

Estudio cuantitativo de la reacción al estado sólido del fluorapatito.

A. TRAVERIA-CROS (1), M. CUEVAS-DIARTE (2), F. PLANA-LLEVAT (1), M. FONT-ALTABA (2).

(1) U.E.I. de Difracción de rayos X y Estructuras Cristalinas, Instituto «Jaime Almera» C.S.I.C. Egipcias, 15. Barcelona-1.

(2) Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Fac. Geológicas, Universidad de Barcelona.

RESUMEN

Mediante difracción de rayos X se valora cuantitativamente el fluoruro cálcico remanente en la reacción al estado sólido con hidroxiapatito, para formar fluorapatito, a distintos tiempos y temperaturas de tratamiento térmico. Se observa que tanto el aumento de temperatura como el tiempo de calefacción hacen descender el porcentaje de fluoruro cálcico libre, que por otra parte siempre está presente, por cuanto la reacción no es total.

SUMMARY

The remaining free calcium fluoride in the solid state reaction with hydroxiapatite to form fluorapatite has been quantitatively measured by means of X-ray diffraction at several time and temperature rates of thermal treatment. The increase in temperature as well as the heating time make decrease the free Ca F_2 percentage, which on the other hand is always present, because the reaction is not complete.

INTRODUCCIÓN

En un trabajo anterior (Plana et al. 1971, a) se realizaba un estudio de la reacción al estado sólido fluoruro cálcico e hidroxiapatito, dentro de una línea de trabajo de este Departamento de Cristalografía (Plana et al. 1971, b; 1971 c; Cuevas et al. 1973; Cardellach et al. 1975; Correig et al. 1975). En el trabajo mencionado en primer lugar, se estudiaban los efectos del tratamiento a diversos tiempos y temperaturas de calefacción, sobre mezclas de los dos primeros compuestos, para la síntesis del fluorapatito.

En el presente estudio, acotadas ya las temperaturas y los tiempos de calefacción, se ha cuantificado, mediante difracción de rayos X, el fluoruro cálcico no combinado en diversas mezclas estequiométricas de este compuesto e hidroxiapatito. Las

muestras, una vez tratadas térmicamente, se han montado en un difractómetro a fin de valorar la intensidad integral de la línea (111) de la fluorita. El resultado se ha referido a una recta de calibración elaborada previamente.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Para la calefacción de las mezclas se han utilizado un horno horizontal de tubo de cuarzo fundido que pueda alcanzar 1200 °C y control pirométrico con termopar Cr/Al acoplado a un regulador automático.

Las fases apatíticas fluoradas se han obtenido calentando mezclas estequiométricas de fosfato tricálcico y fluoruro cálcico durante 1, 4, 8 y 12 horas a temperaturas de 700°, 800° y 900 °C.

Los reactivos empleados (calidad p.A.), las mezclas obtenidas y las mismas después del tratamiento térmico, han sido analizadas cualitativamente por el método del polvo cristalino, mediante un difractómetro Philips PW 1130, equipado con un tubo PW 2103 con anticátodo de Cu, goniómetro vertical PW 1050 con detector proporcional y panel electrónico de control y registro PW 1370.

Para análisis cuantitativos de patrones y mezclas tratadas se ha utilizado el mismo método del polvo cristalino, pero la intensidad integrada de la línea (111) de la fluorita se ha realizado mediante stepscan automático a través de la unidad 1374; los pasos han sido de $0.02 \pm 2 \theta$ y el tiempo de contaje para cada paso de 40 s, imprimiéndose finalmente los datos en una impresora digital conectada a la unidad de control.

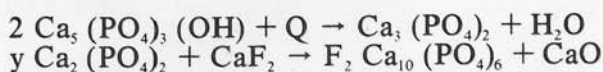
Las condiciones de trabajo han sido las siguientes:

Radiación	K Cu	Filtro N1
KV	40	mA 20
Ventanas	1.º-0, 1-1.º	TC 4
RM	1.10 ³	step-scan 0.02 °2 θ, 40 s

RESULTADOS OBTENIDOS

a) Resultados cualitativos

La reacción de síntesis objeto de estudio es la siguiente:



La totalidad de las muestras tratadas se han analizado cualitativamente para comprobar la formación de la fase apatítica fluorada, pues la escasa diferencia de los valores de a_0 y c_0 entre las dos fases apatíticas producen diagramas de difracción muy parecidos.

Los resultados cualitativos indican que aumentando la temperatura y los tiempos de calefacción la síntesis del fluorapatito es más eficaz (Plana et al. 1971 a). Sin embargo, el análisis se realiza atendiendo a la relación entre los valores de las intensidades de las líneas de difracción mayores del espectro, ya que no es posible separar iguales reflexiones de distintos apatitos.

b) Resultados cuantitativos

El análisis cuantitativo se ha efectuado valorando el fluoruro cálcico no combinado de las muestras tratadas y refiriendo el resultado a una recta de calibración elaborada previamente. La cual se ha establecido a partir de mezclas patrón de hidroxilapatito y fluorita. En la misma se ha omitido la corrección por absorción, por cuanto la diferencia entre los coeficientes de absorción del hidroxilapatito y fluorita es inferior al 1 %.

Las mezclas utilizadas como patrones han sido del 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, y 12 % en peso de fluorita. Posteriormente la recta se ha ajustado por mínimos cuadrados, la cual viene expresada por la ecuación:

$$y = -0,6151 + 0,0010 x$$

Los porcentajes de fluoruro cálcico, frente a las intensidades que determinan la recta se presentan en la fig. 1.

El cálculo del porcentaje de fluorita libre en las muestras tratadas se determina por la aplicación de los valores de la reflexión (111) en la ecuación citada.

Los resultados obtenidos para la valoración de la fluorita no combinada, en las muestras sometidas a tratamiento térmico vienen dispuestos en la fig. 3; en ella se observa que a 700 °C disminuye ligeramente el fluoruro cálcico libre al prolongar el tiempo de calefacción; resultados similares se obtienen a 800

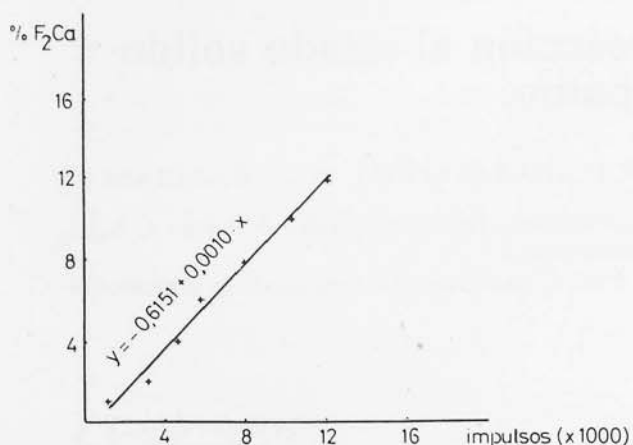


Figura 1. Recta de calibración de fluoruro cálcico en hidroxilapatito cálcico.

Las mezclas de fosfato y fluoruro se han preparado respetando la relación estequiométrica y los materiales utilizados tenían un tamaño de grano inferior a 40 micras. Para obtener la recta de calibración se ha añadido al fosfato pesos de fluoruro desde el 1 % al 12 % y se ha homogeneizado.

En total se ha trabajado con 12 muestras, según tiempos y temperaturas expresados en la Fig. 2.

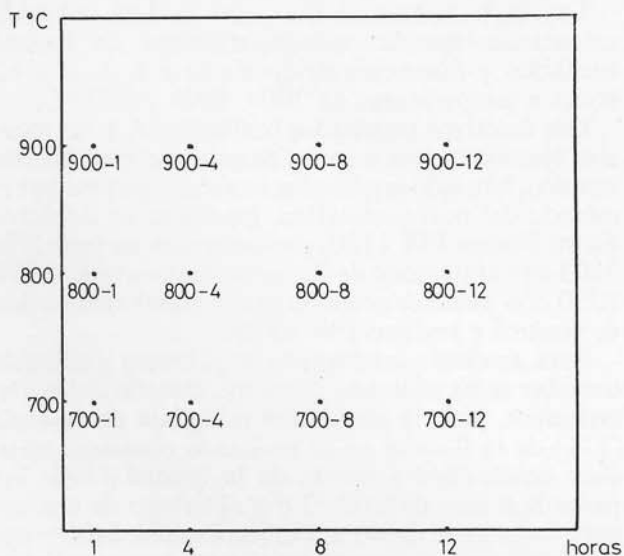


Figura 2. Gráfico temperatura - tiempo de calefacción.

°C, pero a 900 °C se observa que una calefacción prolongada (8 - 12 horas) provoca un notable descenso en el porcentaje de fluoruro libre.

muestra	900-1	900-4	900-8	900-12
% CaF ₂	3,4	3,1	2,4	2,3
muestra	800-1	800-4	800-8	800-12
% CaF ₂	3,4	3,3	3,1	3,1
muestra	700-1	700-4	700-8	700-12
% CaF ₂	3,4	3,1	3,1	3,0

Figura 3. % CaF₂ libre.

IV - CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos y de lo anteriormente expuesto, puede concluirse que:

- 1) La reacción no es total, quedando siempre fluoruro cálcico libre, aunque su porcentaje sea muy reducido (2.3 %).

- 2) El aumento del tiempo de calefacción conduce a una disminución del Ca F₂ libre.
- 3) Asimismo un incremento de la temperatura en la síntesis de hidroxilapatito cálcico y Ca F₂ provoca una disminución del Ca F₂ libre.
- 4) Las condiciones óptimas para la formación de la fase apatítica fluorada podrían darse sobre la base de una temperatura de tratamiento térmico a 900 °C y con 8 horas de duración.

BIBLIOGRAFÍA

- CARDELLACH, E., CORREIG, M. T., CUEVAS, M. A., FONT ALTABA, M. 1975: Síntesis por reacción en estado sólido del Clorapatito de plomo (Piromorfita) *Acta Geol. Hisp.* 10 (4): 134-137.
- CORREIG, M. T., CARDELLACH, E., CUEVAS, M. A., FONT ALTABA, M. 1975: Síntesis por reacción en estado sólido de un apatito de bario *Acta Geol. Hisp.* 10 (5): 161-166.
- CUEVAS, M. A., AMIGÓ, J. M., FONT ALTABA, M. 1973: Contribución a la mineralogía experimental de los carbonato-apatitos *Estudios Geológicos*, 29: 171-177.
- PLANA, F., AMIGÓ, J. M., TRAVERIA, A., 1971, a: Influencia de la temperatura en la síntesis por reacción al estado sólido de fluorapatito. *Estudios Geológicos*, 27: 239-246.
- PLANA, F., AMIGÓ, J. M., TRAVERIA, A. 1971 b: Contribución al conocimiento de la cristalografía del apatito *Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (Geol.)* 69: 93-100.
- PLANA, F., AMIGÓ, J. M., TRAVERIA, A. 1971 c: Influencia de la temperatura en la reacción al estado sólido de cloroapatito *Acta Geol. Hisp.*, 6 (4): 115-118.

Recibido, 11 octubre, 1979

Aceptado, 30 junio, 1980