

Influencia de la temperatura en la reacción al estado sólido de cloroapatito (*)

por F. PLANA-LLEVAT **, J. M. AMIGÓ ** y A. TRAVERÍA-CROS ***

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la reacción entre cloruro cálcico y fosfato tricálcico hidratado para formar cloroapatito. La difracción de rayos X y los espectros de infrarrojo permiten seguir el mecanismo cinético de esta reacción.

SUMMARY

In the present paper we study the reaction between calcium chloride and hydroxylapatite. X-ray diffraction and IR spectra permit follow the kinetic mechanism of this reaction.

En trabajos anteriormente realizados (1) (2) hemos resumido las principales características y condiciones de formación de fases apatíticas diversas. En el presente trabajo nos limitamos al estudio de la reacción al estado sólido en la que, previa mezcla de cloruro cálcico y fosfato tricálcico hidratado, obtenemos cloroapatito. Se precisa la formación de la fase apatítica clorada y su mecanismo cinético, lo cual se ha efectuado sometiendo la mezcla a diferentes tiempos de calefacción y a diversos intervalos de temperatura. Posteriormente se han llevado a cabo los análisis de todas las muestras tratadas, por difracción de rayos X, así como la comprobación de las fases apatíticas cloradas más típicas obtenidas por espectrografía de infrarrojo.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

a) Tratamiento térmico

Para la calefacción de las muestras se ha utilizado un horno eléctrico marca Herón, resistencia de carborúndum, con una gama potencial de trabajo de temperatura ambiente a 1.400° C y control pirométrico de Pt/Pt-Rh conectado a un regulador automá-

tico; y un horno horizontal de tubo de cuarzo electrofundido con resistencia de Kantal, con una gama potencial de trabajo de temperatura ambiente a 1.200° C y control pirométrico Cr/Al, conectado a un regulador automático. El primero se ha utilizado para temperaturas superiores a 900° C y el segundo para las de 550 a 800° C; el error en las lecturas ha sido de $\pm 10^\circ$ C.

Las fases apatíticas cloradas han sido obtenidas con calentamientos de acuerdo con la serie geométrica 1, 2, 4 y 8 horas, y a temperaturas de 550, 700, 850 y 1.000° C. Todos los reactivos empleados y las mezclas elaboradas, tanto sin tratamiento térmico como con él, han sido analizados por el método del polvo cristalino mediante un difractor Philips PW-1010, equipado con un tubo PW-1016 con anticátodo de Cu, goniómetro vertical PW-1050 y panel electrónico registrador PW-1057. Los espectrogramas de infrarrojo se han obtenido con espectrofotómetro Perkin-Elmer n.º 457-5001. Se ha trabajado en fase sólida, elaborando una pastilla de KBr en una concentración de 1/100 mg.

b) Reactivos y preparación de las mezclas

Para la síntesis de cloroapatito se ha utilizado fosfato tricálcico hidratado (hidroxiapatito), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de U.C.B. y cloruro cálcico anhidro de Panreac, al que hemos hallado variamente hidratado al comprobarlo por difracción de rayos X.

Las mezclas tratadas fueron confeccionadas con un tamaño uniforme de grano menor de 0,040 mm y de acuerdo con la relación estequiométrica de fosfato y cloruro.

El número de mezclas estudiadas ha sido de 16, según se esquematiza en la figura 1.

RESULTADOS OBTENIDOS

a) Estudio cinético de la reacción

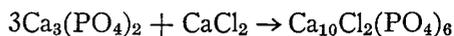
Para la síntesis de cloroapatito se ha activado la mezcla de fosfato y cloruro cálcico mediante varia-

* Este trabajo ha sido realizado en parte con la Ayuda para el Fomento de la Investigación en la Universidad y forma parte de la tesina para aspirar al grado de Licenciado en Ciencias Geológicas del primero de los que suscriben.

** Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Universidad de Barcelona.

*** Sección de Cristalografía. "Instituto Jaime Almera". C. S. I. C.

dos tiempos de calefacción y diversas temperaturas, y se ha intentado conocer y salvar la barrera de energía para esta síntesis. La reacción que se verifica es la siguiente:



En primer lugar consideraremos la menor reactividad del CaCl_2 respecto al CaF_2 , en la sustitución del grupo OH del hidroxiapatito; ello debido a que la energía reticular decrece con el aumento del radio del anión en el caso de iones con igual o idéntica configuración exterior; por ello es por lo que se sustituye el grupo OH^- por el Cl^- y éste por el F^- .

Aunque en un momento dado hemos observado el tránsito brusco en la sustitución del grupo OH^- por el Cl^- , sin embargo hemos podido comprobar una lenta ocupación de los lugares del hidróxilo por el ion cloruro.

CLORAPATITO

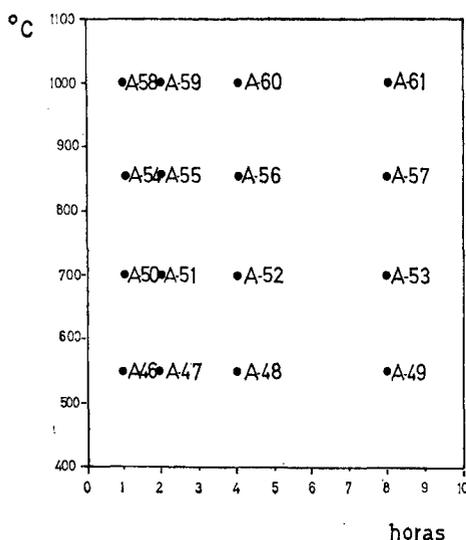


Fig. 1. — Esquema mostrando las temperaturas y las horas de calefacción de las muestras.

Para ello hemos realizado el análisis de la muestra sin tratar térmicamente y de las 16 muestras tratadas a diversas temperaturas y tiempos de calefacción.

En las muestras tratadas a temperaturas poco elevadas aparecen los picos de las diversas fases hidratadas del cloruro cálcico y los picos del hidroxiapatito; tal ocurre en las muestras A-46, A-47, A-48 y A-49 tratadas a 550°C y a 1, 2, 4 y 8 horas de calefacción respectivamente (fig. 2), y aunque en las muestras sometidas durante mayor tiempo al calentamiento presentan un diagrama muy complejo, pa-

rece deducirse una primitiva formación de cloroapatito.

Debemos ahora realizar unas previas consideraciones antes de continuar el análisis; en primer lugar, la gran reactividad del Cl^- que sustituye rápidamente al grupo OH en períodos de tiempo relativamente cortos (1 o 2 horas) y que al prolongar la calefacción (4 u 8 horas) aparece de nuevo hidroxiapatito y en menor cantidad cloroapatito, debido a que el Cl^- desaparece en una fase volátil, y en segundo lugar, la presencia comprobada en nuestras muestras de dos cloroapatitos, pues aunque los parámetros de la celda fundamental son notablemente semejantes, presentan ligeras diferencias en sus espaciados, uno de ellos corresponde al cloroapatito natural y el otro a uno sintetizado en el laboratorio.

La aparición de cloroapatito es muy visible porque los picos del mismo son muy distintos de los del hidroxiapatito y porque en suma de los tres de éste sólo aparecen dos en el cloroapatito, debido a que las reflexiones de los planos (300) y (112) se confunden en un mismo pico.

En las muestras A-50, A-51, A-52 y A-53 tratadas a 700°C y a 1, 2, 4 y 8 horas de calefacción aparecen todavía las fases hidratadas del cloruro cálcico, también aparece el óxido cálcico y permanece aún el hidroxiapatito (fig. 2).

En las muestras A-50 y A-51 evidenciamos la presencia abundante de cloroapatito junto con las sustancias antes mencionadas, pero en las muestras sometidas durante mayor tiempo a calefacción, el cloroapatito aparece en igualdad de proporción que el hidroxiapatito, muestras A-52 y A-53.

Con las muestras tratadas a 850°C durante diversos períodos, A-54, A-55, A-56 y A-57, aparece de modo claro cloroapatito en sus dos formas (natural y sintético), desaparecen las fases hidratadas y anhídrido del cloruro cálcico y existe una notable proporción de óxido cálcico (fig. 2).

Las muestras A-58, A-59, A-60 y A-61, calentadas a 1000°C durante 1, 2, 4 y 8 horas, presentan también los dos cloroapatitos mencionados, con mejor cristalización si cabe que en las muestras anteriores, tampoco aparecen las fases hidratadas del cloruro y la proporción de óxido cálcico parece descender (figura 2).

Se han omitido los difractogramas de las 16 muestras tratadas así como el del fosfato, el del cloruro y la mezcla sin tratar, por hallarse resumidas las variaciones características en el cuadro sintético de la figura 2.

b) Estudio de la reacción mediante la espectrografía de infrarrojo

Se han realizado espectrogramas de las muestras siguientes: hidroxiapatito, A-46, A-48, A-51, A-56, A-61 y A-65.

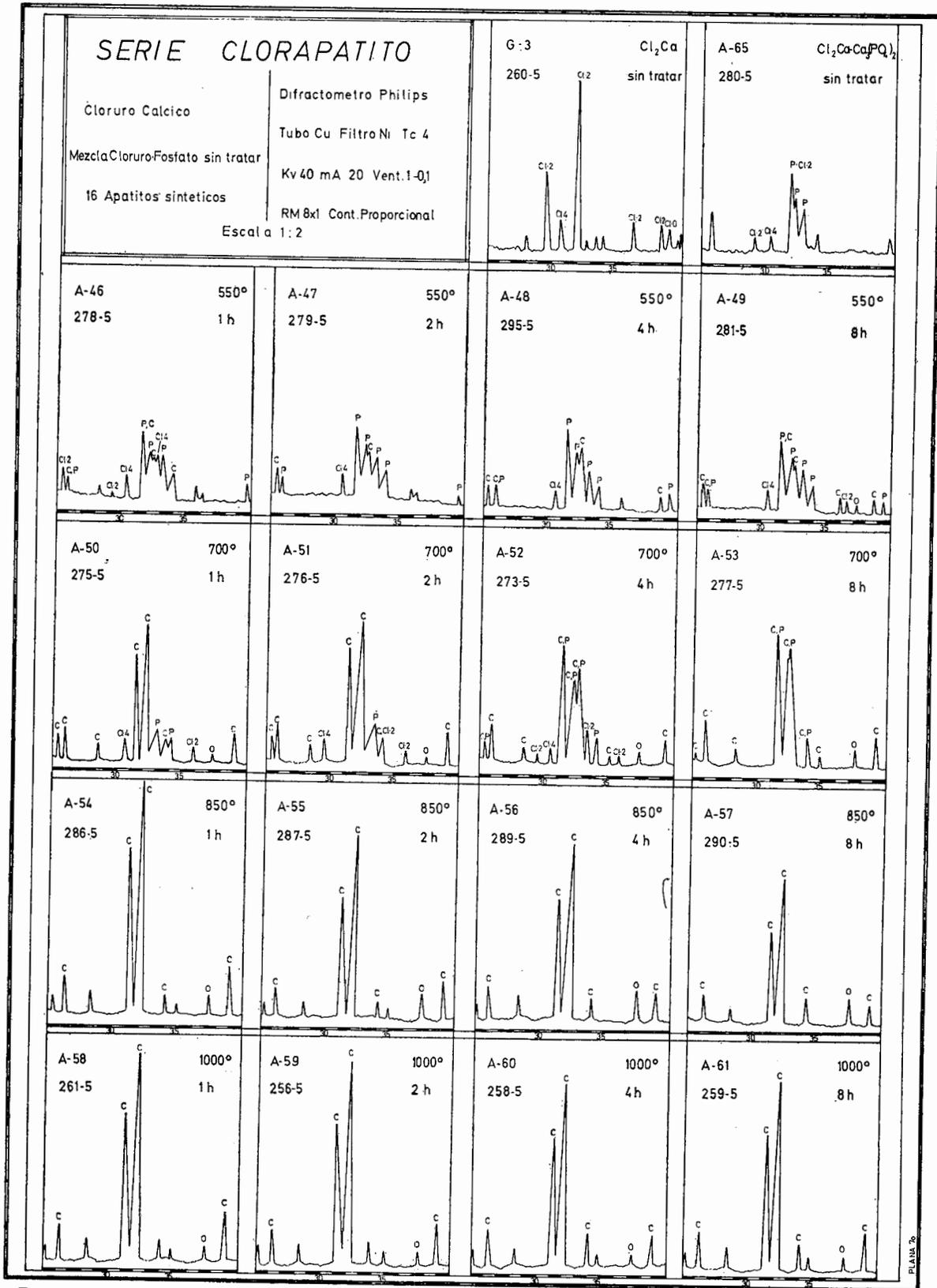


FIG. 2. — Esquema mostrando las variaciones de los espaciados más característicos en las muestras analizadas por difracción de rayos X.

A continuación y en la tabla I se dan las bandas de absorción observadas en los espectrogramas obtenidos, dando la longitud de onda en cm^{-1} y adicionando la intensidad observada como débil (D), media (M) o fuerte (F), así como la correlación de esta energía de absorción con los enlaces a que corresponden (4) (5).

puesto que ya a baja temperatura aparece de forma incipiente (550°C), a mayor temperatura (700°C) se produce cloroapatito pero un prolongado calentamiento destruye en parte el edificio cristalino, por fuga del ión Cl pobremente fijado; elevando la temperatura (850°C) se produce rápidamente cloroapatito, originándose asimismo CaO, a mayor temperatura la

TABLA I

G-1	A-46	A-48	A-51	A-56	A-61	A-65	Corresp. enlaces
290 D	—	—	—	—	—	—	
—	320 D	320 D	320 D	320 D	320 D	—	
345 D	345 D	340 D	—	345 D	345 D	—	
—	—	—	—	—	470 M	470 M	
—	540 D	540 F	540 M	540 F	—	—	
—	—	—	—	—	550 F	550 F	
565 F	565 M	565 M	565 F	565 M	—	—	
600 F	600 M	600 F					
630 M	630 D	—	—	—	—	630 M	V ₂ OH
—	875 D	875 D	875 D	875 D	} F	—	
960 M	960 M	—	960 M	960 D		960 M	V ₁ PO ₄
1030 F	1030 F	1030 F	1030 F	1030 D	}	1030 F	
1085 F	1080 F	1080 M	1080 F	1080 F		1080 F	V ₃ PO ₄
—	1400 D	1400 D	1400 D	1400 M	—	—	
—	—	—	—	—	—	1600 F	
3580 D	3450 F	—	—	—	—	3450 F	V ₅ OH

A pesar de la aparente similitud existen notables diferencias en cuanto a la amplitud y definición de las bandas. Entre las diferencias a destacar está la presencia del grupo OH^- , no sólo en el hidroxiapatito, sino también en la mezcla sin tratar, casi como en A-46 cuyo tratamiento térmico no ha sido suficiente para desalojar todos los grupos OH^- y sustituirlos por los iones cloro, en los demás no se aprecian rastros de este grupo aun cuando la difracción indica que en A-48 por lo menos no todas las posiciones del grupo hidroxilo están sustituidas por el ión cloro.

Los radios del grupo OH^- (1.53 Å) y del ión cloro (1.81 Å) son próximos y por ello tienen la misma disposición estructural en el edificio apatítico, aunque el ión cloro no se localiza precisamente en las posiciones del grupo OH^- .

La progresiva desaparición de las bandas de 630 y 3450 cm^{-1} del grupo OH^- muestra una paulatina sustitución de este grupo por el ión cloro en posiciones muy cercanas.

También se ha observado una destrucción progresiva de las bandas 1.030 - 1.080 cm^{-1} , en los cloroapatitos de más alta temperatura la banda se ensancha notablemente y pierde definición.

CONCLUSIONES

En esta síntesis perseguida parece deducirse, que si bien la formación de cloroapatito es muy rápida,

reacción sintética es la misma pero la proporción de óxido cálcico parece disminuir (3).

Los espectrogramas de infrarrojo corroboran la sustitución del grupo OH^- por el Cl^- , mostrada por los análisis difractométricos y las bandas correspondientes al grupo PO_4^{3-} pierden definición y se ensanchan debido al mayor tamaño del ión Cl^- que debe emplazarse en la estructura.

AGRADECIMIENTO

Los autores de este trabajo desean hacer constar su agradecimiento a la doctora GÁLVEZ, del Departamento de Química Orgánica de la Universidad de Barcelona, por su ayuda en la realización de los espectros de infrarrojo.

BIBLIOGRAFÍA

1. PLANA-LLEVAT, F., AMIGÓ, J. M. y TRAVERÍA-CROS, A.: Contribución al conocimiento de la cristalquímica del apatito. *Bol. R. Soc. Española Hist. Nat. (G)* (en prensa).
2. PLANA-LLEVAT, F., AMIGÓ, J. M. y TRAVERÍA-CROS, A.: Influencia de la temperatura por reacción al estado sólido de fluorapatito. *Estudios Geológicos* (en prensa).
3. KREIDLER, R. E. y HUMMEL, F. A. (1970): The Crystal Chemistry of Apatite: structure fields of fluor and chlorapatite. *Amer. Min.*, 55, 170.
4. BHATNAGGAR, V. M. (1967): Spectres d'absorption infrarouge des chlorapatites naturelles et synthétiques. *Chim. Anal. Fr.*, 49, 406.
5. BHATNAGGAR, V. M. (1967): Infrared spectra of mineral Apatites. *Bull. Soc. Fr. Cristallogr. Mineral.*, 91, 90.