée sur la courbe de pH par un point d'inflexion, a lieu vers  $\text{NH}_3/\text{P}$  égal à 2,26 - 2,27. Au-dessus de cette valeur, les ions phosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  sont neutralisés en ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  par l'ammoniaque.

d - 2,45 <  $\text{NH}_3/\text{P}$ .

Pour les trois séries d'essais, la basicité du précipité augmente à partir de  $\text{NH}_3/\text{P}$  égal à 2,45 (pH = 6,50 - 6,60).

Le phosphate bicalcique hydraté évolue en phosphate tricalcique et en fluorapatite sous les actions combinées de l'ammoniaque et du fluorure de calcium. Cette évolution est plus ou moins importante suivant les rapports  $\text{NH}_3/\text{P}$  et F/P. Nous obtenons des courbes intermédiaires entre celles obtenues pour des rapports F/P égaux à 0 et 0,15.

Conclusion : D'après cette étude de la neutralisation en fonction du rapport F/P, il s'ensuit que plusieurs phénomènes retiennent l'attention :

- précipitation presque quantitative du fluor sous forme de fluorure de calcium pour  $\text{NH}_3/\text{P} < 1,40$ .
- De  $1,40 < \text{NH}_3/\text{P} < 2,45$ , apparition de phosphate bicalcique hydraté qui évolue en fluorapatite sous l'action du fluorure de calcium ; cette évolution est fonction des rapports F/P et  $\text{NH}_3/\text{P}$ .
- transformation plus ou moins rapide du bicalcique en fluorapatite et tricalcique pour  $\text{NH}_3/\text{P} > 2,45$ .

Nous avons effectué des ammonisations de solutions de rapports Ca/P différents, notamment égaux à 0,6 ; 0,9 ; 1,66. Les phénomènes observés sont semblables à ceux décrits précédemment ; seule la quantité de phosphate bicalcique précipitée après ammonisation varie d'où, pour un même rapport F/P, une influence relative plus ou moins marquée du fluor.

### III - INTERPRETATION EN FONCTION DU RAPPORT F/P

Afin de comparer entre elles les cinq séries de courbes réalisées et de faire apparaître très nettement, en fonction du rapport  $\text{NH}_3/\text{P}$ , les actions combinées ou séparées du fluor et de l'ammoniaque sur l'évolution du phosphate bicalcique hydraté, nous avons porté sur la figure 15 les taux de transformation du bicalcique en fonction du rapport F/P pour six valeurs de  $\text{NH}_3/\text{P}$ .

Soit  $\Delta$  la différence entre le pourcentage de  $\text{P}_{\text{bicalcique}}$  après ammonisation et le pourcentage de  $\text{P}_{\text{bicalcique}}$  réel ;  $\Delta$  représente donc la proportion de  $\text{P}_{\text{bicalcique}}$  transformé en "P<sub>apatitique</sub>".

$$\Delta = (\% \text{P}_{\text{bical.}}) \text{ après ammonisation} - (\% \text{P}_{\text{bical.}}) \text{ réel}$$

Le taux de transformation, symbolisé par  $\tau$ , est exprimé par le rapport :

$$\tau = \frac{\Delta}{(\% \text{P}_{\text{bical.}}) \text{ après ammonisation}} \times 100$$

Les différentes valeurs caractéristiques sont réunies sur les tableaux 4 et 5.

Sur la figure 15, les abscisses indiquent les rapports F/P et les ordonnées les taux de transformation.

Six courbes A, B, C, D, E, F sont obtenues pour des valeurs de  $\text{NH}_3/\text{P}$  respectivement égales à 1,59 ; 2,40 ; 2,70 ; 3 ; 3,30 ; 3,50.



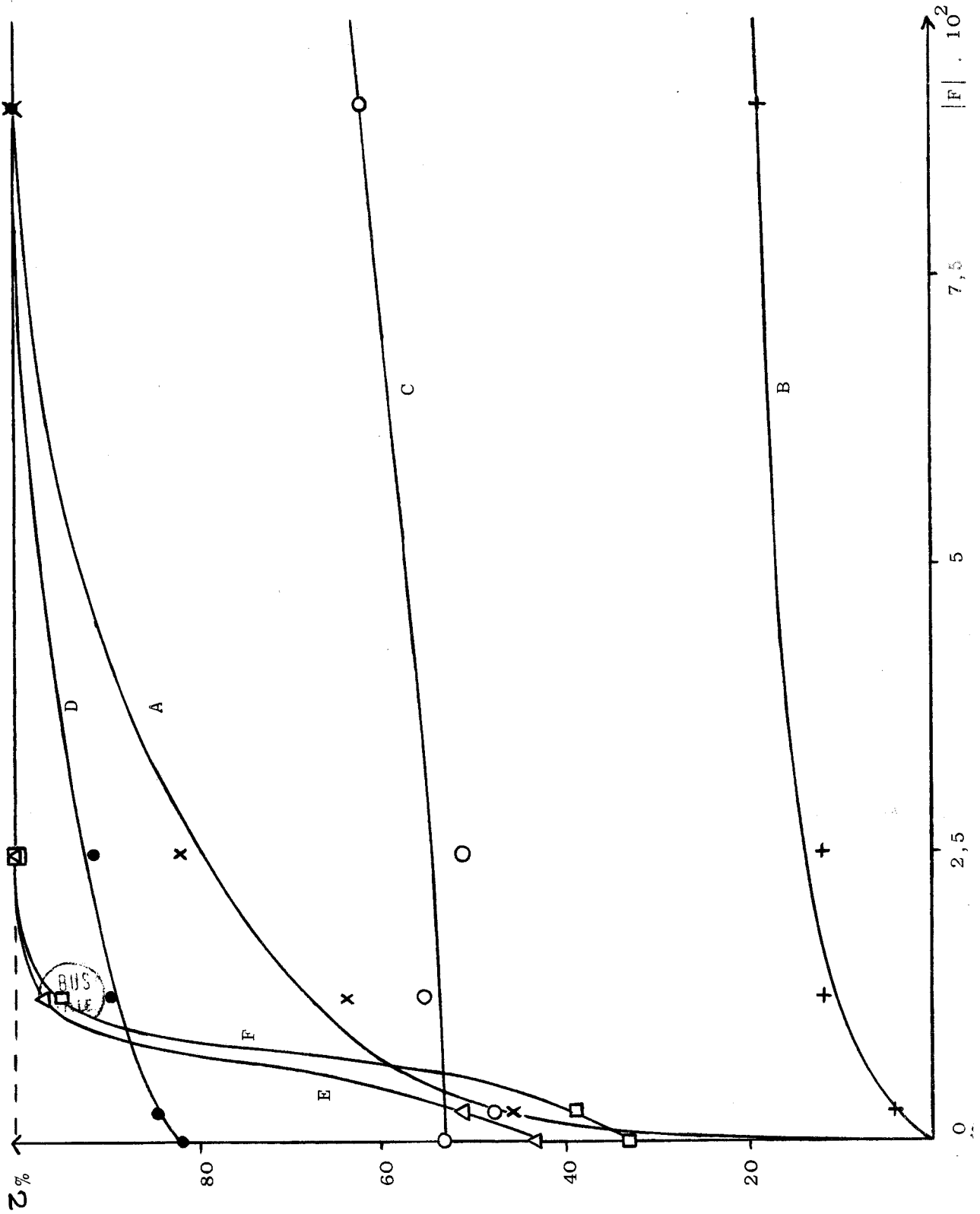
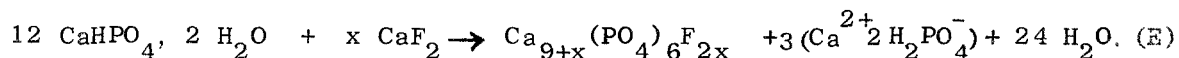


Figure 15

- Pour  $1,40 < \text{NH}_3/\text{P} < 2,45$ , le phosphate bicalcique hydraté, stable en absence de fluor, est transformé en fluorapatite sous la seule action du fluorure de calcium.



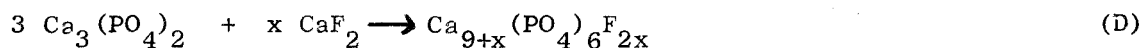
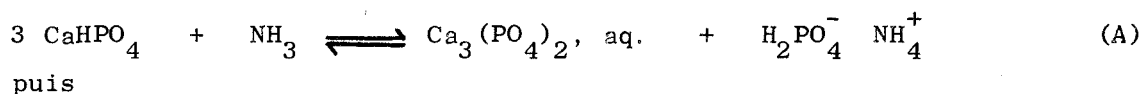
les courbes A et B représentent donc l'évolution de suspensions de phosphate bicalcique hydraté et de fluorure de calcium de rapport F/P variant en fonction inverse de  $\text{NH}_3/\text{P}$ .

Cette évolution n'est pas proportionnelle à la quantité de fluorure mise en oeuvre. La courbe A indique une transformation totale pour  $\text{F}/\text{P} = 0,15$  ; le rapport F/P du précipité est alors égal à 4, d'où la nécessité d'avoir une suspension de phosphate bicalcique et de fluorure de calcium de rapport F/P élevé pour avoir une transformation totale pour  $\text{NH}_3/\text{P} < 2,45$  après un temps d'agitation de deux heures.

- Les courbes C et D représentent les taux de transformation du phosphate bicalcique hydraté pour des rapports  $\text{NH}_3/\text{P}$  égaux respectivement à 2,70 et 3.

Après un délai d'agitation de deux heures, l'influence du rapport F/P est minime ; par conséquent, pour ces taux d'ammonisation, l'ammoniaque a une influence prépondérante.

L'évolution du phosphate tricalcique se fait suivant le mécanisme :



Remarquons toutefois que la réaction (D) est plus lente que la réaction (A), le précipité contenant encore du phosphate tricalcique pour une transformation totale en composé apatitique.

- Les courbes E et F montrent une action très nette du fluor ; en absence de celui-ci, le phosphate bicalcique n'évolue qu'après une période d'induction due au pH initial élevé de la solution.

Le fluor élimine cette période d'induction et fait office de catalyseur de l'évolution du phosphate bicalcique en fluorapatite.

NH <sub>3</sub> /P	F/P	% P <sub>bicalcique</sub> après amm.	% P <sub>bicalcique</sub> réel	Δ	Σ
1,90	0	5,50	5,50	0	0
	0,0042	5,50	3	2,50	45,50
	0,021	5,50	2	3,50	63,60
	0,042	5,50	1	4,50	81,80
	0,15	5,50	0	5,50	100
2,40	0	75	75	0	0
	0,0042	74,775	71,75	3	4
	0,021	73,95	65,10	8,85	12
	0,042	72,90	64,20	8,70	12
	0,15	67,50	55	12,50	18,50
2,70	0	75	35	40	53,30
	0,0042	74,775	39	35,775	47,85
	0,021	73,95	33	40,95	55,37
	0,042	72,90	35,5	37,40	51,30
	0,15	67,50	25,5	42	62,20

Tableau IV.

NH <sub>3</sub> /P	F/P	%P bicalcique après amm.	%P bicalcique réel	Δ	Σ
3	0	75	13,50	61,50	82
	0,0042	74,775	11,60	63,175	84,50
	0,021	73,95	8	65,95	89,20
	0,042	72,90	6,25	66,65	91,40
	0,15	67,50	0	67,50	100
3,30	0	75	42,50	32,50	43,33
	0,0042	74,775	36,50	38,275	51,20
	0,021	73,95	2,25	71,70	96,95
	0,042	72,90	0	72,90	100
	0,15	67,50	0	67,50	100
3,50	0	75	50	25	33,3
	0,0042	74,775	45,5	29,275	39,15
	0,021	73,95	3,5	70,45	95,26
	0,042	72,90	0	72,90	100
	0,15	67,50	0	67,5	100

TABLEAU V

En conclusion, l'évolution du phosphate bicalcique hydraté en phosphate apatitique se fait :

- sous l'action du fluorure de calcium seul pour un rapport  $\text{NH}_3/\text{P}$  compris entre 1,40 et 2,45. (pH inférieur à 6,50).

- essentiellement sous l'influence de l'ammoniaque donc du pH initial pour un rapport  $\text{NH}_3/\text{P}$  compris entre 2,45 et 3,10 (pH initial compris entre 6,50 et 9).

- pour des rapports  $\text{NH}_3/\text{P}$  supérieurs à 3,10 (pH initial supérieur à 9), sous l'action de l'ammoniaque catalysée par le fluorure de calcium, celui-ci supprimant la période d'induction.

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N

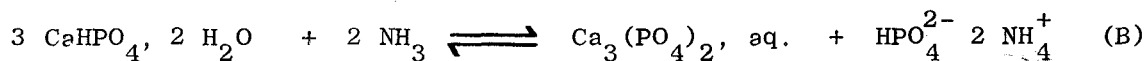
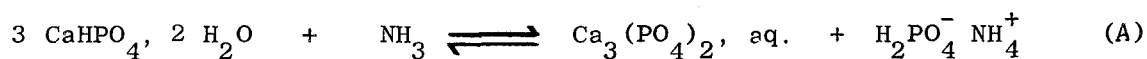


Notre travail se rapporte à l'étude à 25° de la neutralisation par l'ammoniaque de solutions acidifiées de phosphate de calcium additionnées d'ions fluorure et plus particulièrement à l'étude de l'évolution du phosphate bicalcique hydraté sous les actions de l'ammoniaque et du fluorure de calcium.

L'intérêt de ce travail est que l'équilibre des phases n'est pas atteint après un temps d'agitation de deux heures à 25°C. Une cinétique de l'évolution est ainsi réalisée en fonction du rapport F/P.

Dans une première partie, des solutions contenant de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique et du nitrate de calcium, caractérisées par des rapports  $\text{Ca/P} = 0,75$  et  $\text{NO}_3^-/\text{P} = 2$ , sont neutralisées à 25° par de l'ammoniaque. L'avancement de la neutralisation est caractérisé par le rapport  $\text{NH}_3/\text{P}$ .

Les deux principaux phénomènes mis en évidence sont : d'abord la précipitation de phosphate bicalcique hydraté comme seule phase solide, puis sa transformation à partir de  $\text{NH}_3/\text{P}$  égal à 2,45 en phosphate tricalcique hydraté avec mise en solution d'ions phosphate  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$ .



Cette évolution, nulle pour un pH inférieur à 6,50, croît avec la basicité du milieu réactionnel ; cependant, pour un pH initial supérieur à 9 ( $\text{NH}_3/\text{P}$  supérieur à 3,10), la transformation est ralentie de par la faible solubilisation du phosphate bicalcique, d'où l'apparition d'une période d'induction.

La transformation, régie par les deux phénomènes principaux que sont la nucléation du précipité et le pH initial, ne donne ni de l'hydroxyapatite, ni du phosphate octa-ou ammoniacocalcique.

Dans une deuxième partie, nous étudions en fonction du rapport F/P, la neutralisation par l'ammoniaque à 25° d'un système comprenant les ions phosphate, nitrate, calcium et fluorure. Cette étude revient à suivre l'évolution à divers pH du phosphate bicalcique hydraté sous l'action de quantités variables de fluorure de calcium.

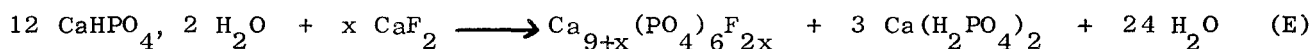


Les principaux phénomènes mis en évidence, après une agitation de deux heures, sont :

1) la précipitation quasi totale du fluor sous forme de fluorure de calcium pour  $\text{NH}_3/\text{P}$  inférieur à 1,40.

2) l'apparition de phosphate bicalcique hydraté pour  $\text{NH}_3/\text{P}$  supérieur à 1,40 et évolution en composé de structure apatitique.

a) Pour un pH initial inférieur à 6,50 ( $1,40 < \text{NH}_3/\text{P} < 2,45$ ), celui-ci évolue en fluorapatite sous la seule action du fluorure de calcium :

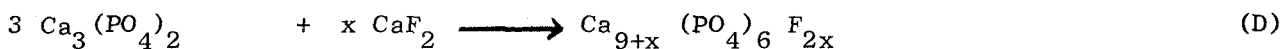
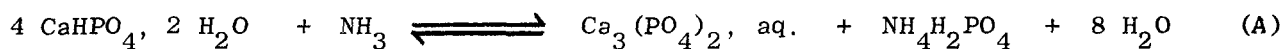


La fluorapatite existe quelque soit le pH du milieu réactionnel, pourvu qu'il y ait du phosphate bicalcique dans la phase solide.

De nombreux facteurs agissent sur la cinétique de cette réaction, notamment la température, les proportions relatives de fluorure de calcium et de phosphate bicalcique, le pH ; une augmentation de ce dernier entraîne une décroissance de la stoechiométrie de la fluorapatite (c.f. travaux de LOZOWSKI).

Le taux de transformation varie, en outre, en fonction du rapport F/P et en fonction inverse du rapport  $\text{NH}_3/\text{P}$ .

b) Pour un pH initial compris entre 6,50 et 9 ( $2,45 < \text{NH}_3/\text{P} < 3,10$ ), la transformation du bicalcique se fait principalement sous l'action de l'ammoniaque suivant les deux réactions successives.



Les analyses RX et infra-rouge identifient le composé de structure apatitique à un mélange de phosphate tricalcique et de fluorapatite, ce qui implique une vitesse plus petite pour la réaction de fixation du fluorure de calcium.

- Pour un pH supérieur à 9 ( $\text{NH}_3/\text{P} > 3,10$ ), l'évolution du phosphate bicalcique hydraté est réalisée sous l'action de l'ammoniaque catalysée par celle du fluorure de calcium, celui-ci supprimant la période d'induction existant en absence de fluor.

La conséquence pratique du présent travail, en liaison avec celui de M. LOZOWSKI, est la défluoration quasi quantitative des minerais de phosphate par un procédé en discontinu.

La fluorapatite, constituant essentiel du minerai, peut être attaquée par l'un quelconque des réactifs actuellement utilisés (acides nitrique, phosphorique) ; le jus d'attaque est ensuite ammonisé en deux étapes de façon à provoquer une précipitation sélective, de fluorure de calcium d'abord, de phosphate bicalcique ensuite.

- Dans un premier temps, la neutralisation par l'ammoniac du jus d'attaque jusqu'à un certain pH fait précipiter quantitativement le fluorure de calcium ; l'opération doit être menée lentement et de préférence à froid pour diminuer la solubilité du fluorure de calcium et limiter sa réactivité. Le précipité est alors séparé, par ultracentrifugation en raison de sa finesse, pour éviter ultérieurement la rétrogradation du phosphate bicalcique ; au laboratoire, la centrifugation est réalisée pendant 30 minutes à 10.000 t/mn. Le précipité peut éventuellement être floculé pour faciliter sa séparation ultérieure ; toutefois, le floculant ne doit, ni entraîner une variation de pH provoquant la précipitation de phosphate bicalcique, ni dévaloriser par la suite les qualités de l'engrais.

Les ions fluorures restant en solution, en quantité inférieure à 1 % de la teneur initiale, se recombinent pour donner une fluorapatite non stoechiométrique de formule  $\text{Ca}_{9+x}(\text{PO}_4)_6\text{F}_{2x}$  avec  $x \leq 0,8$ .

- Dans une deuxième étape, la neutralisation du jus d'ammonisation exempt de fluorure de calcium entraîne la précipitation du phosphate bicalcique, anhydre ou hydraté suivant la température d'ammonisation ; cette seconde opération est abondamment explicitée dans la littérature.

Cependant, le procédé présente des inconvénients compte tenu :

- de l'emploi de l'ultracentrifugation, méthode industrielle de séparation assez délicate.

- de la teneur variable du minerai : celui-ci contient en effet une quantité toujours appréciable de silice qu'il faut éliminer et une quantité plus ou moins importante d'aluminium et de fer (de l'ordre de 1 %) qui complexent les ions fluorures, le pourcentage de ceux-ci augmentant sensiblement dans les solutions de pH acide.

Ce procédé présente, par contre, l'avantage de ne nécessiter aucun apport d'énergie important, par opposition aux méthodes de calcination à hautes températures, et de permettre la récupération presque totale de l'élément fluor sous forme de fluorure de calcium, la séparation du fluor par volatilisation à l'état de fluorure de silicium n'étant pas quantitative (60 %).

## BIBLIOGRAPHIE.

Ouvrages généraux consultés :

- PASCAL P., Nouveau Traité de Chimie Minérale, MASSON, 1958, Tomes IV et XVI.  
WAGGEMAN W.H., Phosphoric acid., Phosphates and Phosphatic Fertilizers, 1952  
(2ème édition)  
VAN WAZER J.R., Phosphorus and its compounds, Interscience publishers, Inc.,  
New-York, 1958.  
SAUCHELLI, The Chemistry and Technology of Fertilizers, 1960, n° 148.

- 1 - BROSHEER J.C. et LENFESTY F.A., J. Agr. Food Chem., 1958, 6, p. 827.
- 2 - ANDRES L.E., Chimie Industrie, 1955, 73, p. 531.
- 3 - IRAGNE et BERQUIN, Compte Rendu, juin 1952
- 4 - FOX E.J. et HILL W.L., J. Agr. Food chem., 1959, 7, p. 478.
- 5 - HYDE et HEIDE, Brevet n° 27722/46, Patent Specification, 626, 662.
- 6 - NIELSON et YATES, J. Agr. Food.Chem., 1953, 1, p. 672.
- 7 - STRIPLIN, Mc KNIGHT et HIGNETT, Ind. Eng. Chem., 1952, 44, p. 236.
- 8 - CARNOT, Ann. Mines, 1893, 9, p. 155.
- 9 - DELABRE, Thèse Lille, 1941.
- 10 - WALLAEYS, Thèse Paris, juin 1951.
- 11 - WALLAEYS et CHAUDRON, Ann. Chim., 1952, 7, p. 808.
- 12 - NARAY - SZABO, Z. Kristallogr., 1930, 75, p. 323.
- 13 - BEEVERS et Mc INTYRE, Mineralog. Mag., 1946, 27, p. 254.
- 14 - BRADDIEL et BERRY, Spectrochim.Acta, 1966, 22, p. 1407.
- 15 - STUTMAN J.M. et POSNER A.S., Trans. N.Y. Acad. Sci., 1965, 27, p. 669.
- 16 - BHATNAGAR V.M., Experimentea, 1967, 23, p. 10.
- 17 - P. LERCH, Chimia, 1966, 20, p. 430.
- 18 - COATES et BOOTH, Journal of the Chem. Soc., 1961, 4, p. 4914.
- 19 - SANFOURCHE, C.R. Acad. Sc., 1945, 220, p. 784.
- 20 - G. FARR et G. TARBUTTON, Journal of the Phys. Chem., 1962, 66, p. 318.

- 21 - G. MONTEL, Thèse Paris, octobre 1956.
- 22 - KURMIES, Phosphorsaure, 1953, 13, p. 57.
- 23 - SCHARRER, GERICKE et JUNG, Pflanzener Nahn Düng Boodenk, 1952, 60, p. 250.
- 24 - P. ROGEZ, Thèse Lille, juin 1961.
- 25 - P. ROGEZ et G. TRIDOT, L'Industrie Chimique, Avril et Mai 1963.
- 26 - D.J. DAVID, Analyst., 1960, 85, p. 495.
- 27 - Etude comparative du dosage de  $P_2O_5$ , Ed. JOUVE, 1960.
- 28 - A. GEE, Anal. Chem., 1953, 25, p. 1320.
- 29 - WILLARD et WINTER, Ind. Eng. Chem. Anal., 1933, 5, p. 7.
- 30 - D.S. REYNOLDS et W. HILL, Ind. Eng. Chem. Anal., 1939, 11, p. 21.
- 31 - H. WILLARD et C.A. HORTON, Ind. Eng. Chem. Anal., 1950, 22, p. 1190.
- 32 - H.V. DODGEN et G.K. ROLLEFSON, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, p. 2600.
- 33 - A.A. GUNTZ et IRENE, Chim. Anal., 1958, 39, p. 39.
- 34 - D.F. ADAMS et R.K. KOPPE, Anal. Chem., 1956, 28, p. 116.
- 35 - J.J. LOTHE, Anal. Chem., 1956, 28, p. 949.
- 36 - FRANT et ROSS, Science, 1966, 154, p. 1553.
- 37 - J.J. LINGANE, Anal. Chem., 1967, 39, p. 881.  
1968, 40, p. 935.
- 38 - DURST et TAYLOR, Anal. Chem., 1967, 39, p. 1483.
- 39 - SRINISAVAN et RECHNITZ, Anal. Chem., 1968, 40, p. 1818 et 509.
- 40 - SALLIER DUPIN, Thèse Paris, janvier 1966.
- 41 - BRASSEUR, Bull. Soc. Chim. Belge, 1953, 62, p. 383.
- 42 - WINAND, Bull. Soc. Chim. Belge, 1962, 71, p. 142.
- 43 - A. GUINIER, Ann. de Phys., 1939, 12, p. 161.,  
La Radiocristallographie, Dunod, Paris, 1945.
- 44 - R. FAIVRE et G. CHAUDRON, XIe congrès de chimie pure et appliquée, Londres, 1947,  
p. 212.

