

CENTRE D'ETUDES DOCTORALES - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

THESE

N° d'ordre :3596

En vue de l'obtention du : DOCTORAT

Structure de Recherche : Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie des Matériaux et Cinétique des Systèmes Hétérogènes

Présentée et soutenue le 12/02/2022 par :

Mouatamid El HAZZAT

Etude de la cinétique complexe des systèmes hétérogènes : Application à la dégradation thermique des phosphates et sulfates de calcium

JURY

Mohammed HALIM	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Président
Mouloud EL MOUDANE	PH, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur/ Examineur
El Mostapha LOTFI	PES, Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers, Université Mohammed V, Rabat	Rapporteur/Examineur
Jamil TOYIR	PES, Faculté Polydisciplinaire de Taza, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, Fès	Rapporteur/Examineur
Mohammed KHADDOR	PES Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdelmalek Essaâdi, Tanger	Examineur
Said ARSALANE	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat	Directeur de thèse

Année Universitaire: 2021/2022

CENTRE D'ETUDES DOCTORALES - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Résumé

Les transformations thermiques des phosphates et sulfates de calcium de rapport molaire $Ca/X = 1$ avec $X = P, S$ ont été examinées en conditions non isotherme à l'aide de modèles cinétiques à l'état solide et les techniques d'analyse thermique en simultanée (ATG/ATD). La dégradation thermique de la Brushite $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ et de son homologue anhydre la Monétite $CaHPO_4$ ainsi que le Gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ a montré des comportements complexes liés à la diversité des mécanismes réactionnels mises en jeu ou l'existence d'une microstructure hétérogène.

L'étude détaillée de la cinétique de dégradation en mode isoconversionnel a été réalisée selon une nouvelle approche basée sur la déconvolution mathématique, récemment appliquée aux réactions complexes à l'état solide et préconisée par le comité ICTAC. En tenant compte de la forme des profils thermiques expérimentales, la distribution asymétrique de Fraser-Suzuki a été utilisée pour séparer les différents processus mises en jeu au cours de la transformation. Les résultats ont montré que la déshydroxylation de la Monétite s'effectue en deux processus distincts avec un mécanisme de nucléation-croissance monodimensionnel JMA(n), liés à la présence d'une texture hétérogène. De même, la déshydratation du Gypse passe par deux processus correspondant à la formation de la Bassanite et de l'Anhydrite III selon un mécanisme (bi) et (tri) dimensionnel de type JMA(n).

Mots clés: Brushite, Monétite, Gypse, Dégradation thermique, In situ HT-DRX, Microstructure, Cinétique non-isotherme, Déconvolution, Fraser-Suzuki, Model Free.

Abstract

The thermal transformations of calcium phosphates and sulfates of molar ratio $Ca/X = 1$ with $X = P, S$ were examined under non-isothermal conditions using solid state kinetic models and simultaneous thermal analysis techniques (TG/DTA). Thermal degradation of Brushite $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ and its corresponding anhydrous Monetite $CaHPO_4$ as well as Gypsum $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ showed complex behaviors due to the presence of sub-reactions mechanisms or to the existence of a heterogeneous microstructure.

The detailed degradation kinetics in isoconversional mode was carried out using a new approach based on mathematical deconvolution, recently applied to complex solid state reactions and recommended by the ICTAC committee. Taking into account the shape of the experimental thermal profiles, the Fraser-Suzuki asymmetric distribution was used to separate the different processes involved during the transformation. The results showed that the dehydroxylation of Monetite occurs in two distinct processes with a one-dimensional JMA (n) nucleation-growth mechanism, due to the presence of a heterogeneous texture. Likewise, the dehydration of Gypsum occurs in two processes corresponding to the formation of Bassanite and Anhydrite III according to a (bi) and (tri) dimensional mechanism with JMA(n) model.

Keywords: Brushite, Monetite, Gypsum, Thermal degradation, In situ HT-DRX, Microstructure, Non isothermal kinetic, Deconvolution, Fraser-Suzuki, Model Free.

Dédicace

A ma très chère mère

Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma mère. Source inépuisable de tendresse, de patience et de sacrifice. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Quoique je puisse dire et écrire, je ne pourrais exprimer ma grande affection et ma profonde reconnaissance. Qu'Allah te fasse miséricorde et t'accorde le plus haut degré du Paradis. Je t'aime ma chère mère.

A mon très cher père

Tu as été et tu seras toujours un exemple pour moi par tes qualités humaines et ta persévérance. Merci d'avoir été toujours là pour moi, un grand soutien tout au long de mes études. En témoignage de brut années de sacrifices, de sollicitudes, d'encouragement et de prières. En ce jour, j'espère réaliser l'un de tes rêves. Aucune dédicace ne saurait exprimer mes respects, ma reconnaissance et mon profond amour. Puisse Dieu te préserve et te procure santé et bonheur.

A mes frères et ma sœur

Je vous dédie ce travail, pour tous les moments de joie et de taquinerie qu'on a pu partager ensemble, Puisse Allah vous protège, garde et renforce notre fraternité. Je vous souhaite tout le bonheur du monde.

A ma famille et mes amis

À ma chère et soleil de ma vie Soukayna Aarab et mon frère Mohammed Amine Bahir Je vous dédie ce travail, pour tous vos encouragements et soutiens.

Remerciements

*Cette thèse de doctorat a été réalisée au sein du Centre des Matériaux, au Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologie et Environnement, Equipe de Physico-Chimie des Matériaux, Catalyse et Environnement, de la Faculté des Sciences de Rabat, sous la direction de Monsieur **Said ARSALANE**, Professeur de l'enseignement supérieur.*

La réalisation du présent travail a été possible grâce à l'implication et au soutien de diverses personnes, qui ont apporté leurs contributions dans la concrétisation de mon projet de recherche, lesquelles je souhaite remercier ici.

*Bien évidemment, mes premiers remerciements vont tout d'abord s'adresser au Professeur **Mohammed Regragui**, Doyen de la Faculté des Sciences de Rabat, pour ses encouragements envers les chercheurs et pour les efforts qu'il ne cesse de déployer pour promouvoir la recherche scientifique.*

*J'adresse tous mes précieux remerciements à mon encadrant **Said ARSALANE**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat de m'avoir fait confiance en acceptant de diriger cette thèse avec beaucoup d'enthousiasme et de patience. Qu'il soit aussi remercié pour sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de cette thèse. J'ai eu la chance et le privilège de travailler sous votre direction Monsieur, de profiter de votre culture scientifique, vos compétences professionnelles incontestables ainsi que vos qualités humaines qui vous valent l'admiration et le respect. Les conseils fructueux que vous nous avez prodigués ont été très précieux, puissent des générations et des générations avoir la chance de profiter de votre savoir qui n'a d'égal que votre sagesse et votre bonté, votre modestie, votre compréhension, ainsi que vos qualités professionnelles ne peuvent que susciter ma grande estime et mon profond respect.*

*Je tiens à remercier particulièrement le Professeur **Mohammed HALIM**, Vice-président à l'Université Mohammed V pour ses directives, ses encouragements ainsi que les conditions parfaites qu'il a su mettre à ma disposition au cours de l'élaboration de cette thèse. Je vous présente ma reconnaissance la plus dévouée pour avoir accepté de présider le jury de soutenance de cette thèse.*

*Je remercie très chaleureusement Monsieur **Mouloud El MOUDANE**, Professeur habilité à la Faculté des Sciences de Rabat pour avoir accepté d'évaluer ce travail en tant que rapporteur/examineur et de faire partie du jury de cette thèse. Je le remercie aussi pour sa gentillesse et ses conseils.*

*Je tiens à adresser toute ma gratitude à Monsieur **El Mostapha LOTFI**, Professeur de l'enseignement supérieur à l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers Rabat, pour avoir accepté d'examiner le présent manuscrit et d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse en tant que rapporteur. Qu'il trouve ici l'expression de mes grandes salutations.*

*Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur **Jamil TOYIR**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté Polydisciplinaire de Taza, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah de Fès, en acceptant d'examiner le présent travail et d'être rapporteur. C'est un grand plaisir de le revoir dans le jury de ma thèse puisque j'ai été un de ses anciens étudiants à la Faculté de Taza. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.*

*Mes sincères remerciements vont également à Monsieur **Mohammed KHADDOR**, Professeur de l'enseignement supérieur à la Faculté des Sciences et technique de Tanger, d'avoir accepté d'examiner le présent travail et de faire partie de son jury. Je le remercie profondément pour avoir fait le déplacement.*

Je ne manquerai pas d'adresser mes remerciements à la Plateforme d'analyses de la Faculté des Sciences de Rabat, et l'UATRS-CNRST, pour leurs collaborations dans la caractérisation physico-chimique des matériaux.

Enfin, je tiens à remercier tous les membres qui ont porté leur contribution de près ou de loin pendant les années d'accomplissement de cette thèse, en particulier les doctorants du laboratoire, merci encore pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Résumé

Les transformations thermiques des phosphates et sulfates de calcium de rapport molaire $\text{Ca}/\text{X} = 1$ avec $\text{X} = \text{P}, \text{S}$ ont été examinées en conditions non isotherme à l'aide de modèles cinétiques à l'état solide et les techniques d'analyse thermique en simultanée (ATG/ATD). La dégradation thermique de la Brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de son homologue anhydre la Monétite CaHPO_4 ainsi que le Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a montré des comportements complexes liés à la diversité des mécanismes réactionnels mises en jeu ou l'existence d'une microstructure hétérogène.

L'étude détaillée de la cinétique de dégradation en mode isoconversionnel a été réalisée selon une nouvelle approche basée sur la déconvolution mathématique, récemment appliquée aux réactions complexes à l'état solide et préconisée par le comité ICTAC. En tenant compte de la forme des profils thermiques expérimentales, la distribution asymétrique de Fraser-Suzuki a été utilisée pour séparer les différents processus mises en jeu au cours de la transformation. Les résultats ont montré que la déshydroxylation de la Monétite s'effectue en deux processus distincts avec un mécanisme de nucléation-croissance monodimensionnel JMA(n), liés à la présence d'une texture hétérogène. De même, la déshydratation du Gypse passe par deux processus correspondant à la formation de la Bassanite et de l'Anhydrite III selon un mécanisme (bi) et (tri) dimensionnel de type JMA(n).

Mots clés: Brushite, Monétite, Gypse, Dégradation thermique, In situ HT-DRX, Microstructure, Cinétique non-isotherme, Déconvolution, Fraser-Suzuki, Model Free.

Abstract

The thermal transformations of calcium phosphates and sulphates of molar ratio $\text{Ca}/\text{X} = 1$ with $\text{X} = \text{P}, \text{S}$ were examined under non-isothermal conditions using solid state kinetic models and simultaneous thermal analysis techniques (TG/DTA). Thermal degradation of Brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its corresponding anhydrous Monetite CaHPO_4 as well as Gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ showed complex behaviors due to the presence of sub-reactions mechanisms or to the existence of a heterogeneous microstructure.

The detailed degradation kinetics in isoconversional mode was carried out using a new approach based on mathematical deconvolution, recently applied to complex solid state reactions and recommended by the ICTAC committee. Taking into account the shape of the experimental thermal profiles, the Fraser-Suzuki asymmetric distribution was used to separate the different processes involved during the transformation. The results showed that the dehydroxylation of Monetite occurs in two distinct processes with a one-dimensional JMA (n) nucleation-growth mechanism, due to the presence of a heterogeneous texture. Likewise, the dehydration of Gypsum occurs in two processes corresponding to the formation of Bassanite and Anhydrite III according to a (bi) and (tri) dimensional mechanism with JMA(n) model.

Keywords: Brushite, Monetite, Gypsum, Thermal degradation, In situ HT-DRX, Microstructure, Non isothermal kinetic, Deconvolution, Fraser-Suzuki, Model Free.

Liste des publications et communications

Publications:

1. New functional β -chitin/calcium phosphate as promising support of copper nanocatalyst for the reductive degradation of methylene blue.

Raphaël Mulongo-Masamba, Mouatamid El Hazzat, Adnane El Hamidi, Mohammed Halim, Said Arsalane.

International Journal of Environmental Science and Technology **2019**, 16(12), 8117-8128.

2. Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method.

Mouatamid El Hazzat, Aicha Sifou, Said Arsalane, Adnane El Hamidi.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **2019**, 140(2), 657-671.

3. Complex evolution of phase during the thermal investigation of Brushite-type calcium phosphate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Mouatamid El Hazzat, Adnane El Hamidi, Mohammed Halim, Said Arsalane.

Materialia **2021**, 16, 101055.

4. Complex thermal kinetic study of calcium phosphate biomaterial CaHPO_4 using the asymmetric deconvolution approach.

Mouatamid El Hazzat, Aicha Sifou, Said Arsalane.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **2022**.

This author profile is generated by Scopus [Learn more](#)

El Hazzat, Mouatamid

Faculté des Sciences Rabat, Rabat, Morocco

[Connect to ORCID](#)

[Edit profile](#) [Set alert](#) [Potential author matches](#) [Export to SciVal](#)

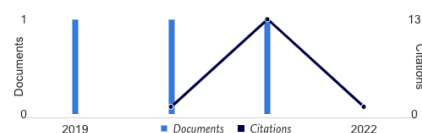
Metrics overview

3
Documents by author

15
Citations by 15 documents

2
h-index:

Document & citation trends



Most contributed Topics 2016–2020

Calcium Sulfate; Phosphogypsum; Vibrissae
[1 document](#)

4-Nitrophenol; Chemical Reduction; Nanocatalysts
[1 document](#)

[View all Topics](#)

3 Documents [Cited by 15 Documents](#) 0 Preprints 5 Co-Authors Topics [0 Awarded grants](#) Beta

Note:
Scopus Preview users can only view an author's last 10 documents, while most other features are disabled. Do you have [access](#) through your institution? Check your institution's access to view all documents and features.

[Export all](#) [Add all to list](#)

Sort by [Date \(newest\)](#)

[View list in search results format](#)

[View references](#)

[Set document alert](#)

Article

Complex evolution of phase during the thermal investigation of Brushite-type calcium phosphate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

El Hazzat, M., El Hamidi, A., Halim, M., Arsalane, S.
Materialia, 2021, 16, 101055

[Show abstract](#) [Related documents](#)

2

Citations

Article

Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method

El Hazzat, M., Sifou, A., Arsalane, S., El Hamidi, A.
Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 140(2), pp. 657–671

[Show abstract](#) [Related documents](#)

10

Citations

Article

New functional β -chitin/calcium phosphate as promising support of copper nanocatalyst for the reductive degradation of methylene blue

Mulongo-Masamba, R., El Hazzat, M., El Hamidi, A., Halim, M., Arsalane, S.
International Journal of Environmental Science and Technology, 2019, 16(12), pp. 8117–8128

[Show abstract](#) [Related documents](#)

3

Citations

Communications internationales:

1. Elaboration and characterization of new hybrid material based on calcium phosphate and β -chitin using natural resources.

Mouatamid EL Hazzat, Raphaël Mulongo-Masamba, Adnane EL Hamidi, Mohammed Halim, Said Arsalane.

Congrès international "Matériaux Appliqués à l'Environnement",

Du 5 au 7 Décembre 2018, Agadir, Maroc.

2. Novel approach for complex dehydration kinetics of gypsum: Peak deconvolution and Isoconversional method.

Mouatamid El Hazzat, Aicha Sifou, Said Arsalane, Adnane El Hamidi.

International Conference on Advanced Materials, Nanosciences and Applications (ICAMANA 2019) & Training school in Spectroscopies for Environment and Nanochemistry,

Du 10 au 13 Décembre 2019, Oujda, Morocco.

Communications nationales:

3. Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum using peak deconvolution and Model-Free isoconversional method.

Mouatamid El Hazzat, Aicha Sifou, Said Arsalane, Adnane El Hamidi.

Les journées doctoriales organisées par le centre de recherche Eau, Ressources Naturelles, Environnement et Développement durable de l'UM5,

Du 12 au 14 Juin 2019, Rabat, Maroc.

Liste des figures

PREMIERE PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les phosphates et sulfates de calcium : Mise au point bibliographique

Figure I- 1 : Projection de la structure de DCPD selon l'axe a [13].....	12
Figure I- 2 : Diagramme DRX de DCPD [16].....	13
Figure I- 3 : Isothermes de solubilité de DCPD et des principaux orthophosphates de calcium dans le système ternaire {Ca(OH) ₂ - H ₃ PO ₄ - H ₂ O} à 37 °C [18]	14
Figure I- 4 : Spectre IRTF de DCPD [13]	16
Figure I- 5 : Morphologie de cristaux de DCPD observés au Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [34].....	18
Figure I- 6 : Profil d'analyse thermique ATG-DTG-DSC de DCPD [41]	19
Figure I- 7 : Projection de la structure Monétite sur le plan normal à b, pour la variété haute température P1 (a) et basse température P1(b) [51]	21
Figure I- 8 : Diagramme DRX de la Monétite [52].....	22
Figure I- 9 : Les différentes morphologies de la Monétite obtenues par contrôle des conditions de la réaction [58, 63, 65].....	24
Figure I- 10 : Spectre IRTF de la Monétite [13].....	26
Figure I- 11 : Profils thermiques du DCPA [69]	27
Figure I- 12 : Diagrammes DRX du α, β et γ- Ca ₂ P ₂ O ₇ [74]	28
Figure I- 13 : Spectres IRTF des trois variétés de CPP anhydre [74]	29

Figure I- 14 : Réactions idéales d'hydratation et de déshydratation produisant différentes formes de $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.0-2.0$) [77]	30
Figure I- 15 : Vue 3D de la structure des phases des sulfates de calcium [92]	32
Figure I- 16 : Courbes ATD de la décomposition thermique du gypse (a) β -hemihydrate (b) α -hemihydrate (c) [112]	37
Figure I- 17 : Diagramme de DRX des formes hemihydrates α et β [142]	37
Figure I- 18 : Diagrammes DRX de sulfate de calcium dihydraté, hemihydrate et anhydrite II [117]	38
Figure I- 19 : Spectres IRTF de sulfate de calcium dihydraté (A) hemihydrate (B) Anhydrite II (C) [119].....	39
Figure I- 20 : Images MEB des phases de sulfate de calcium dihydraté, hemihydrate et anhydrite II [120]	40
Figure I- 21 : Les courbes DSC obtenues sous atmosphère inerte pour le sulfate de calcium dihydrate, α -hemihydrate et Anhydrite II [122]	41

Chapitre II : Bases fondamentales de la cinétique complexe à l'état solide

Figure II- 1 : Schéma d'une réaction de décomposition thermique ; AB étant l'interface de réaction ; i.e., $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$	51
Figure II- 2 : Modèles de nucléation croissance : tracé de $f(\alpha)$ (a), tracé de $g(\alpha)$ (b).....	55
Figure II- 3 : Formation et croissance des nucléis du produit : sites de nucléation (a), les premiers nucléis formés (b), croissance et nucléation ultérieure (c), chevauchement des nucléis (d), ingestion d'un site de nucléation (e), croissance continue (f).....	55
Figure II- 4 : Modèles d'ordre réactionnel : tracé de $f(\alpha)$ (a), tracé de $g(\alpha)$ (b)	56

Figure II- 5 : Modèles géométriques, où r est le rayon au temps t et r_0 est le rayon au temps t_0 : cylindre (R2) (a), sphère (R3) (b), cube (R3) (c)	57
Figure II- 6 : Modèles de contraction géométrique : tracé de $f(\alpha)$ (a), tracé de $g(\alpha)$ (b)	57
Figure II- 7 : Schéma de la diffusion D1 à travers une plaque, où A et B sont des réactifs, AB est l'interface du produit, l est l'épaisseur de la couche de produit et x est la distance mesurée de l'interface Q à AB.....	58
Figure II- 8 : Modèles de diffusion: tracé de $f(\alpha)$ (a), tracé de $g(\alpha)$ (b).....	59
Figure II- 9 : Organigramme de détermination du modèle cinétique en utilisant les fonctions $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ [170]	62
Figure II- 10 : Formes typiques des fonctions $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ pour certains modèles.....	62
Figure II- 11 : Courbes théoriques de Master plots intégrale, pour différents modèles cinétiques [180].....	65
Figure II- 12 : Courbes théoriques de Master plots différentielle, pour différents modèles cinétiques [180].....	66
Figure II- 13 : Courbes théoriques de Master plots différentielle/intégrale, pour différents modèles cinétiques [37]	67
Figure II- 14 : Tracé de $d\alpha/dt$ en fonction de la température à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, pour le modèle D3	71
Figure II- 15 : Simulation de la courbe cinétique D3 par les fonctions de Gauss (a), Lorentz (b), Weibull (c), Fraser Suzuki(d).....	72
Figure II- 16 : Simulation du modèle D3 par les fonctions de Gauss (a) et Lorentz (b) en utilisant plusieurs processus.....	73
Figure II- 17 : Tracé de $d\alpha/dt$ en fonction de la température à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, pour le modèle R2.....	74

Figure II- 18 : Simulation de la courbe cinétique R2 par les fonctions de Gauss (a), Lorentz (b), Weibull (c) et Fraser-Suzuki (d).....	75
Figure II- 19 : Tracé de $d\alpha/dt$ en fonction de la température à $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, pour le modèle JMA (n=3).....	75
Figure II- 20 : Simulation de la courbe cinétique JMA (n=3) par les fonctions de Gauss (a), Lorentz (b), Weibull (c) et Fraser-Suzuki (d)	76

DEUXIEME PARTIE: RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre III: Complex evolution of phase during the thermal investigation of Brushite-type calcium phosphate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Figure III- 1 : In situ HT-XRD diagrams of DCPD	106
Figure III- 2 : XRD patterns of DCPD heated at $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 30 min (a), for 24 h (b) and commercial DCPA (c).....	108
Figure III- 3 : FTIR-ATR profiles of DCPD and its thermal dehydration products	110
Figure III- 4 : Distribution of crystalline and amorphous CPP phases during the thermal dehydration of the DCPD.....	112
Figure III- 5 : Thermal dehydration profiles of DCPD material	113
Figure III- 6 : Mole percentage of products formed from commercial DCPD versus temperature	115
Figure III- 7 : SEM-EDX images of the DCPD versus temperature.....	116

Chapitre IV: Complex thermal kinetic study of calcium phosphate biomaterial CaHPO_4 using the asymmetric deconvolution approach

Figure IV- 1 : XRD patterns of commercial DCPA and its calcinations products (a) XRD profiles of pure phases of DCPA and γ -CPP (b)..... 132

Figure IV- 2 : FTIR spectra of DCPA and its calcinations products..... 133

Figure IV- 3 : Thermal profiles TG, DTG, and DTA of DCPA biomaterial at $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 135

Figure IV- 4 : SEM images of DCPA collected after different heat treatment 136

Figure IV- 5 : Size distribution of particles in DCPA biomaterial 137

Figure IV- 6 : $(\alpha\text{-T})$ and $(d\alpha/dt\text{-T})$ profiles at different heating rates of commercial DCPA 138

Figure IV- 7 : Deconvolution procedure of experimental kinetic curve at $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 139

Figure IV- 8 : Set of $d\alpha/dt$ kinetic curves obtained at different heating rates 140

Figure IV- 9 : Apparent activation energies of processes using differential Fr method (a) and, integral methods of OFW (b) and KAS (c)..... 142

Figure IV- 10 : Reconstructed curves by using the SB(C, n, m) model based on activation energies from KAS method at $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 143

Figure IV- 11 : The plot $f_j(\alpha_j)=\text{SB}(C, m, n)$ versus α for each step of the thermal process of commercial DCPA 144

Figure IV- 12 : Applicability test of the JMA model for the first (a) and second (b) step of the dehydroxylation process of commercial DCPA 145

Chapitre V: Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method

Figure V- 1 : Thermal curves of the as prepared gypsum under nitrogen flow at 10 °C min ⁻¹	165
Figure V- 2 : XRD patterns of gypsum heated at different temperatures.....	166
Figure V- 3 : FTIR spectra of gypsum and its dehydration products obtained at different temperatures.....	167
Figure V- 4 : In situ XRD patterns of gypsum at 140 and 250 °C (a), expanded region 28- 34°2θ (b)	168
Figure V- 5 : Kinetic curves of gypsum at different heating rates.....	170
Figure V- 6 : Typical da/dt and α curves of gypsum (circle) at heating rate of 3° C min ⁻¹ and their corresponding Frazer Suzuki functions (dash and dot lines).....	171
Figure V- 7 : $da/dt = f(T)$ curves for separate processes at different heating rates	171
Figure V- 8 : The dependency of activation energy vs. α for the first (a) and second step (b) of the dehydration of gypsum	172
Figure V- 9 : Characteristic functions $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ for the two dehydration steps of gypsum	174
Figure V- 10 : Experimental and reconstructed curves for the dehydration process of gypsum	176

Liste des tableaux

PREMIERE PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les phosphates et sulfates de calcium : Mise au point bibliographique

Tableau I- 1 : Les phosphates de calcium dans les systèmes biologiques [9].....	10
Tableau I- 2 : Les orthophosphates de calcium et leurs propriétés chimiques [10]	11
Tableau I- 3 : Attributions des bandes IR de DCPD [13, 30, 31]	17
Tableau I- 4 : Positions atomiques de la structure de DCPA [48]	21
Tableau I- 5 : Paramètres cristallins des matériaux CPP [72, 73].....	28
Tableau I- 6 : Les structures proposés pour les subhydrates $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 1$)	34
Tableau I- 7 : Domaines d'applications des phosphates et sulfates de calcium.....	45

Chapitre II : Bases fondamentales de la cinétique complexe à l'état solide

Tableau II- 1 : Principaux modèles cinétique en phase solide	54
Tableau II- 2 : Valeurs de α_m en fonction de x (E/RT), pour différents modèles [187]	70

DEUXIEME PARTIE: RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre III: Complex evolution of phase during the thermal investigation of Brushite-type calcium phosphate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Table III- 1 : Quantification of the phases from HT-XRD experiments	108
Table III- 2 : Thermal dehydration characteristics of DCPD	113

Table III- 3 : Correlation of TG-DTA data with HT-XRD and FTIR analyzes	113
Table III- 4 : Comparison of CPP content obtained from HT-XRD and TG analysis	114

Chapitre IV: Complex thermal kinetic study of calcium phosphate biomaterial CaHPO₄ using the asymmetric deconvolution approach

Table IV- 1: Algebraic expressions of $f(\alpha)$ function for the most frequently cited mechanisms in solid state reactions and their equivalent Šesták-Berggren equation [175]	131
Table IV- 2: Comparison of the thermal behavior of the different DCPA phosphates	134
Table IV- 3: Thermal characteristics of the two processes of DCPA dehydroxylation.....	140
Table IV- 4: Average values of E_a for each thermal step	141
Table IV- 5: Optimization of $f_j(\alpha_j)$ and A_j for each step of thermal process of commercial DCPA	143

Chapitre V: Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method

Table V- 1 : Algebraic expressions of $f(\alpha)$ function for the most frequently cited mechanisms in solid state reactions and their characteristics [149, 195-197]	160
Table V- 2 : Thermal characteristics of gypsum at different heating rates β	169
Table V- 3 : Values of calculated E_a for the first and second step of thermal dehydration of gypsum	173
Table V- 4 : Characteristic conversion degrees α_m , α_p and α_p^∞ of the first and second gypsum dehydration processes	174
Table V- 5 : Pre-exponential factors and reaction order for each step of gypsum dehydration vs. heating rate	176
Table V- 6 : Thermodynamic parameters for the first and second step of gypsum dehydration	177

Sommaire générale

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

PREMIERE PARTIE: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I : Les phosphates et sulfates de calcium : Mise au point bibliographique

Introduction.....	10
I.1. Les phosphates de calcium.....	10
I.1.1. Le phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD, Brushite).....	11
I.1.1.1. Cristallographie.....	11
I.1.1.2. Physico-chimie en milieux aqueux.....	13
I.1.1.2.1. Solubilité.....	13
I.1.1.2.2. Transformations en milieu aqueux.....	14
I.1.1.3. Synthèse et caractérisation du phosphate DCPD.....	15
I.1.1.3.1. Synthèse.....	15
I.1.1.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	16
I.1.1.3.3. Analyse morphologique.....	17
I.1.1.3.4. Analyse thermique.....	18
I.1.2. Le phosphate dicalcique anhydre (CaHPO_4 , DCPA, Monétite).....	20
I.1.2.1. Structure.....	20
I.1.2.2. Méthode de synthèse.....	22
I.1.2.2.1. Synthèse par voie sèche.....	22
I.1.2.2.2. Synthèse par voie humide.....	22
I.1.2.3. Transformation du DCPA en milieux aqueux.....	24

I.1.2.4. Spectroscopie IRTF	25
I.1.2.5. La décomposition thermique du DCPA	26
I.1.3. Les pyrophosphates de calcium anhydres ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CPP).....	27
I.1.3.1. Caractérisation structurale	27
I.1.3.2. Spectroscopie IRTF	28
I.2. Les phases du système $\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$.....	29
I.2.1. Structure des phases de sulfate de calcium.....	31
I.2.2. Controverse sur la structure des subhydrates	33
I.2.3. Distinction entre la forme α et β -hemihydrates.....	36
I.2.3.1. Méthode de préparation	36
I.2.3.2. Analyse thermique différentielle ATD	36
I.2.3.3. Diagramme de diffraction RX	37
I.2.4. Analyse structurale, morphologique et thermique des phases $\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$	38
I.2.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	38
I.2.4.2. Spectroscopie IRTF	38
I.2.4.3. Microscope électronique à balayage (MEB).....	39
I.2.4.4. Analyse thermique	40
I.3. Quelques applications des phosphates/sulfates de calcium	41
Conclusion	46

Chapitre II : Bases fondamentales de la cinétique complexe à l'état solide

Introduction	50
II.1. La cinétique des réactions à l'état solide	51
II.2. Loi cinétique de dégradation thermique : Modèle d'Arrhenius	52
II.2.1. Intégrale de température.....	53

II.2.2. Les modèles de transformation	54
II.2.2.1. Les modèles de nucléation croissance (A_n).....	54
II.2.2.2. Les modèles d'ordre réactionnel (F_n).....	56
II.2.2.3. Les modèles de contraction géométrique (R_n)	56
II.2.2.4. Les modèles de diffusion (D_n).....	57
II.3. Détermination du triplet cinétique.....	59
II.3.1. Méthodes "Model Free"	59
II.3.1.1. Détermination de l'énergie d'activation	60
II.3.1.1.1. Par approximation de l'intégrale de température	60
II.3.1.1.2. Sans approximation de l'intégrale de température	61
II.3.1.2. Détermination du modèle de réaction $f(\alpha)$	61
II.3.1.2.1. Méthodologie de Malek.....	61
II.3.1.2.2. Méthode de Koga	63
II.3.2. Méthodes de "Model Fitting"	63
II.3.2.1. Méthode de Master plots.....	64
II.3.2.1.1. Master plots basé sur la forme intégrale.....	64
II.3.2.1.2. Master plots basé sur la forme différentielle	65
II.3.2.1.3. Master plots basé sur la forme différentielle/intégrale.....	66
II.3.2.2. Méthode différentielle d'Arrhenius	67
II.4. Etude cinétique des réactions complexes.....	68
II.4.1. Analyse des courbes cinétiques	69
II.4.2. Reconstruction des courbes cinétiques idéales	71
II.4.2.1. Modèle cinétique D3.....	71
II.4.2.2. Modèle cinétique R2	73

II.4.2.3. Modèle cinétique JMA (n=3).....	75
II.5. Détermination des paramètres thermodynamiques	77
II.6. Protocole récapitulatif de l'étude cinétique des dégradations thermiques	77
Conclusion	79

DEUXIEME PARTIE: RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre III: Complex evolution of phase during the thermal investigation of Brushite-type calcium phosphate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Abstract.....	101
Introduction.....	102
III.1. Material and methods	103
III.1.1. Material.....	103
III.1.2. Methods	104
III.1.2.1. High temperature X-ray diffraction (HT-XRD).....	104
III.1.2.2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR).....	105
III.1.2.3. Thermal analysis (TG-DTA)	105
III.1.2.4. Scanning electron microscopy (SEM-EDX)	105
III.2. Results and discussion.....	105
III.2.1. In situ high temperature X-ray diffraction (HT-XRD).....	105
III.2.3. Simultaneous TG-DTA analysis.....	112
III.2.4. SEM-EDX analysis	115
Conclusion	116
References.....	117

Chapitre IV: Complex thermal kinetic study of calcium phosphate biomaterial CaHPO_4 using the asymmetric deconvolution approach

Abstract	124
Introduction	125
IV.1. Material and methods	126
IV.1.1. Material	126
IV.1.2. Characterization	126
IV.2. Results and discussion	131
IV.2.1. In situ high-temperature XRD analysis.....	131
IV.2.2. FTIR spectroscopy	132
IV.2.3. TG/DTA techniques	133
IV.2.4. SEM analysis.....	135
IV.2.5. Particle size distribution (PSD).....	136
IV.2.6. Kinetic study	137
IV.2.6.1. Peak deconvolution of multi-step processes	138
IV.2.6.2. Estimation of activation energy E_a for isolated processes	140
IV.2.6.3. Determination of the reaction model $f(\alpha)$ and pre-exponential factor A	142
Conclusion	145
References	146

Chapitre V: Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method

Abstract	155
Introduction	156
V.1. Materials and methods	158

V.1.1. Materials	158
V.1.2. Characterization methods.....	158
V.1.3. Kinetics of solid-state reactions	159
V.1.3.1. Peak deconvolution procedure	161
V.1.3.2. Determination of the activation energy Ea	161
V.1.3.3. Determination of reaction model $f(\alpha)$	162
V.1.3.4. Kinetic modeling using nonlinear regression.....	163
V.1.3.5. Estimation of the thermodynamic parameters.....	163
V.2. Results and discussion	164
V.2.1. Thermal behavior of synthetic gypsum.....	164
V.2.2. XRD analysis	165
V.2.3. FTIR spectroscopy	166
V.2.4. In situ high-temperature XRD	168
V.2.5. Thermal kinetic study	169
V.2.5.1. Thermal behavior as a function of heating rate.....	169
V.2.5.2. Separation of complex processes by peak deconvolution.....	170
V.2.5.3. Estimation of apparent activation energy Ea	172
V.2.5.4. Determination of reaction model.....	173
V.2.5.5. Thermodynamic parameters	177
Conclusion	177
References	178
Conclusion générale	183
Références bibliographiques générales.....	187

Introduction générale

L'étude des systèmes polyphasés de type solide/liquide ou solide/gaz occupe une place importante en cinétique hétérogène. De nombreux travaux expérimentaux et théoriques ont fait l'objet d'investigations pour tenter de résoudre certains comportements thermiques et structuraux posés par ces systèmes lors de leurs transformations. A la suite des recherches effectuées au laboratoire, consacrées à la thermodynamique et à la cinétique de dégradation des hydrates non stœchiométriques, il nous a paru intéressant de suivre les réactions de transformations thermiques telles que la décomposition du solide (1) en solide (2) + gaz. Pour illustrer ce travail, nous avons choisi d'examiner le comportement thermique de certains phosphates et sulfates de calcium pris comme exemples.

En effet, les phosphates de calcium présentent un grand intérêt dans divers domaines tels que l'industrie, la biologie, la santé et l'environnement...etc. Grâce à une composition chimique proche de la phase minérale des tissus osseux, ils sont utilisés en chirurgie comme substituts osseux synthétiques. On les retrouve également dans l'industrie pharmaceutique et parfois utilisés comme colonne de séparation en chromatographie gazeuse. Dans le domaine de l'environnement, les phosphates de calcium sont étudiés en tant que dépolluants des eaux chargées ou des sols contaminés par les métaux lourds, comme matrice de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs, ou encore comme électrolytes pour les piles à combustible à oxyde solide. Ils sont également utiles dans le domaine de la catalyse hétérogène, en particulier dans le domaine pétrochimique. Dans l'industrie agroalimentaire, ils constituent une source principale des engrais phosphatés. De plus, ces matériaux sont étudiés pour leurs propriétés électriques et certains d'eux sont utilisés dans les lampes à phosphore fluorescent ou des matériaux pour le laser. La variété de propriétés physico-chimiques des phosphates de calcium vient du fait de leurs diversités en compositions et structures qui les rendent de plus en plus attractifs dans de nombreux domaines de la technologie moderne.

D'autre part, le sulfate de calcium est un matériau versatile que l'on trouve à l'état naturel sous forme de gypse et également comme sous produit de la préparation de l'acide phosphorique lors de la transformation des phosphates naturels. La principale application de ce matériau est la préparation du plâtre. Les propriétés remarquables de sulfate de calcium notamment sa structure poreuse et sa faible densité, lui confèrent de très bonnes propriétés d'isolation thermique et phonique. Par ailleurs, ce matériau présente un pouvoir de régulation hygrométrique à l'intérieur des maisons et une bonne résistance au feu (présence d'eau de structure). Etant donné l'intérêt industriel du gypse et ses dérivés, un grand nombre de travaux ont été réalisés tant sur les conditions de décomposition thermique que sur la nature des produits

obtenus. Cependant, on constate que les conclusions des différents auteurs sont souvent très controversés.

Dans le présent travail de thèse, nous avons entrepris l'étude du comportement thermique du phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Brushite), son homologue anhydre (CaHPO_4 , Monétite) ainsi que le sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Gypse). Compte tenu des données de la littérature, il s'est avéré nécessaire ; avant d'aborder l'étude cinétique ; d'effectuer une recherche systématique sur la composition et la structure des produits obtenus au cours de la dégradation thermique. A cet effet, nous nous sommes efforcé d'opérer avec un solide initial de composition et de structure connues et reproductibles.

Afin de progresser dans la compréhension de certains mécanismes réactionnels, il est nécessaire d'entreprendre l'étude de la dégradation thermique selon une démarche originale. Elle consiste à suivre les réactions in situ en utilisant la diffraction des rayons X à haute température (HT-DRX) afin d'identifier et caractériser la nature et la composition des produits susceptibles de se former au cours du processus de décomposition. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse thermogravimétrique-différentielle en simultanée (TG-DTA) et la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) ont également été utilisées pour fournir des informations complémentaires sur les phases intermédiaires rencontrées.

L'étude cinétique des matériaux phosphatés et sulfatés présente un intérêt fondamental pour la compréhension des mécanismes intervenant dans les réactions de transformations thermiques. Ainsi de nombreuses tentatives ont pour objectifs d'expliquer les différents stades du déroulement de ces réactions afin d'obtenir les lois de vitesse de celles-ci en fonction du temps et également parfois en fonction des contraintes physicochimiques de la réaction (température, pressions des gaz.....). L'étude cinétique possède également un intérêt industriel puisqu'elle doit permettre de bien maîtriser, voire d'améliorer les procédés et les réacteurs qui mettent en jeu les réactions de transformations dans des conditions expérimentales précises.

Dans le cas des réactions de transformations simples, l'étude cinétique permet de dégager des processus élémentaires avec chacun un modèle approprié expliquant l'évolution de la loi de vitesse. Généralement, la description de chaque étape est caractérisée par un triplet cinétique propre au processus décelé. Dans le cas des réactions complexes, le comportement cinétique est caractérisé par le chevauchement partiel ou total des processus, indiquant l'existence de plusieurs sous réactions élémentaires, ou s'agissant d'une distribution granulométrique très hétérogène; chaque processus décrit un comportement cinétique isolé avec ses propres

paramètres cinétiques (triplet cinétique). Il est donc très difficile d'évaluer avec précision le mécanisme de chaque processus et on se contentait de déterminer le mécanisme global de la réaction de décomposition en utilisant les méthodes Fitting qui cependant, ne sont pas adaptées à un tel comportement. Récemment, le comité de la Confédération Internationale d'Analyse Thermique et de Calorimétrie (ICTAC) a préconisé la séparation des processus chevauchés et ensuite d'étudier indépendamment leurs cinétiques. Cette démarche peut être réalisée en utilisant des algorithmes mathématiques de déconvolution aux courbes thermiques expérimentales. Plusieurs fonctions de distributions ont été proposées pour la déconvolution des réactions à l'état solide et qui prennent en compte les profils des courbes thermiques expérimentales. Il s'agit en particulier des fonctions asymétriques de Weibull et de Fraser-Suzuki.

Ainsi, la présente thèse est divisée en deux parties :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique. Elle regroupe deux chapitres dans lesquelles nous avons mis au point une synthèse des données de la littérature sur les phosphates et sulfates de calcium, leur occurrence, leurs propriétés structurales, physico-chimiques et leurs principales applications et d'autre part; des généralités sur la cinétique thermique à l'état solide, notamment, les bases fondamentales et les modèles cinétiques permettant d'atteindre le mécanisme réactionnel de la réaction de transformation thermique.

La deuxième partie de ce travail est réservée aux résultats expérimentaux. Elle est scindée en trois chapitres comme suit :

Le troisième chapitre comporte une description complète du mécanisme de décomposition thermique du phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le mécanisme de décomposition a été établi en se basant sur les résultats de la diffraction des rayons X à haute température (HT-DRX), l'analyse thermique en simultané TG/ATD, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF-ATR) et la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX).

Le quatrième chapitre est destiné à la modélisation de la cinétique de décomposition du phosphate dicalcique anhydre (CaHPO_4), en appliquant l'approche de déconvolution mathématique pour séparer les processus de la réaction de dégradation thermique étudiée et les méthodes isoconversionnelles (Model-Free), pour évaluer l'énergie d'activation. Le mécanisme réactionnel a été déterminé en se basant sur la procédure de Koga qui utilise la fonction de conversion de Sestak-Berggren SB (C, n,m). Cette fonction possède une grande flexibilité à

ajuster les données cinétiques expérimentales, pour décrire avec une grande fiabilité le processus de dégradation.

Le cinquième chapitre comporte les résultats expérimentaux de la cinétique en plusieurs étapes de la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), après avoir séparé les processus chevauchés par la méthode de déconvolution asymétrique. Les paramètres cinétiques de chaque processus isolé ont été estimés en utilisant les méthodes du Model-Free. Les paramètres thermodynamiques ont également été déterminés et discutés sur la base de données des courbes thermiques à différentes vitesses de chauffe.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale regroupant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

PREMIERE PARTIE:
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I :

**Les phosphates et sulfates de calcium : Mise au point
bibliographique**

Sommaire du chapitre I

Introduction	10
I.1. Les phosphates de calcium	10
I.1.1. Le phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD, Brushite)	11
I.1.1.1. Cristallographie	11
I.1.1.2. Physico-chimie en milieux aqueux	13
I.1.1.2.1. Solubilité	13
I.1.1.2.2. Transformations en milieu aqueux	14
I.1.1.3. Synthèse et caractérisation du phosphate DCPD	15
I.1.1.3.1. Synthèse	15
I.1.1.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	16
I.1.1.3.3. Analyse morphologique	17
I.1.1.3.4. Analyse thermique	18
I.1.2. Le phosphate dicalcique anhydre (CaHPO_4 , DCPA, Monétite)	20
I.1.2.1. Structure	20
I.1.2.2. Méthode de synthèse	22
I.1.2.2.1. Synthèse par voie sèche	22
I.1.2.2.2. Synthèse par voie humide	22
I.1.2.3. Transformation du DCPA en milieux aqueux	24
I.1.2.4. Spectroscopie IRTF	25
I.1.2.5. La décomposition thermique du DCPA	26
I.1.3. Les pyrophosphates de calcium anhydres ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CPP)	27
I.1.3.1. Caractérisation structurale	27
I.1.3.2. Spectroscopie IRTF	28
I.2. Les phases du système $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	29
I.2.1. Structure des phases de sulfate de calcium	31

I.2.2. Controverse sur la structure des subhydrates	33
I.2.3. Distinction entre la forme α et β -hemihydrates.....	36
I.2.3.1. Méthode de préparation	36
I.2.3.2. Analyse thermique différentielle ATD	36
I.2.3.3. Diagramme de diffraction RX	37
I.2.4. Analyse structurale, morphologique et thermique des phases $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	38
I.2.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	38
I.2.4.2. Spectroscopie IRTF	38
I.2.4.3. Microscope électronique à balayage (MEB).....	39
I.2.4.4. Analyse thermique	40
I.3. Quelques applications des phosphates/sulfates de calcium	41
Conclusion	46

Introduction

Au cours des dernières années, les recherches menées sur les phosphates et les sulfates de calcium se sont intensifiées dans divers domaines de l'industrie chimique et de la médecine [1, 2]. En effet, les phosphates de calcium (CaP) présentent de larges compositions et structures, formées à partir de l'interconnexion des polyèdres de cations calcium (Ca^{2+}) et des différents groupements phosphates tels que les anions orthophosphates (PO_4^{3-}), métaphosphates (PO_3^-) ou pyrophosphates ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$). Certaines structures se trouvent sous la forme cristallisée alors que d'autres peuvent être sous forme de verres amorphes. A l'état naturel, le CaP est le constituant inorganique majeur de l'os (~ 60 % en poids) et l'émail des dents (environ 90 %). Il se trouve également dans les organismes animaux, végétaux et marins. Outre leur utilité en médecine, les applications de phosphates de calcium comprennent le traitement des eaux [3], la catalyse hétérogène [4] et l'agriculture [5].

D'autre part, les sulfates de calcium (CaS) sont également des minéraux d'importance capitale en chimie car ils présentent d'excellentes propriétés physiques qui leur font de bons candidats pour de nombreuses applications, en particulier dans le domaine du bâtiment et construction, les engrais et peintures [6-8]. Dans le présent chapitre, nous allons rappeler quelques propriétés structurales et physico-chimiques de ces deux classes de matériaux, ainsi que leurs principales applications.

I.1. Les phosphates de calcium

Les phosphates de calcium existent sous plusieurs structures et compositions, dans un large étendu du rapport atomique Ca/P allant de 0.5 jusqu'à 2 (Tableau I-1). La plupart d'entre eux sont des biomatériaux bien connus qui ont à la fois des effets bénéfiques et pathologiques sur le corps humain et sur les différents systèmes biologiques [9].

Tableau I- 1 : Les phosphates de calcium dans les systèmes biologiques [9]

<i>Phosphates de calcium</i>	<i>Occurrence</i>
Phosphate de calcium amorphe (ACP)	Calcification des tissus mous
Phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)	Tartre dentaire, caries dentaires
Phosphate octacalcique (OCP)	Tartre dentaire, pierre urinaire
Phosphate tricalcique β (β -TCP)	Tartre dentaire, calcification des tissus mous
Hydroxyapatite (HA)	Tartre dentaire, pierre urinaire, dentine, os

La solubilité des phosphates de calcium dépend étroitement du rapport atomique Ca/P. Plus ce rapport est faible plus le matériau est acide et donc plus soluble dans les milieux aqueux (Tableau I-2).

Dans ce qui suit, nous allons aborder plus en détail les phases de rapport atomique Ca/P=1. Il s'agit du phosphate dicalcique dihydraté (DCPD) appelé également Brushite, son homologue anhydre (DCPA, Monétite) et les pyrophosphates de calcium anhydres (CPP).

Tableau I- 2 : Les orthophosphates de calcium et leurs propriétés chimiques [10]

Type	Formule chimique	Rapport atomique Ca/P	Solubilité pKs à 25 °C
Phosphate monocalcique monohydraté (MCPM)	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5	1.14
Phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.0	6.59
Phosphate dicalcique anhydre (DCPA)	CaHPO_4	1.0	6.90
Phosphate octocalcique (OCP)	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1.33	96.6
Phosphate tricalcique α (α -TCP)	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5	25.5
Phosphate tricalcique β (β -TCP)	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1.5	2.5
Hydroxyapatite (HA)	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1.67	116.8
Phosphate tétracalcique (TTCP)	$\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$	2.0	38-44

I.1.1. Le phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD, Brushite)

Le phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD) a été préparé pour la première fois en 1989 par Mirtchi et Lemaître [11] en mélangeant le phosphate de calcium acide (phosphate monocalcique monohydraté, MCPM) et le phosphate de calcium basique (β -TCP) en milieu aqueux. Le résultat de ce mélange est une pâte ductile qui se solidifie progressivement pour former le matériau DCPD, isostructural au phosphate de calcium naturel de type Brushite. Les pâtes de DCPD constituent des ciments osseux biocompatibles et possèdent un avantage unique par rapport aux ciments hydroxyapatites (HA), car elles ont la capacité de se résorber dans des conditions physiologiques en raison de leur grande solubilité.

I.1.1.1. Cristallochimie

La structure de DCPD est construite à partir d'un enchainement tridimensionnel de tétraèdres $[\text{PO}_4]$ et de polyèdres $[\text{CaO}_8]$ en formant des feuillets ondulés de formule CaHPO_4 le long de

l'axe c. Les feuillettes de CaHPO_4 sont reliés entre eux par deux types de molécules d'eau appelés W_1 et W_2 conduisant ainsi à un arrangement pseudo-hexagonal isotype à la structure de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [12]. Ces molécules d'eau; appelées aussi eau de cristallisation; forment des liaisons hydrogènes dans le réseau structural. La Figure I-1 représente une projection d'un fragment de la structure de DCPD selon l'axe cristallographique a.

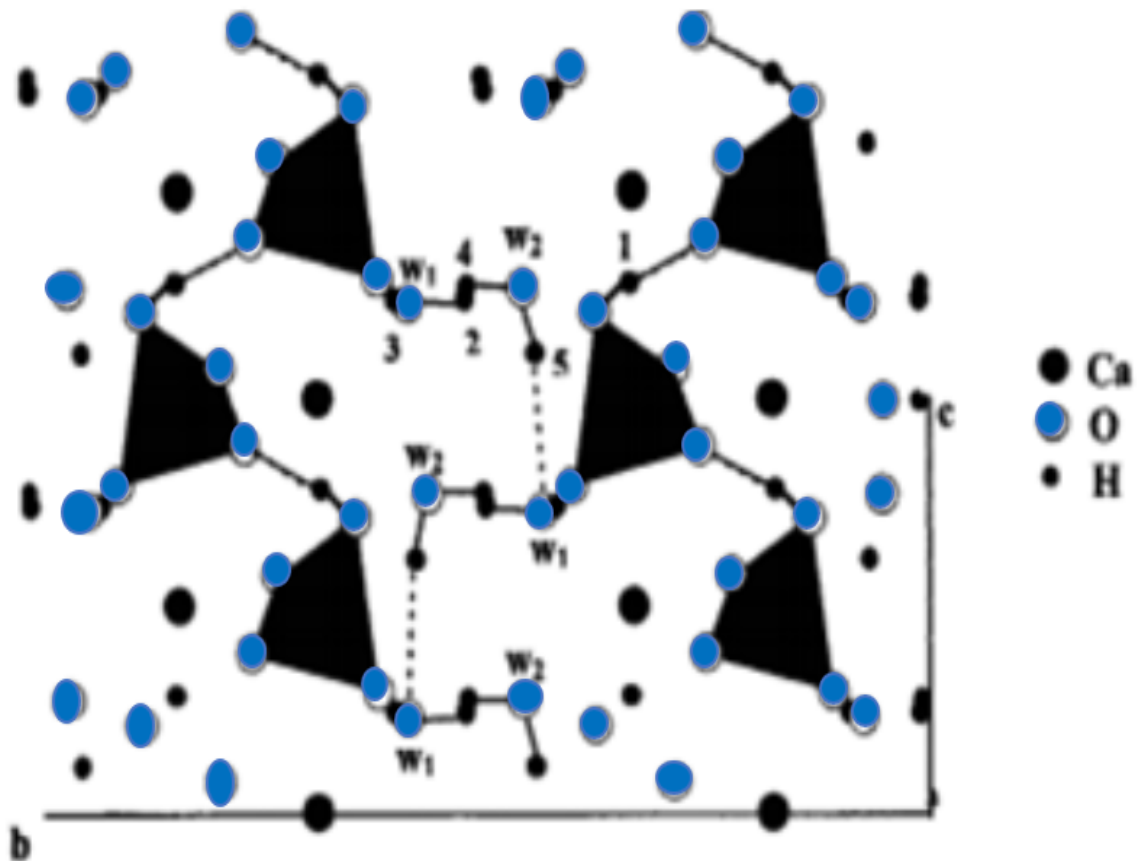


Figure I- 1 : Projection de la structure de DCPD selon l'axe [100] [13]

A l'ambiante, le phosphate DCPD cristallise dans une maille monoclinique. L'affinement de structure réalisé par la diffraction neutronique a montré que le groupe d'espace non-centrosymétrique Ia (Cc) est le plus adéquat pour décrire entièrement la structure du phosphate.

Ce résultat est en bon accord avec les tests de piézoélectricité réalisés sur le phosphate DCPD [14]. Les paramètres de maille calculés à partir de l'affinement structural sont [15]: $a = 5.812 \pm 0.002 \text{ \AA}$; $b = 15.180 + 0.003 \text{ \AA}$; $c = 6.239 + 0.002 \text{ \AA}$ et $\beta = 116.25^\circ \pm 2^\circ$.

Le diagramme de diffraction des rayons X (Figure I-2) est caractérisé par des pics à 11.6° , 20.9° , 23.6° , 29.3° , 34.11° , et 48° 2θ respectivement attribués aux plans réticulaires (020), (021), (040), (041), (220) et $(\bar{2}60)$ selon la fiche standard JCPDS # 09-0077 [16].

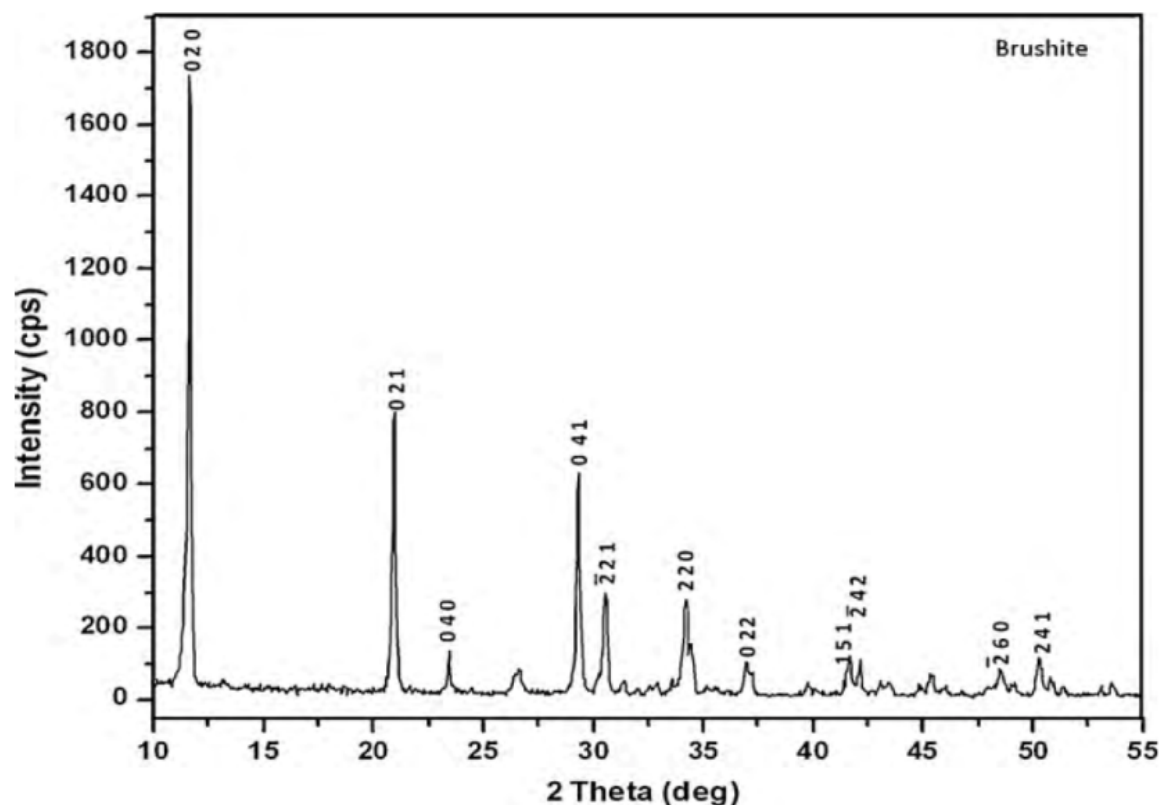


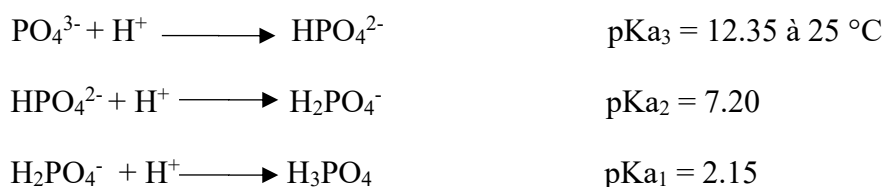
Figure I- 2 : Diagramme DRX de DCPD [16]

I.1.1.2. Physico-chimie en milieux aqueux

I.1.1.2.1. Solubilité

Le phosphate DCPD est susceptible de se dissoudre en milieu aqueux, en relâchant les ions constitutifs de son réseau cristallin, jusqu'à ce que l'activité de ces derniers atteigne un niveau d'équilibre correspondant à la limite de solubilité. La solubilité est très dépendante des conditions opératoires (composition de la solution, pH, et température).

La solubilité du DCPD dépend fortement du pH de la solution. En effet, en solution aqueuse, les ions orthophosphates (H_2PO_4^- ; HPO_4^{2-} et PO_4^{3-}) réagissent facilement avec les protons (H^+) selon les équilibres suivants [17]:



Cela signifie que l'acide phosphorique H_3PO_4 est prédominant en milieu acide ($\text{pH} < 2.15$) alors que l'ion PO_4^{3-} prédomine en milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 12.35$). Dans des solutions de pH intermédiaire, les ions HPO_4^{2-} ($7.20 < \text{pH} < 12.35$) et H_2PO_4^- ($2.15 < \text{pH} < 7.20$) sont

majoritaires. Les isothermes de solubilité du DCPD et des principaux orthophosphates de calcium à 37 °C sont représentées dans la Figure I-3 [18]. Pour chaque composé, les concentrations totales en Ca et P sont calculées à l'équilibre en fonction du pH du milieu.

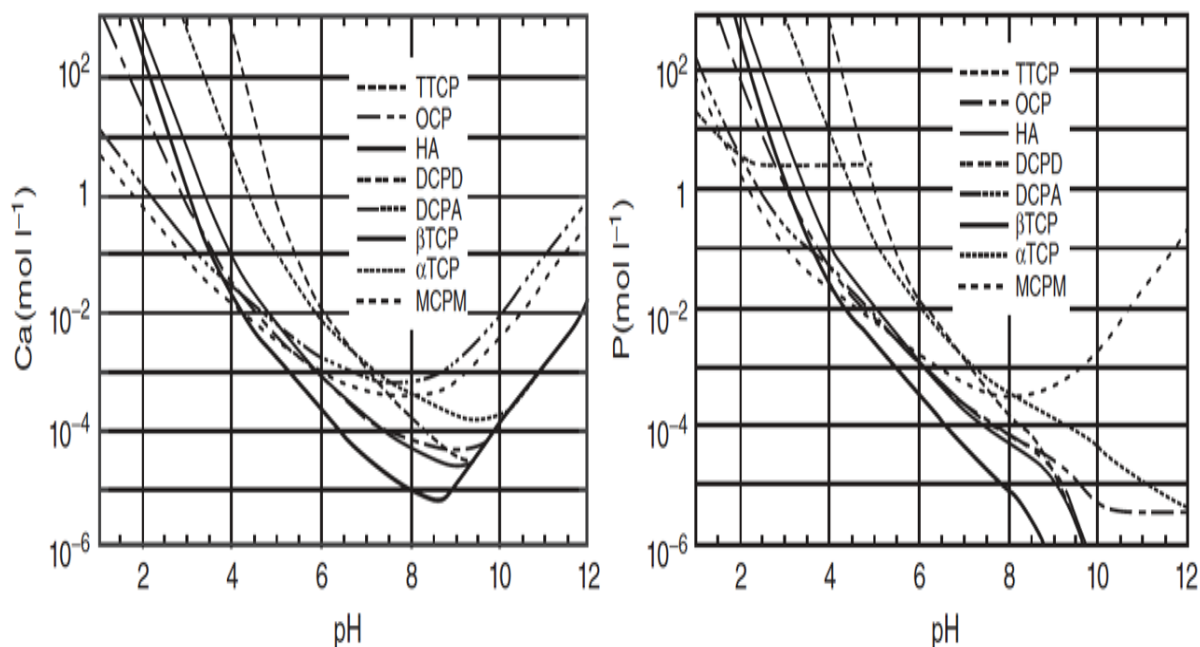


Figure I- 3 : Isothermes de solubilité de DCPD et des principaux orthophosphates de calcium dans le système ternaire $\{Ca(OH)_2 - H_3PO_4 - H_2O\}$ à 37 °C [18]

En milieu acide ou proche de la neutralité, la solubilité de toutes les espèces diminue lorsque le pH de la solution augmente.

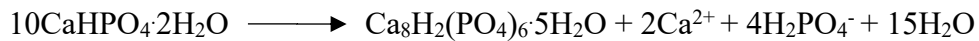
En milieu alcalin, la concentration des ions calcium à l'équilibre augmente avec le pH. En revanche, la concentration en phosphore à l'équilibre a une évolution bien différente : elle augmente dans le cas des orthophosphates les plus acides (DCPD et DCPA), alors qu'elle décroît pour les espèces les plus basiques (TCP, TTCP, OCP et HA). La stabilité relative des orthophosphates de calcium peut être déduite de la position relative de leurs isothermes dans les diagrammes présentés en Figure I-3:

- Les composés les plus solubles sont le DCPD (Brushite) à un pH supérieur à 8.5 et le TTCP à un pH inférieur à cette valeur.
- Les composés les plus insolubles sont l'Hydroxyapatite (HA) pour un pH supérieur à 4.2 et la Monétite (DCPA) pour un pH inférieur à cette valeur.

I.1.1.2.2. Transformations en milieu aqueux

Le phosphate $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ est un composé relativement métastable. C'est un produit cristallin

primaire, lorsque le phosphate de calcium est précipité à faible pH et à basse température [19]. La métastabilité du DCPD se manifeste en solution neutre (pH ~ 6.2-7.4) où un phosphate de calcium plus basique, notamment le phosphate octacalcique (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) peut se former en parallèle, selon la réaction ci-dessous [20]:



L'OCP elle-même métastable, mais sa transformation en un produit stable (à pH plus basique), l'hydroxyapatite (HA: $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$), est beaucoup plus lente que le processus de transformation mentionné ci-dessus [20]. La transformation de DCPD est initiée par nucléation de l'OCP ou peut-être, de l'HA, sur les cristaux formés [21], un processus qui semble fortement favorisé par les défauts cristallins du substrat [21]. La libération d'ions orthophosphates H_2PO_4^- ; pendant la réaction; entraîne une diminution du pH de la solution, qui fait que la mesure du pH est une méthode pratique pour suivre la progression de la réaction en milieu aqueux.

L'intérêt porté à l'influence des ions métalliques sur la cristallisation du phosphate de calcium s'est concentré; à quelques exceptions; sur la minéralisation biologique et, par conséquent, sur les ions abondants dans les systèmes biologiques. En effet, l'étude de l'influence de Mg^{2+} , Sr^{2+} et Pb^{2+} sur la transformation de DCPD et de l'OCP en HA a montré que le Mg^{2+} a un effet inhibiteur [22]. L'effet de cet ion sur la transformation de DCPD a également fait l'objet d'investigation par Rowles [23], qui a trouvé que la whitlockite ($\text{Ca}_9\text{MgH}(\text{PO}_4)_7$) plutôt que l'OCP et l'HA se forme à concentration $[\text{Mg}^{2+}] > 10^{-4}$ M. Enfin, le Cu^{2+} s'est avéré être aussi un puissant inhibiteur de la transformation de DCPD en OCP [24].

I.1.1.3. Synthèse et caractérisation du phosphate DCPD

I.1.1.3.1. Synthèse

Le DCPD est facilement synthétisé par double décomposition en mélangeant divers sels solubles de calcium et de phosphate pris en quantité stœchiométrique. Plusieurs réactifs ont été utilisés entre autres, le nitrate, chlorure, carbonate de calcium et le mono ou di hydrogène phosphate d'ammonium, de sodium ou de potassium [25, 26]. Le DCPD peut également être obtenu par neutralisation à l'ambiante de la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ avec de l'acide phosphorique [27]. Récemment, des biocomposites contenant le phosphate DCPD et certains biopolymères ont été isolés. Le DCPD est une matrice hôte pour accueillir certains polymères comme la chitine [28, 29].

I.1.1.3.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Plusieurs études IR sur le phosphate DCPD ont été rapportées dans la littérature [13, 30-32]. Pour approfondir l'interprétation spectrale, de nombreuses techniques supplémentaires ont été couplées au dispositif IR. Celles-ci incluent les mesures à basse température (77 K), le déplacement isotopique [30], la dilution isotopique [31] et la spectroscopie Raman [32]. La Figure I-4 montre un spectre IR typique à l'ambiante de DCPD et le tableau I-3 illustre l'attribution complète de bandes IR observées [13, 30].

Les deux molécules d'eau de cristallisation (W_1 et W_2) liées à la structure de DCPD sont représentées dans la Figure I-4 par les protons des OH. En effet, les bandes observées à 3541 et 3480 cm^{-1} sont attribuées à la molécule W_1 alors que les bandes dues à W_2 apparaissent à 3282 et 3166 cm^{-1} . La multiplicité de bandes IR observées dans la région 1500 - 400 cm^{-1} reflète l'abaissement de symétrie des espèces PO au sein du réseau de DCPD et corrobore donc les résultats de l'étude structurale précédemment décrite.

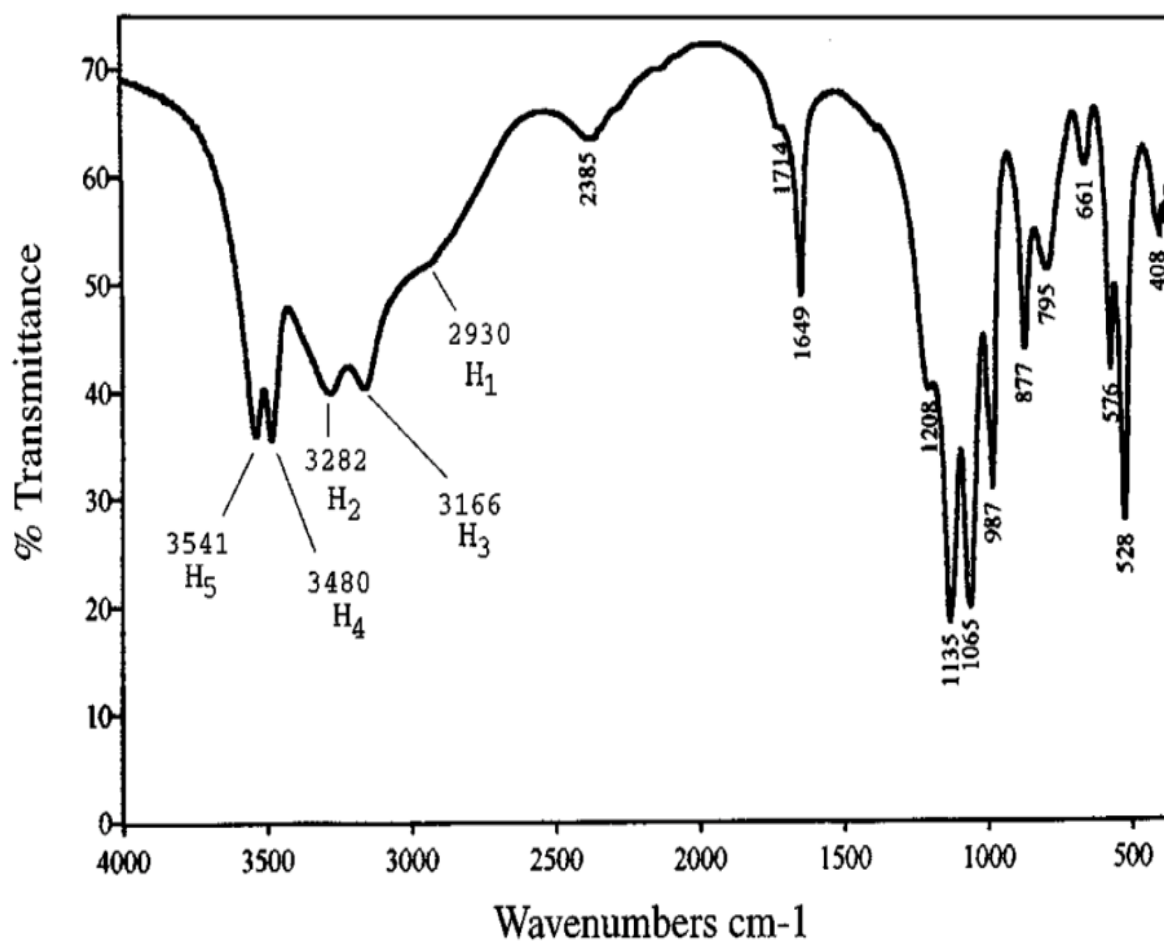


Figure I- 4 : Spectre IRTF de DCPD [13]

Tableau I- 3 : Attributions des bandes IR de DCPD [13, 30, 31]

<i>Position de bandes (cm⁻¹)</i>	<i>Intensité de bandes</i>	<i>Attribution de bandes</i>
3541	i	O-H (H ₂ O de structure) élongation
3480	i	
3282	i	
3166	i	
2930	ép	(P)O-H élongation
2385	i	combinaisons des P-O-H
2282	ép	
2130	ép	
1714	f	combinaison de déformation et de rotation d'eau résiduelle H ₂ O
1649	i	H ₂ O de structure déformation
1208	f	P-O-H déformation dans le plan
1135	i	P-O élongation
1065	i	
987	i	
877	i	P-O(H) élongation
795	m	déformation hors du plan de P-(OH)
661	m	Agitation
576	m	O-P-O(H) déformation
528	i	

(i : intense; m : moyenne; f : faible; ép : épaulement)

I.1.1.3.3. Analyse morphologique

La Brushite (DCPD) adopte diverses morphologies selon le milieu de croissance. En fonction du pH, de la concentration des précurseurs et de la méthode de préparation, on obtient des cristaux en forme de plaquettes, de pétales ou de fleurs [33, 34]. La croissance des cristaux des phosphates de calcium, y compris le DCPD, conduit souvent à des particules de formes variées dont la taille est comprise entre le nanomètre et le millimètre. La forme sphérique est d'un

intérêt majeur en raison de plusieurs avantages induits par les effets de la surface liés au rapport surface/volume qui est généralement grand [35].

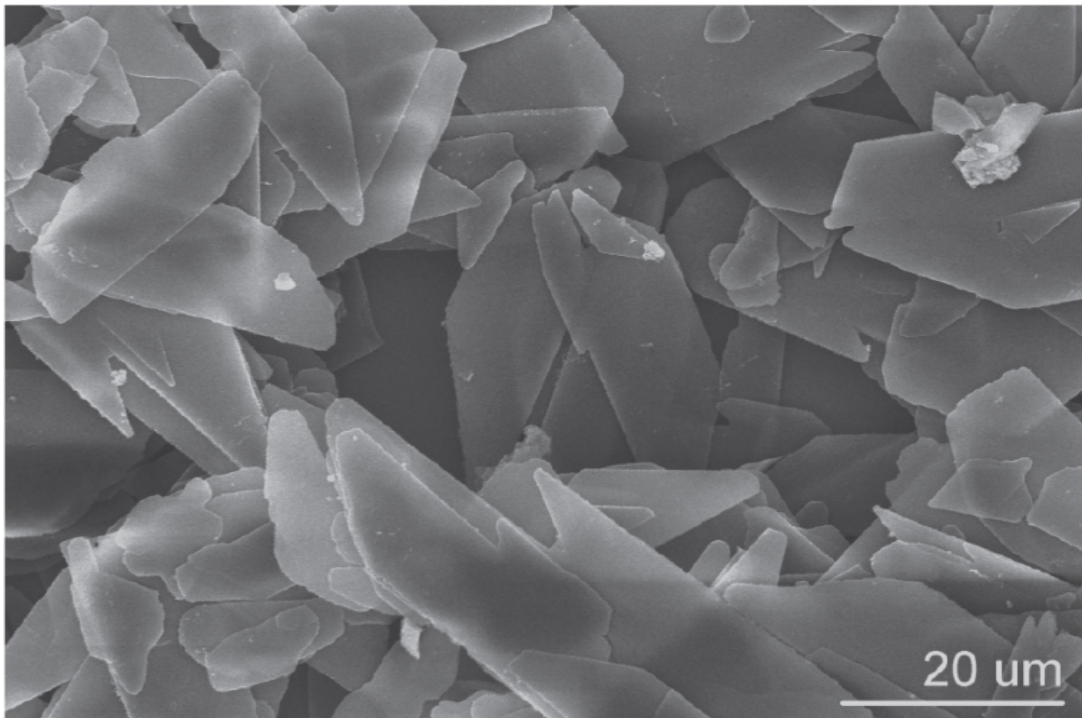


Figure I- 5 : Un exemple de morphologie de cristaux de DCPD observés au Microscopie Electronique à Balayage (MEB) [34]

I.1.1.3.4. Analyse thermique

La décomposition thermique de la Brushite DCPD a été largement étudiée depuis plusieurs années [36-40]. De nombreux chercheurs affirment que le processus de déshydratation implique la formation de la Monétite DCPA (CaHPO_4) et le pyrophosphate de calcium ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, forme α et β) à haute température [36, 37]. D'autres suggèrent que le processus de déshydratation est plus compliqué et implique la formation de produits intermédiaires. Dans la littérature, les propositions de la déshydratation complexe du DCPD incluent la formation de :

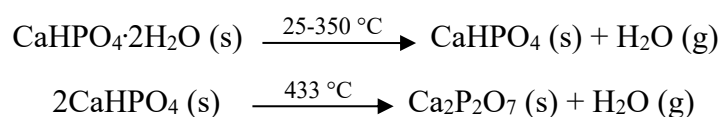
- Phases amorphes [38, 39].
- Hydrates inférieurs de compositions incertaines [40].

Selon les conditions opératoires adoptées par Dumitras et coll. [41], le profil thermique du DCPD montre la présence de plusieurs transformations dans l'intervalle de température 25-600 °C (Figure I-6) :

- Trois pertes de masse correspondant au départ des molécules d'eau à environ 168, 202 et 433 °C. La perte de masse totale est de 26.69 %.

- La courbe DSC présente trois pics endothermiques en accord avec la présence des réactions de déshydratation.
- Un pic exothermique enregistré à 590 °C, mais sans perte de masse.

La perte de masse correspondant aux deux premières étapes de déshydratation (21.58 %) a été associée à l'élimination de l'eau de structure de DCPD (W_1 et W_2). Le produit résultant correspond à la Monétilite CaHPO_4 . La troisième étape qui apparaît à 433 °C est attribuée à la condensation des espèces orthophosphate (PO_4^{3-}) en pyrophosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) par dégagement d'eau. La perte de masse correspondante est de 5.11 %. Les réactions de transformations thermiques liées aux pertes de masses observées sont les suivantes:



Enfin, l'effet exothermique enregistré à 590 °C correspond à la cristallisation du pyrophosphate amorphe en $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [41] (Figure I-6).

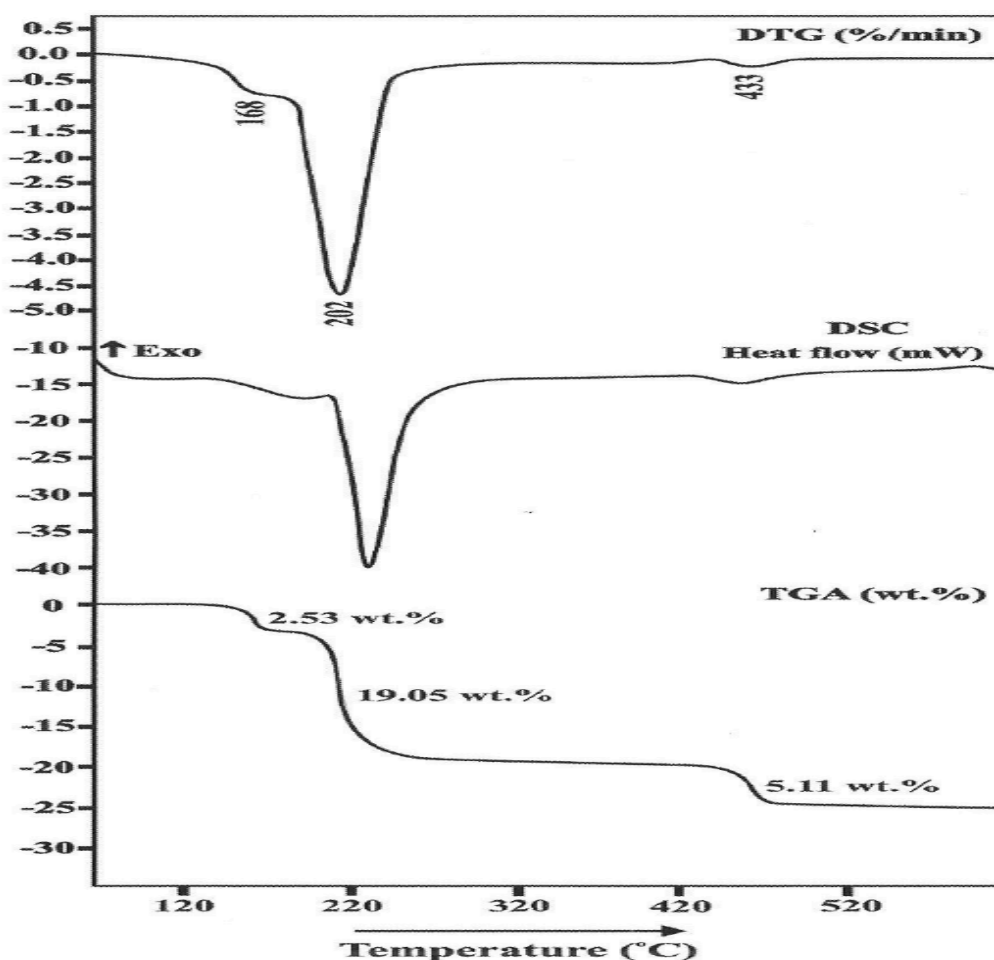


Figure I- 6 : Profil d'analyse thermique ATG-DTG-DSC de DCPD [41]

I.1.2. Le phosphate dicalcique anhydre (CaHPO₄, DCPA, Monétite)

Le phosphate dicalcique anhydre (DCPA, Monétite) de formule chimique CaHPO₄ est la forme anhydre du DCPD (CaHPO₄·2H₂O). En tant que minéral, la Monétite a été découvert pour la première fois en 1882 dans des gisements de phosphates naturels de l'île Moneta (Porto Rico) [42]. La présence naturelle du DCPA pur est rare et il coexiste souvent avec d'autres matériaux [43]. En revanche, plusieurs techniques ont vu le jour et ont été développées pour la synthèse de la phase pure. Ces techniques sont désormais bien établies, et les détails seront décrits dans ce qui suit.

I.1.2.1. Structure

Les premières études sur la Monétite ont été focalisées sur la résolution de la structure cristalline [44]. L'affinement de structure par la diffraction RX et des neutrons a été effectué et rapporté par plusieurs groupes, notamment par Jones et Cruickshank [45], Denne et Jones [46], Dickens et coll. [47], Catti et coll. [48, 49] et Hlel et coll. [50]. Le DCPA cristallise à l'ambiante dans un système triclinique de groupe d'espace ($P\bar{1}$), avec les paramètres de maille suivants [47]:

$$a = 6.910 \text{ \AA}; b = 6.627 \text{ \AA}; c = 6.998 \text{ \AA}; \alpha = 96.34^\circ; \beta = 103.82^\circ; \gamma = 88.33^\circ$$

Le réseau structural de la Monétite est constitué d'une charpente tridimensionnelle de chaînes ondulées de tétraèdres d'ions phosphate (PO₄³⁻) et d'ions calcium (Ca²⁺) reliées entre eux par des atomes d'oxygènes [44]. La maille cristalline renferme deux types d'orthophosphates et trois différentes positions de protons H⁺ [48, 50] (Figure I-7).

D'autre part, la Monétite présente un faible effet piézoélectrique dû à la transformation ordre/désordre à basse température (270-290 K) [46]. La phase ordonnée de la Monétite apparait à température inférieure à 0 °C et adopte une structure triclinique avec le groupe d'espace P1. Cependant, la phase désordonnée est stable à l'ambiante et présente un groupe d'espace non centrosymétrique $P\bar{1}$ [48, 49]. Cette conclusion laisse supposer qu'un proton H₃ est statiquement localisé dans deux sites différents avec un taux d'occupation de 50% comme cela est montré dans la Figure I-7.

D'après les résultats de la structure obtenus par Catti et coll. [48], les positions atomiques du calcium, phosphore, oxygène et hydrogène sont récapitulées dans le tableau I-4. De même, le diagramme DRX de la Monétite, illustré dans la Figure I-8, est caractérisé par l'apparition de pics principaux à 26.45, 28.61, 30.21 et 32.92 °2θ. Ces pics de diffraction correspondent respectivement aux plans (200), ($\bar{1}12$), (120) et ($\bar{2}02$) selon la fiche standard JCPDS # 70-360.

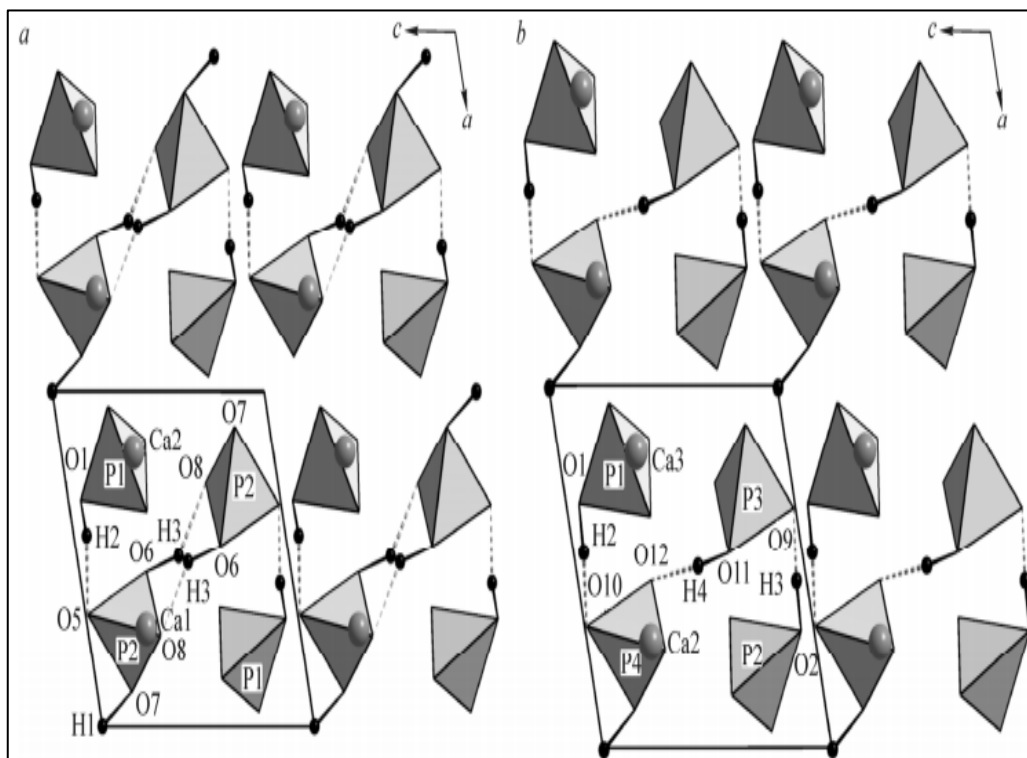


Figure I- 7 : Projection de la structure Monéite sur le plan normal à *b*, pour la variété haute température $P\bar{1}$ (a) et basse température $P1$ (b) [51]

Tableau I- 4 : Positions atomiques de la structure de DCPA [48]

Atomes	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Ca (1)	0,2947	0,4353	0,2719
Ca (2)	0,1754	0,8373	0,6664
P (1)	0,2077	0,3790	0,7207
P (2)	0,2962	0,9436	0,2082
O (1)	0,3234	0,3322	0,9373
O (2)	0,3514	0,4919	0,6324
O (3)	0,1390	0,1806	0,5964
O (4)	0,0394	0,5228	0,7459
O (5)	0,3329	0,8363	0,0168
O (6)	0,4592	0,1042	0,3007
O (7)	0,0994	0,0673	0,1637
O (8)	0,2880	0,7917	0,3537
H (1)	0,0000	0,0000	0,0000
H (2)	0,4605	0,2588	0,9506
H (3)	0,5293	0,1160	0,4683

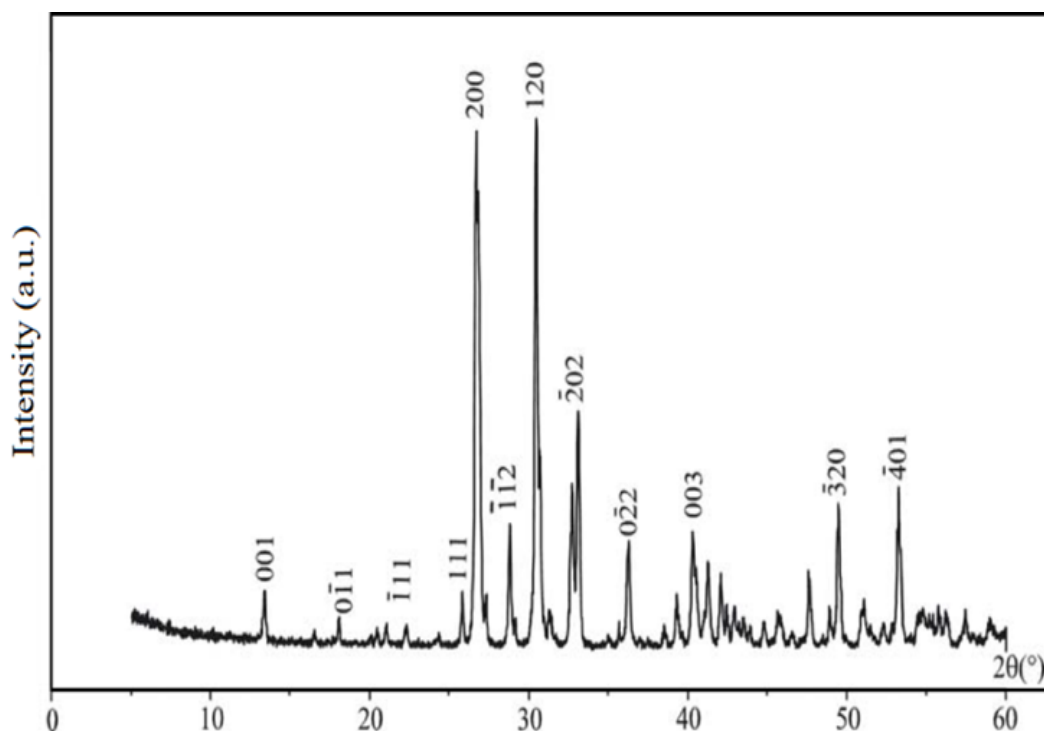


Figure I- 8 : Diagramme DRX de la Monétite [52]

I.1.2.2. Méthode de synthèse

I.1.2.2.1. Synthèse par voie sèche

La Brushite DCPD peut servir comme un précurseur potentiel de la synthèse de Monétite. Lorsqu'elle est chauffée à des températures allant de 200 à 300 °C, la Brushite perd ses molécules d'eau de cristallisation [53]. Cependant, une phase amorphe se forme en parallèle et a fait l'objet de plusieurs discussions et controverses dans la littérature [38, 53]. La déshydratation classique ne conduit généralement pas à la forme pure de la Monétite [38, 53].

Le phosphate DCPA peut être synthétisé en mélangeant; en quantité stœchiométrique; le phosphate monocalcique monohydraté (MCPM, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) et le phosphate TCP hydraté ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1/6\text{H}_2\text{O}$) dans une atmosphère de vapeur d'eau à 60 °C [54].

La préparation à l'état solide de DCPA est confrontée à plusieurs défis entre autre le mauvais contrôle de la taille des particules et de leurs morphologies. La texture est très hétérogène et est dominée par de grosses particules ou plaquettes qui limitent leurs usages dans la médecine [55].

I.1.2.2.2. Synthèse par voie humide

Les méthodes de synthèse par voie humide sont généralement préférées en raison de plusieurs avantages tels que la possibilité de contrôler la texture du produit final et sa composition. Ainsi, Sutter et coll. ont préparé la Monétite en faisant bouillir une suspension de Brushite dans une

solution aqueuse d'acide phosphorique H_3PO_4 à 0.07 M pendant 72 h, suivie d'une filtration [56]. De même, Chenot a rapporté la déshydratation des cristaux de Brushite en Monétite dans une suspension aqueuse chauffée à 85 - 98 °C et a observé la formation de gros cristaux de Monétite avec une morphologie en forme de plaque et d'aiguille [57]. Jinawath et coll. ont rapporté une synthèse hydrothermale de Monétite en traitant une solution aqueuse de MCPM de rapport molaire Ca/P égal à 0.5. La solution a été homogénéisée par ultrasons et ensuite autoclavée à 200 °C pendant 4 h. La Monétite pure s'est formée avec une morphologie de type bâtonnet [58]. La longueur, le diamètre et le rapport hauteur/largeur des bâtonnets de Monétite formées étaient de l'ordre de 26 à 40 μm , 1 à 2 μm et 20 à 26 μm , respectivement, comme illustré dans la Figure I-9(a). Il est intéressant de noter que si l'on ajoute du $Ca(OH)_2$ pour augmenter le rapport molaire Ca/P à 1.5, le pH à 5.6 et que l'on effectue un autoclavage à 160 °C, la Monétite produite prend la forme de plaquettes (Figure I-9(b)).

Plusieurs autres tentatives ont été menées en examinant l'interaction entre Ca^{2+} et PO_4^{3-} en solution acide [59]. Par exemple, Martin et Brown ont rapporté la précipitation de la Monétite à 85 °C à partir d'une réaction acide-base de H_3PO_4 et $Ca(OH)_2$ pris en quantité stœchiométrique et avec une agitation continue [60]. Mesgar et coll. ont élaboré des fibres de Monétite par chauffage à reflux d'une solution de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ et $(NH_4)_2HPO_4$ avec l'ajout de l'urée comme additif à 90 °C pendant 3 jours et sans agitation [61]. Dans un travail récent réalisé par Suchanek et coll., de l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA) et de la monoéthanolamine (MEA) ont été ajoutés à une solution aqueuse de $Ca(NO_3)_2$ et $(NH_4)_2HPO_4$ pour préparer de manière hydrothermale des cristaux de Monétite en forme de plaque à pH=4.0 [62]. Le MEA agit comme modificateur de croissance cristalline, tandis que l'EDTA a été utilisé pour contrôler le niveau de sursaturation de Ca^{2+} dans des conditions de température et de pression élevées.

En plus de ces méthodes qui se sont produits principalement en milieu aqueux, la synthèse de la Monétite dans un solvant organique a également été rapportée dans la littérature. En effet, Tas et coll. ont rapporté une synthèse simple à température ambiante par l'ajout de $CaCO_3$ à une solution d'éthanol contenant de petites aliquotes de H_3PO_4 . Il se forme des nano-feuillets de cristaux en forme de fleur qui se sont empilées et conduisent à des particules ellipsoïdales submicroniques [55]. En outre, Nishad et coll. ont décrit une méthode de synthèse des particules de Monétite globulaire, de taille allant de 10 à 20 μm , par l'ajout d'une solution aqueuse contenant du $Ca(NO_3)_2$ et du H_3PO_4 sur l'acétone [63]. La nature polaire aprotique de l'acétone pourrait avoir joué un rôle crucial dans la nucléation préférentielle et la croissance de la Monétite, conduisant à une structure aussi intéressante que celle illustrée à la Figure I-9(c).

L'utilisation d'énergie physique externe telle que les ultrasons et les micro-ondes a été signalée pour adapter la morphologie des particules de Monétite. Baradaran et coll. ont présenté un système sonochimique pour la préparation de la Monétite dans une solution aqueuse contenant CaCl_2 et NaH_2PO_4 en présence de solvants N,N-diméthylformamide (DMF) et l'éthylène glycol (EG) à l'aide d'une irradiation par ultrasons [64]. L'augmentation du temps d'irradiation par ultrasons a non seulement augmenté la cristallinité des particules de Monétite, mais aussi converti légèrement la morphologie du matériau de nano-feuillets en forme de plaque à des feuilles de type fleur. Dans un travail similaire, Ruan et coll. ont synthétisé de la Monétite en forme de plaque avec une structure en couches ordonnée en présence du CTAB (Figure I-9(d)) [65].

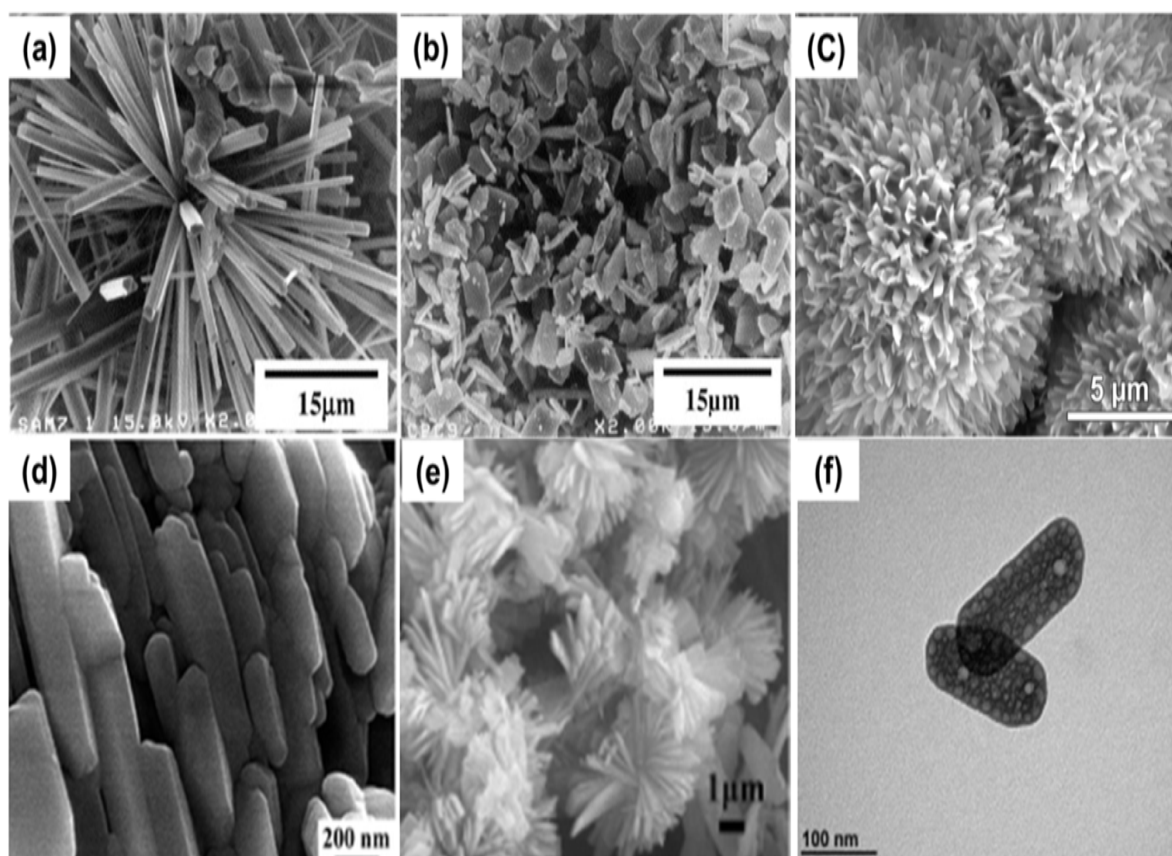


Figure I- 9 : Les différentes morphologies de la Monétite obtenues par contrôle des conditions de la réaction [58, 63, 65]

I.1.2.3. Transformation du DCPA en milieux aqueux

En 1956, Perloff et Posner ont signalé une méthode de synthèse par voie humide où des cristaux d'HA purs ont été préparés à partir d'une suspension de Monétite dans des conditions hydrothermales à 300 °C [66]. Les cristaux produits ont une longueur de 300 μm. Le rapport

Monétite/eau a été limité à 1/100 afin d'obtenir une conversion totale du précurseur en HA.

En 1968, Kirn et Leidheiser ont obtenu de gros cristaux d'HA par hydrolyse de la Monétite dans une solution diluée d'acide phosphorique à 350 °C [67].

Depuis les années 1990, des efforts ont été déployés pour étudier l'effet des facteurs tels que le pH, la température et les ions étrangers sur la conversion de la Monétite dans un environnement basique. Ishikawa et coll. ont procédé à l'hydrolyse de la Monétite en HA à 37 °C dans une solution de CaCl₂. Ils ont varié les paramètres expérimentaux tels que le pH, la concentration de Monétite, la concentration de Ca²⁺ et le temps de réaction. Ces facteurs ont été choisis pour influencer la nucléation, la croissance et la morphologie des cristaux du produit apatitique [68]. En général, le temps d'hydrolyse et la taille des cristaux de HA obtenus étaient inversement proportionnels au pH dans la gamme de 6.1-9. Cependant, la taille des cristaux diminuait fortement en dessous de pH=6.5, en raison de la dissolution de HA. La concentration de Monétite n'a pas affecté la taille finale des cristaux ni le temps d'hydrolyse. D'autre part, la vitesse d'hydrolyse a augmenté et le rendement en HA a presque doublé en présence de CaCl₂.

En revanche, la présence d'ions étrangers peut altérer la réaction de conversion précitée. Par exemple, lorsque la Monétite a été introduite dans une solution de fluorure, la réaction d'hydrolyse s'est produite rapidement [60]. L'hydrolyse à faible concentration en F⁻ entraîne la formation de cristaux discrets de fluorapatite (Ca₅F(PO₄)₃) sur les surfaces des cristallites de Monétite. A mesure que la concentration en F⁻ augmentait au-dessus de 75 mM, les phases résultantes étaient constituées de DCPA et de fluoroapatite avec du fluorure de calcium (CaF₂).

La valeur minimale du pH atteinte par hydrolyse de la Monétite en présence de F⁻ était d'environ de 2.4, soit inférieure au pH de transition de la Monétite en HA. Par ailleurs, la fluoroapatite et le CaF₂ sont moins solubles que l'HA et plus stables dans les conditions acides. Ces facteurs ont compliqué la cinétique de l'hydrolyse de la Monétite.

I.1.2.4. Spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF a permis l'identification des différents groupements présents dans la Monétite (Figure I-10).

En général, le spectre infrarouge est dominé par les modes internes du tétraèdre PO₄³⁻. Les bandes situées à 996, 1081 et 1131 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'élongation P-O, alors que les bandes à 891 cm⁻¹ et 578-532 cm⁻¹ sont dues respectivement aux vibrations d'élongation P-O(H) et les vibrations de déformation O-P-O [13, 30]. La bande située à environ 1300-

1400 cm^{-1} est attribuée à la déformation dans le plan des liaisons P-O-H, tandis que les bandes à 3190, 2849 et 2360 cm^{-1} sont attribuées au mode d'élongation de trois types de liaison hydrogènes dans la structure cristalline de CaHPO_4 [13, 30].

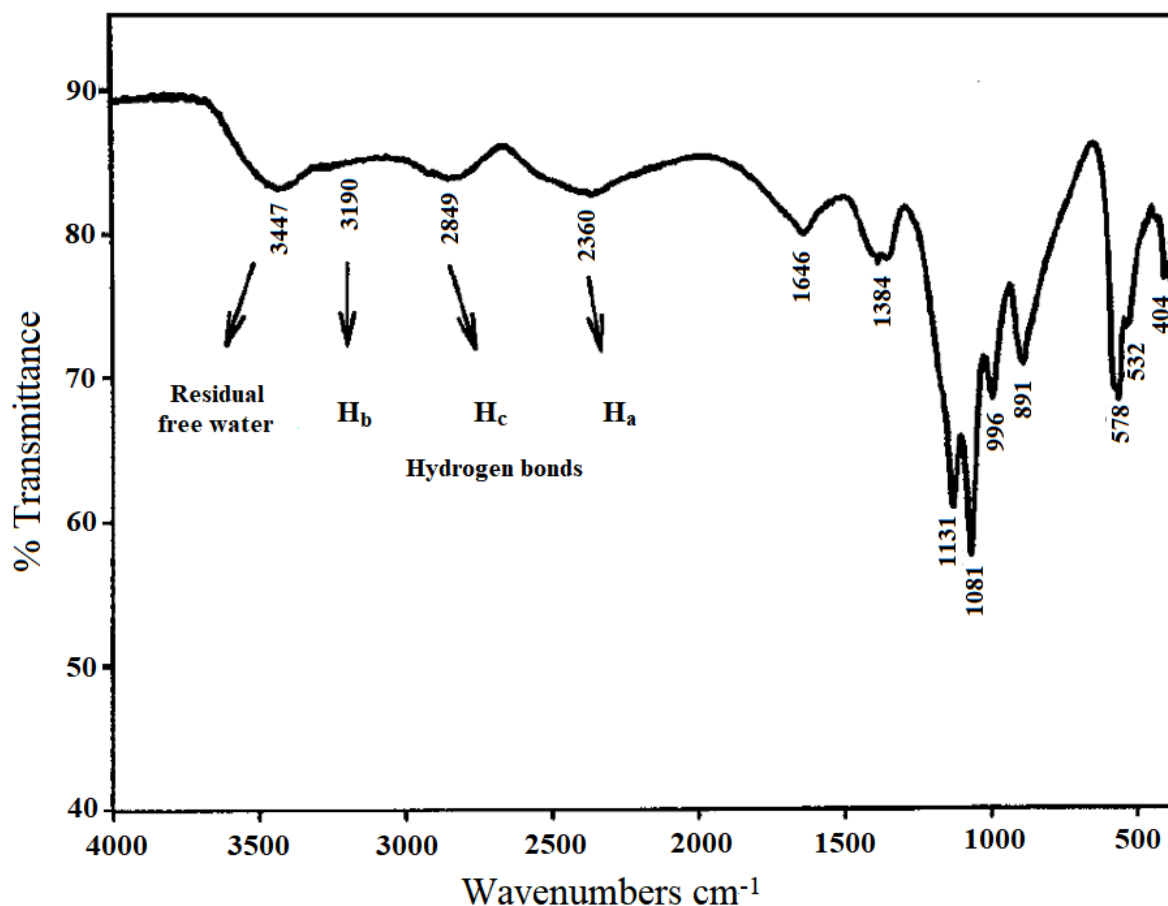
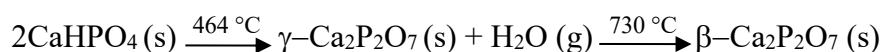


Figure I- 10 : Spectre IRTF de la Monétite [13]

I.1.2.5. La décomposition thermique du DCPA

La décomposition thermique du DCPA a été documentée dans la littérature [50, 69]. Une étude RMN-MAS ^{31}P a montré que les anions PO_4^{3-} dans la structure du DCPA ont été progressivement transformés en $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ lorsque la température a passée de 100 $^{\circ}\text{C}$ à 450 $^{\circ}\text{C}$ [50]. Récemment, une étude thermogravimétrique a révélé la présence d'une région endothermique à environ 464 $^{\circ}\text{C}$ (Figure I-11), en accord avec l'occurrence d'un processus de déshydratation-condensation. La réaction de déshydratation produit du $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, qui se transforme en $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ à 730 $^{\circ}\text{C}$ (pic exothermique), selon la réaction ci-dessous [69]:



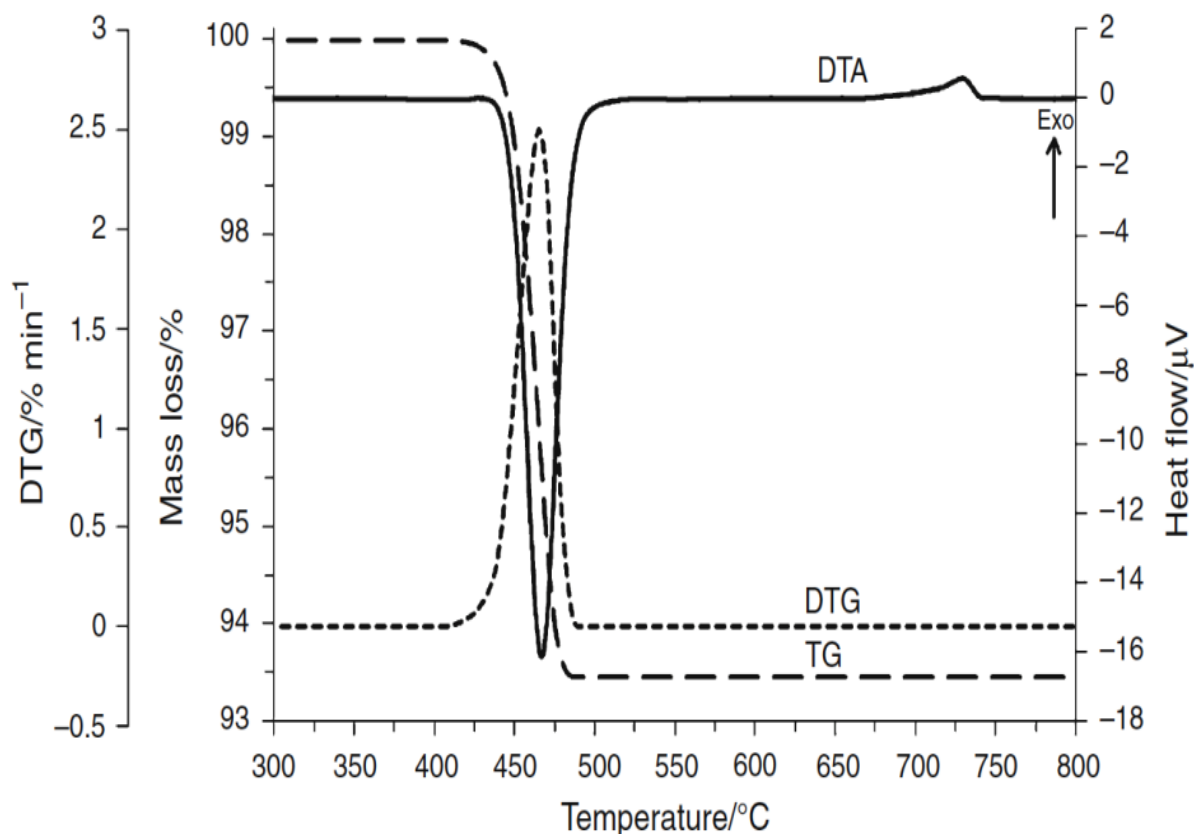
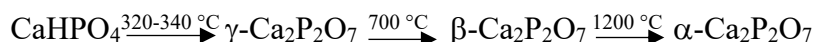


Figure I- 11 : Profils thermiques du DCPA [69]

I.1.3. Les pyrophosphates de calcium anhydres ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CPP)

Les pyrophosphates de calcium, également appelés CPP répondent à la formule chimique $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et ont un rapport atomique Ca/P=1. Ces matériaux se distinguent par l'entité pyrophosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) qui est caractérisée par la présence d'une liaison P-O-P, résultant de la condensation de deux entités orthophosphates (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} ou H_2PO_4^-). La présence de cette liaison peut être identifiée notamment par analyse en spectroscopie IRTF et représente une empreinte digitale des espèces pyrophosphates. En plus des variétés hydratées naturellement présents, on distingue les variétés anhydres (α , β et γ), ayant une importance en particulier dans le domaine des biomatériaux [70]. Notre intérêt se portera sur ces phases anhydres qui proviennent de la condensation d'orthophosphates, en particulier le DCPA. Les 3 formes allotropiques α , β et γ de CPP en fonction de la température sont [69, 71]:



I.1.3.1. Caractérisation structurale

Les diagrammes DRX des trois variétés allotropiques de pyrophosphates de calcium sont représentés dans la Figure I-12. La forme γ est orthorhombique, la forme β est quadratique

(groupe d'espace $P4_1$) [72] et la forme α est monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) [73]. Les paramètres cristallins du β et α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sont reportées dans le tableau I-5.

Tableau I- 5 : Paramètres cristallins des matériaux CPP [72, 73]

Variété	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	6.684	6.684	24.144	90
α - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	12.660	8.542	5.315	90.3

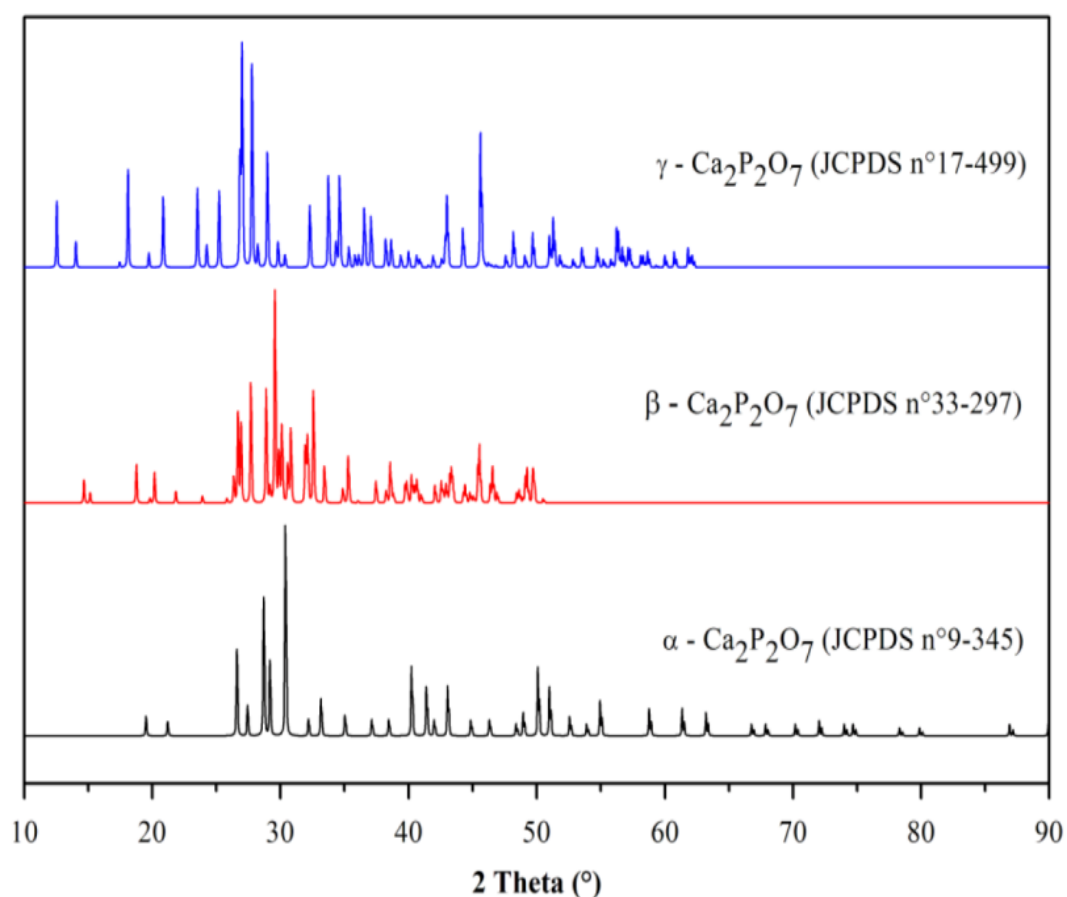


Figure I- 12 : Diagrammes DRX de α , β et γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [74]

I.1.3.2. Spectroscopie IRTF

La spectroscopie IRTF permet une identification claire et rapide des phases de phosphate de calcium, notamment les pyrophosphates de calcium. Le spectre IR peut être divisé en trois régions. Les bandes entre 400 et 630 cm^{-1} sont dus aux vibrations de déformation des PO_4 . Les deux modes entre 630 et 980 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation du pont P-O-P, et les modes entre 980 et 1270 cm^{-1} sont attribués aux vibrations d'élongation des PO_4 [75]. La Figure I-13 présente les spectres IRTF des matériaux CPP anhydres.

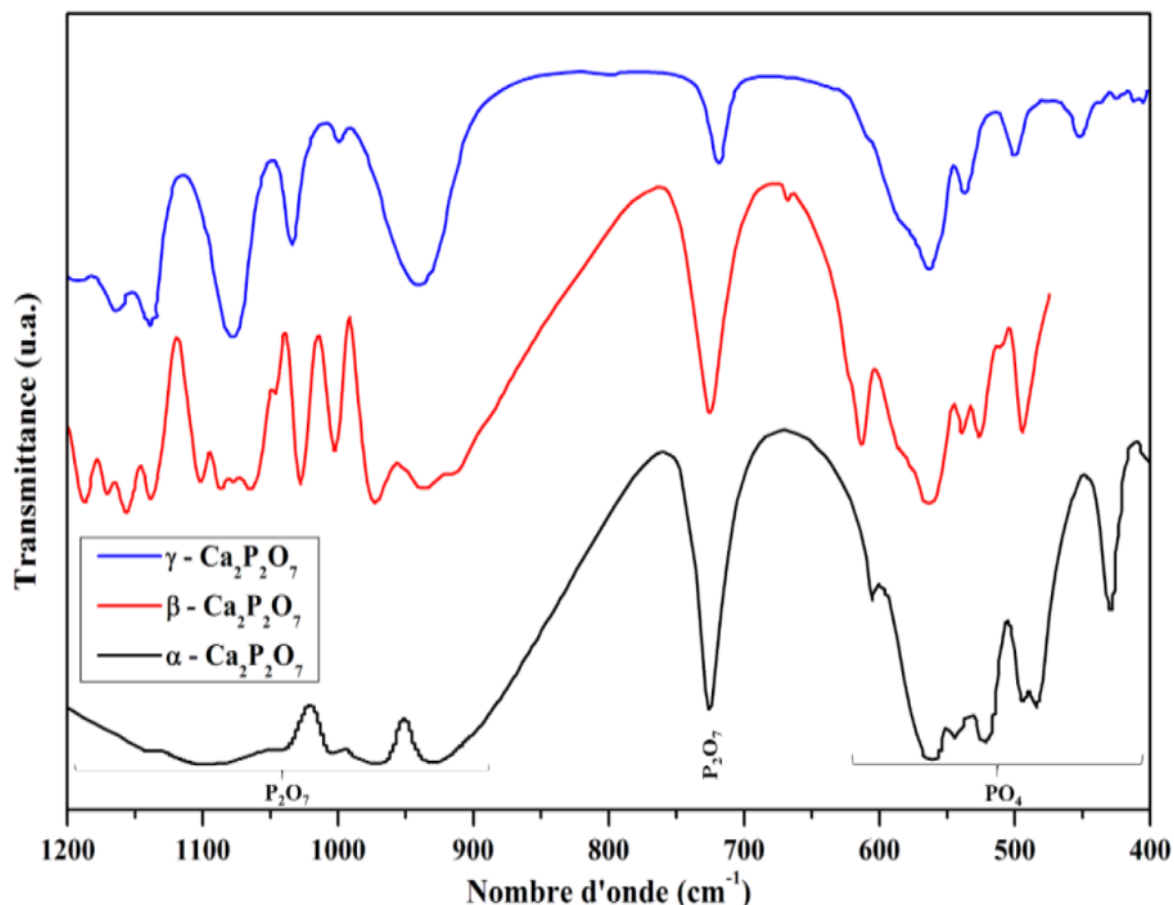


Figure I- 13 : Spectres IRTF des trois variétés de CPP anhydre [74]

I.2. Les phases du système $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Les phases du système $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sont les minéraux sulfatés les plus abondants dans la nature [76]. Les plus communément connues sont: le sulfate de calcium dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Gypse), le sulfate de calcium hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, Bassanite) et le sulfate de calcium anhydre (CaSO_4 , Anhydrite). La Bassanite présente deux formes allotropiques α et β et l'Anhydrite existe sous trois variétés cristallines appelées l'Anhydrite III (Anhydrite soluble, $\gamma\text{-CaSO}_4$), Anhydrite II (Anhydrite insoluble, $\beta\text{-CaSO}_4$) et une variété haute température (Anhydrite I, $\alpha\text{-CaSO}_4$).

La teneur en eau de cristallisation définit la composition et la structure chimique des hydrates. La Figure I-14 illustre un schéma des réactions thermiques susceptibles de se produire dans le système $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, ainsi que les conditions qui conduisent aux différentes formes [77]. En plus de la teneur en eau, il existe d'autres différences des propriétés structurales et/ou morphologiques entre les phases de la famille $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [77, 78].

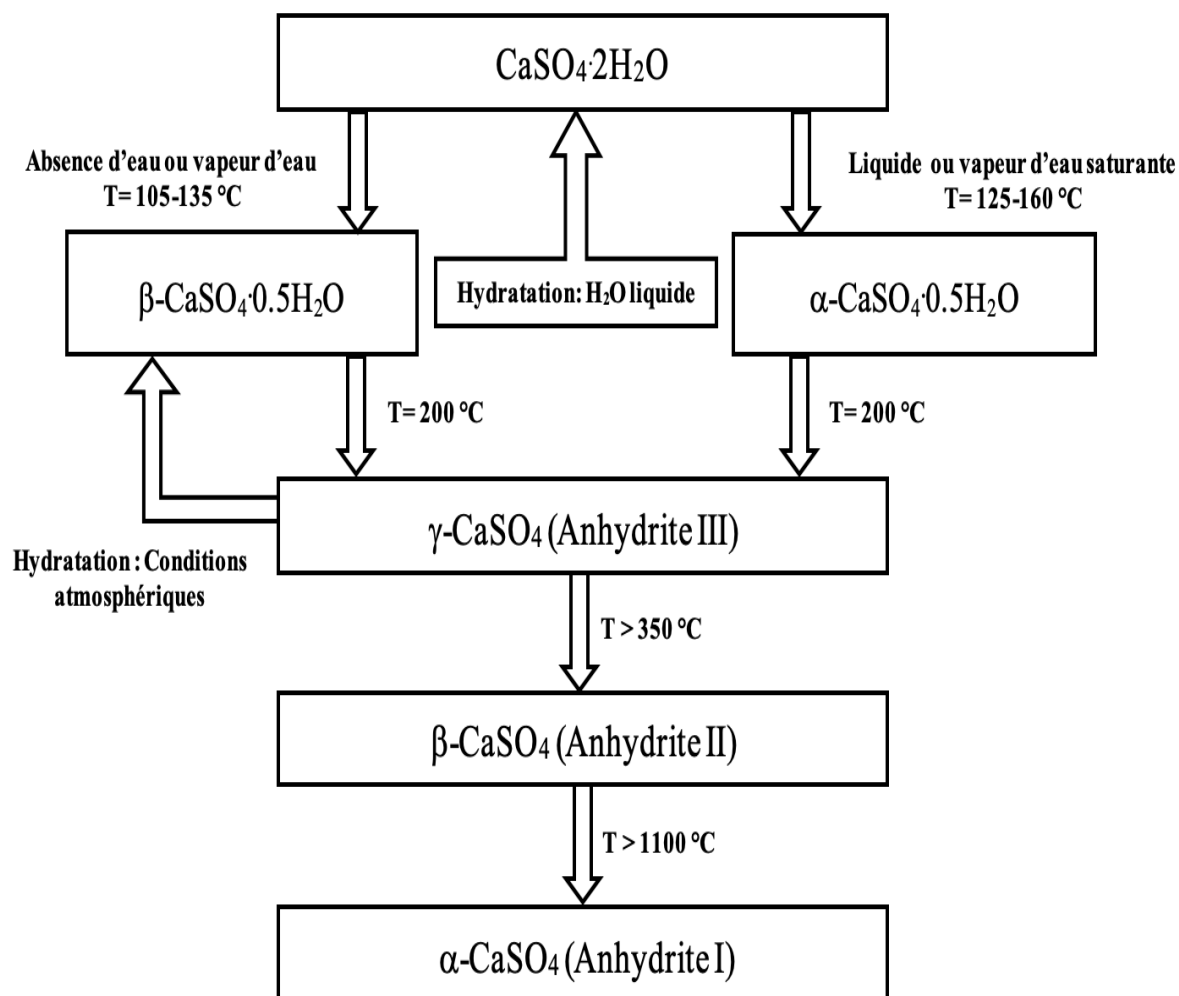


Figure I- 14 : Réactions idéales d'hydratation et de déshydratation produisant différentes formes de $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.0-2.0$) [77]

L'étude structurale des phases du système $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été largement étudiée et rapportée dans la littérature [76, 78-80]. Cependant, un débat subsiste encore sur la composition et la structure des phases intermédiaires, notamment, l'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) et l'Anhydrite III ($\gamma\text{-CaSO}_4$) [79].

De manière générale, il est admis que :

- (1) Le Gypse se décompose thermiquement en hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) puis en Anhydrite III ($\gamma\text{-CaSO}_4$) et enfin en Anhydrite II ($\beta\text{-CaSO}_4$).
- (2) Il existe des subhydrates, $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec $0 < n < 1$ entre la phase dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'Anhydrite III ($\gamma\text{-CaSO}_4$). La valeur de n dépend de la température et la pression de vapeur d'eau régnant au-dessus de l'échantillon. Dans des conditions normales de température et d'hygrométrie, la valeur de n est 0.5.

- (3) Il existe certaines similitudes entre les structures cristallines de l'Anhydrite III (γ -CaSO₄) et le subhydrate (hémihydrate). En d'autres termes, ils sont structurellement liés. La transition mutuelle entre ces deux phases peut facilement avoir lieu. L'hydratation de l'Anhydrite III en subhydrate (hémihydrate) se produit très rapidement par une réaction "quasi-zéolithique" en présence de vapeur d'eau seule, et qui généralement, n'implique pas de recristallisation. Il est possible de formuler un modèle qualitatif de subhydrate basé sur l'affinement de la structure Anhydrite III (γ -CaSO₄).
- (4) Il y a certaines incertitudes quant à la structure de l'Anhydrite III (γ -CaSO₄) et le subhydrate correspondant.

I.2.1. Structure des phases de sulfate de calcium

La structure cristalline du Gypse (CaSO₄·2H₂O) a été trouvée isotype à celle du phosphate type Brushite (CaHPO₄·2H₂O) [81]. Elle cristallise dans le système monoclinique, de groupe spatial non-centrosymétrique *I2/a* au lieu de *Ia*, pour la structure Brushite. La relation entre les deux structures cristallines se reflète par la présence, ou l'absence, d'un axe de rotation d'ordre 2 le long de [010], pour le Gypse et d'un centre de symétrie, pour la Brushite. Cette différence vient de la configuration différente des molécules d'eau et la protonation d'un atome d'oxygène du tétraèdre [PO₄] dans la structure de Brushite [81]. Les paramètres de la maille élémentaire du Gypse sont les suivants [82]:

$$a = 5.6 \text{ \AA}; b = 15.2 \text{ \AA}; c = 6.5 \text{ \AA}; \beta = 118^\circ$$

L'Anhydrite II (β -CaSO₄) cristallise dans le système orthorhombique avec des paramètres de maille: $a = 6.99 \text{ \AA}; b = 7.00 \text{ \AA}; c = 6.24 \text{ \AA}$, et de groupe spatial *Amma* [83]. En revanche, il existe de nombreuses controverses concernant les systèmes cristallins des subhydrates et l'Anhydrite III. Des symétries cristallines, orthorhombique [84-86], monoclinique [79, 87, 88], et hexagonale [85, 89, 90] ont été proposées. Ces controverses sont liées aux diverses méthodes et conditions de préparation qui conduisent à des subhydrates de teneur différente en H₂O [91].

En termes d'arrangement structural, il existe un accord général sur le fait que les cristaux de sulfate de calcium sont constitués de longues chaînes, alternant des ions calcium et des tétraèdres en ions sulfate. Dans le Gypse, ils sont disposés en doubles couches interconnectées par les liaisons hydrogènes des molécules d'eau [78]. Le Gypse, qui forme des cristaux prismatiques monocliniques, se clive principalement le long de ces couches. La conversion du dihydrate en hémihydrate (Bassanite) s'accompagne par un changement structural clair.

Ce changement se traduit par l'arrangement de six chaînes CaSO_4 autour de canaux (d'environ 0,4 nm de largeur) hébergeant les molécules d'eau [78, 92]. Un léger réarrangement des chaînes CaSO_4 conduit à l'Anhydrite III [78, 92], qui se caractérise principalement par des canaux vides dus à la réaction de déshydratation. Cette structure est instable à température ambiante et s'hydrate facilement au contact de l'air en $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (la valeur de n dépend de l'humidité relative de l'environnement) [91].

Enfin, l'Anhydrite II est constituée de chaînes CaSO_4 régulièrement disposées dans un réseau cristallin orthorhombique (*Amma*) [78, 92]. La Figure I-15 présente une vue 3D des structures de sulfate de calcium le long de l'axe c .

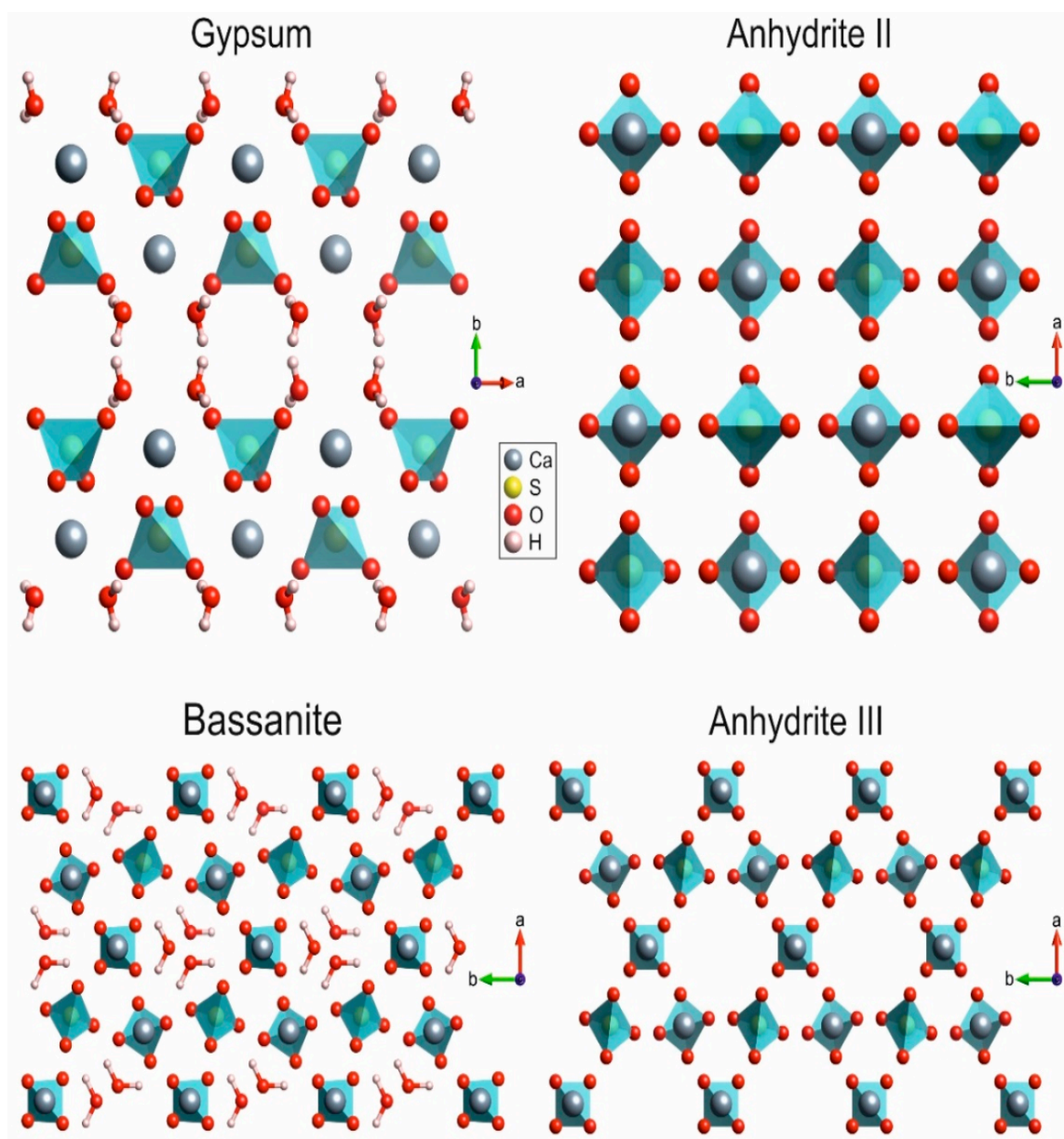


Figure I- 15 : Vue 3D de la structure des phases des sulfates de calcium [92]

I.2.2. Controverse sur la structure des subhydrates

Dans le tableau I-6, la plupart des structures rapportées pour les subhydrates, $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 1$), sont répertoriées. Diverses valeurs de n ont été proposées, telles que 0.15 [89], 0.17 [93], 0.48 [85], 0.5 [94-96], 0.52 [85], 0.6 [86, 97-99], 0.62 [100], 0.67 [100-102], 0.74 [103] et 0.8 [104, 105]. Les contributions majeures à la cristallographie de ces phases ont été faites par Gallitelli [88], Florke [84] et Gay [87]. Gallitelli (1933) a été le premier à proposer un modèle structural pour l'hémihydrate en utilisant la diffraction des rayons X sur monocristal. En se basant sur la méthode de Weissenberg, il a trouvé que la structure était caractérisée par des canaux pseudo-trigonaux qui abritent les molécules d'eau. Il a également signalé que la structure n'était que légèrement déformée par rapport à la symétrie trigonale et l'a approximée au groupe spatial $P3_121$ (tableau I-6). Florke (1952) a développé les travaux de Gallitelli et a suggéré à partir des données optiques que l'hémihydrate a deux polymorphes en fonction de la température de cristallisation: hexagonal au-dessus de 318 K et orthorhombique au-dessous de 318 K (tableau I-6). En se basant sur des techniques optiques et la DRX à haute température, Gay (1965) a proposé une structure monoclinique centrée. Il a également remarqué que les structures de l'Anhydrite III (soluble Anhydrite) et de l'hémihydrate étaient étroitement liées. Bushuev et coll. ont présenté des arguments différents. Dans leurs travaux antérieurs [90], ils ont attribué des groupes d'espace hexagonaux $P6_122$ légèrement différents pour les modifications α et β de l'hémihydrate, pour lesquels ils ont utilisé la formule de $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Leurs échantillons ont été préparés en faisant bouillir du Gypse dans une solution de NaCl à 15 % ou à partir de solutions d'acide nitrique à 50-60 °C. Plus tard, Bushuev et coll. [101, 102] ont révisé leurs modèles sur la base de leurs expériences de DRX à haute température et ont conclu que les formes α et β correspondaient à $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ monoclinique ou $\text{CaSO}_4 \cdot n_j\text{H}_2\text{O}$ ($0.5 < n_j < \sim 0.67$) et hexagonal $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < \sim 0.5$) respectivement. L'échantillon de forme α (correspondant à $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$) a été préparé en déshydratant lentement le Gypse dans un autoclave avec un rapport solide/eau de 1/10 et une plage de température de 107 à 200 °C pendant 24 heures. De plus, selon Bushuev et coll. [102], $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ était la composition limitante en raison de "l'encombrement stérique". Cependant, Lager et coll. [95] en utilisant les données de diffraction neutronique et les considérations stériques ont rejeté tous les subhydrates autres que $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$. Ils ont trouvé "qu'il est difficile d'imaginer" la structure trigonale $\text{CaSO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ proposée par Abriel [104].

Tableau I- 6 : Les structures proposés pour les subhydrates $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 1$)

Auteurs	Système	Groupe d'espace	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β/γ	Z	Notes
Gallitelli [88]	Monoclinique Pseudo-trigonale	C121 P3 ₁ 21	11.94 6.83	6.83	12.70 12.70	$\beta=90.60$	12	approximation de la maille C2
Caspari [94]	Trigonale		6.82		6.24			aucune différence entre l'hémihydrate et l'anhydrite soluble
Flörke [84]	Trigonale Orthorhombique	P3 ₂ 21 C222	6.86 6.80	11.5	12.7 12.7	$a=\beta=90$ $\gamma=120$	6	T>318 K (45 °C) T<318 K (45 °C)
Gay [87]	Monoclinique		6.85	11.88	12.60	$\gamma \approx 90$		
Davis [93]			6.46	6.815	7.148		4	n=1/6, stable en pression (<500 bar)
Gardet [89]	Hexagonale		6.97		6.27		3	n=0.15
Bushuev [90]	Hexagonale Hexagonale	P6 ₁ 21 P6 ₁ 22	6.97 13.96		12.76 12.75		6 24	n=0.5 α - modification n=0.5 β - modification
Frik [85]	Orthorhombique Hexagonale		12.06 13.86	6.933	12.67 12.71			n=0.48, humidité relative < 5%, n=0.52, humidité relative ~ 40 %
Bushuev [101, 102]	Hexagonale Monoclinique	P3 ₁ 21 I2	6.97 12.02	12.67	12.61 6.92	$\gamma=90.21$	6 12	n=0.5 n=0.67 (hydrothermale $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$)
Abriel [104]	Trigonale	P3 ₁ 21	6.96		6.410		3	n=0.8
Lager [95]	Monoclinique	I2	12.06	12.66	6.930	$\gamma \approx 90$		n=0.5 déshydratation de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$
Kuzel [100]	Monoclinique Trigonale	I2	12.06 13.86	6.931	12.69 12.73	$\beta=90.18$		n=0.5 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P=0.35, T=295 \text{ K}$ n=2/3 $P_{\text{H}_2\text{O}}/P=0.76$
Abriel [103]								n = 0.74, haute pression locale de H_2O
Bezou [86]	Monoclinique Orthorhombique	I121 I222	12.67 12.37	6.92 6.30	12.03 12.00	$\beta=90.26$		n=0.5 n=0.6
Bezou [98]	Monoclinique Monoclinique	I2 C2	12.01 11.99	6.93 6.92	12.67 6.37	$\beta=90.23$ $\beta=90.00$		n=0.5 n=0.6
Abriel [105]	Trigonale	P3 ₁ 21	6.93		6.34		3	n=0.5
Bezou [99]	Monoclinique Monoclinique	I2 I2	12.03 11.98	6.92 6.92	12.67 12.75	$\beta=90.27$ $\beta=90$	12 12	n=0.5 n=0.6
Ostrowski [96]	Trigonale		6.83		12.71	$\gamma=\beta=90$ $\gamma=120$	6	n = 0.5 préparé en présence d'acide succinique
Badens [106]	Monoclinique		12.01	6.93	12.67	$\beta=90.23$	12	n = 0.5 pression de vapeur d'eau 900Pa

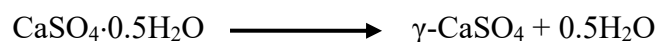
L'écartement des subhydrates supplémentaires a également été confirmé par les résultats de la résonance magnétique du proton (RMN ^1H) de Goto [107] et Saito [108] et, par l'étude spectroscopie IR in situ combinée à la thermogravimétrie entrepris par Putnis et coll. [109]. Il convient de noter que la plupart de leurs expériences ont été menées dans des conditions de pression de vapeur d'eau négligeable. Il est probable qu'il existe d'autres subhydrates dans des conditions de pression de vapeur d'eau élevées, comme l'ont démontré plusieurs chercheurs. Frik et Kuzel [85] ont suggéré que la structure de l'hémihydrate dépendait de la pression de vapeur d'eau. Ils ont identifié deux formes d'hémihydrate: une phase orthorhombique stable dans des conditions de faible humidité ($\text{HR} < 5\%$) et une phase hexagonale (HR environ 40%). Bushuev et Borisov [101] ont conclu que l'existence des deux formes était liée à la quantité d'eau dans les canaux. Leur phase à teneur plus élevée en eau ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$) a été préparée dans l'autoclave avec une pression "n'excédant pas 50-70 kPa". Les échantillons de Kuzel et Hauner [100] ont été préparés à diverses pressions partielles de H_2O : pour $P_{\text{H}_2\text{O}}/P = 0.35$ et $T = 22\text{ }^\circ\text{C}$, un hydrate monoclinique de composition "idéalisée" $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ était en équilibre avec l'environnement; lorsque la pression partielle de H_2O a été élevée à $P_{\text{H}_2\text{O}}/P = 0.76$, un hydrate trigonale plus riche en H_2O ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$) se forme. En se basant sur les données de diffraction des neutrons, Abriel et coll. ont proposé des subhydrates fortement chargés sous des pressions de vapeur d'eau élevées, notamment les phases $\text{CaSO}_4 \cdot 0.74\text{H}_2\text{O}$ [103] et $\text{CaSO}_4 \cdot 0.80\text{H}_2\text{O}$ [104].

À partir de cette synthèse bibliographique, on peut déduire que la stabilité des phases de subhydrates dépend de la température et de la pression de vapeur d'eau à laquelle les échantillons sont effectivement exposés [110, 111].

En mettant de côté toute la controverse ci-dessus, on peut déduire que:

- Les subhydrates probables ont des structures avec des canaux où les molécules d'eau peuvent être localisées. Selon Abriel et coll. [103], dans le subhydrate, la structure tunnel de l'Anhydrite III ($\gamma\text{-CaSO}_4$) est remplie de molécules d'eau.
- Le subhydrate avec $n=1$, c'est-à-dire un monohydrate avec un tunnel complètement rempli, n'est pas observé en raison de "l'encombrement stérique".
- L'hémihydrate (avec $n=0.5$) est la phase la plus stable parmi les subhydrates intermédiaires. Plusieurs études thermiques du Gypse synthétique et naturel sont cohérentes avec la séquence de la déshydratation suivante [95, 103]:





- La stabilité relative de l'hémihydrate est attribuée à une faible liaison H de H₂O au groupe SO₄. Les molécules d'eau invitées occupent la moitié de toutes les positions des tunnels, chacune d'elles faiblement reliée à la structure par des liaisons de type O₃SO-HOH-OSO₃
- Des subhydrates fortement chargés autres que la structure CaSO₄·0.5H₂O pourraient exister sous des pressions de vapeur H₂O élevées ou dans des "solutions de déshydratation" telles que des solutions d'acide nitrique et de chlorure de sodium.

I.2.3. Distinction entre la forme α et β-hemihydrates

Il y a deux types d'hémihydrates connus sous les noms α et β. Les deux formes diffèrent par leurs comportements thermiques [112], la méthode de préparation [113, 114], et non du point de vue cristallographique [115].

I.2.3.1. Méthode de préparation

La forme α-hémihydrate est préparé à partir de Gypse dans des conditions de vapeur saturée, à une pression d'environ 1.4 Bar et une température de 130 °C, dans un autoclave. Cette forme est également préparée par un processus hydrothermal dans l'acide nitrique concentré [85] ou dans une solution saline, telle que le chlorure de sodium ou même des solutions binaires telles que CaCl₂-H₂SO₄ et Ca(NO₃)₂-H₂SO₄ [113].

D'autre part, le β-hémihydrate est généralement préparé en chauffant du Gypse dans des conditions atmosphériques ou sous vide (c'est-à-dire en l'absence d'eau ou de vapeur d'eau) à une température d'environ 100 °C (plus ou moins 90 °C rapporté par Khalil et Gad [114]).

I.2.3.2. Analyse thermique différentielle ATD

Les courbes ATD (Figure I-16) présentent une différence significative entre les formes α et β. La forme α a un pic exothermique (pic C de la courbe c: correspond à la transition Anhydrite III-Anhydrite II) marqué juste après un pic endothermique correspondant à la conversion de l'hémihydrate en Anhydrite III. Par contre, le thermogramme de la forme β ressemble à celui du Gypse, avec un pic exothermique (pic C de la courbe b) de transformation de l'Anhydrite III en Anhydrite II autour de 350 °C.

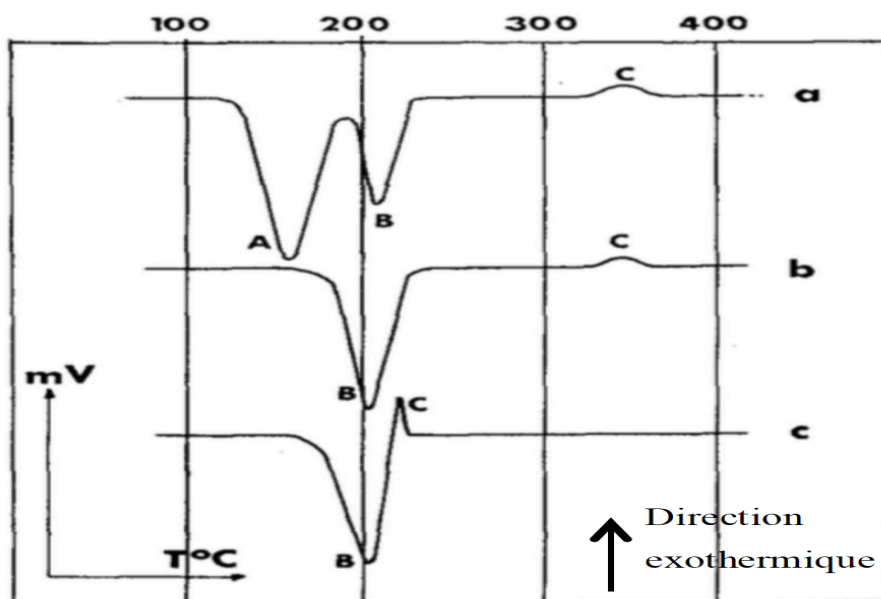


Figure I- 16 : Courbes ATD de la décomposition thermique du gypse (a) β -hemihydrate (b) α -hemihydrate (c) [112]

I.2.3.3. Diagramme de diffraction RX

La résolution des pics de diffraction est une mesure de la perfection du cristal ou du degré d'ordre d'empilement dans le réseau cristallin. Odler et coll. [115] ont signalé qu'il n'y a pas de différences significatives sur les résultats d'analyse DRX des deux formes hemihydrates α et β , cependant R. T. Morris [116] a trouvé une petite différence cristallographique sur le plan (212) (Figure I-17). Ces différences proviennent d'imperfections dans l'arrangement des ions dans la structure.

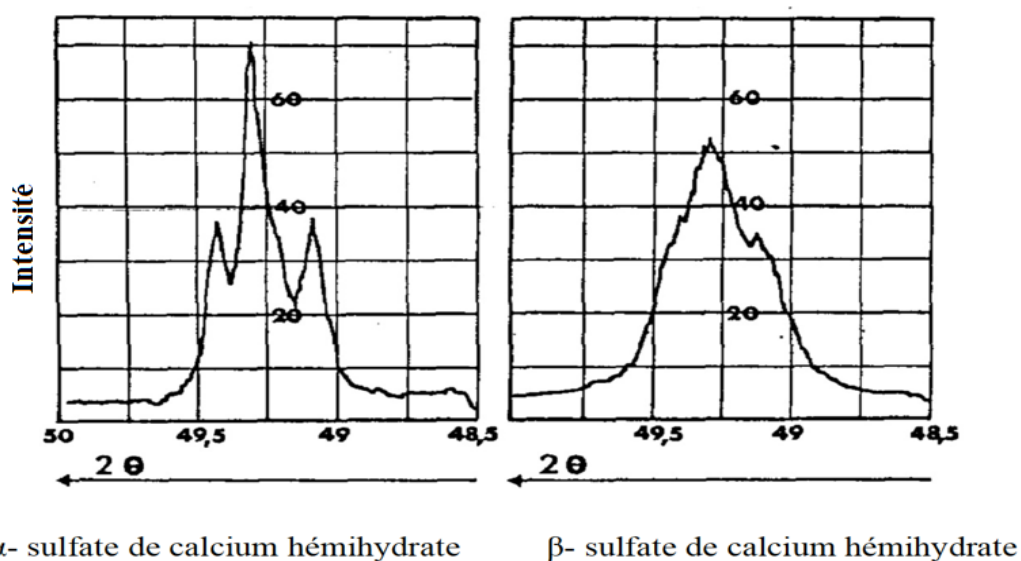


Figure I- 17 : Diagramme de DRX (plan 212) des formes hemihydrates α et β [142]

I.2.4. Analyse structurale, morphologique et thermique des phases $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

I.2.4.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure I-18 montre les diffractogrammes des sulfates de calcium. Ils se distinguent facilement; les pics principaux du Gypse sont aux positions 11.6° , 20.7° , 23.4° et 29.1° 2θ , ceux de sulfate de calcium hémihydrate à 14.7° , 25.7° , 29.7° et 31.9° 2θ . L'Anhydrite II est caractérisé par 2 pics principaux à 25.4° et 31.4° 2θ . Ces deux pics sont très proches de deux pics caractéristiques du sulfate de calcium hémihydrate (α ou β).

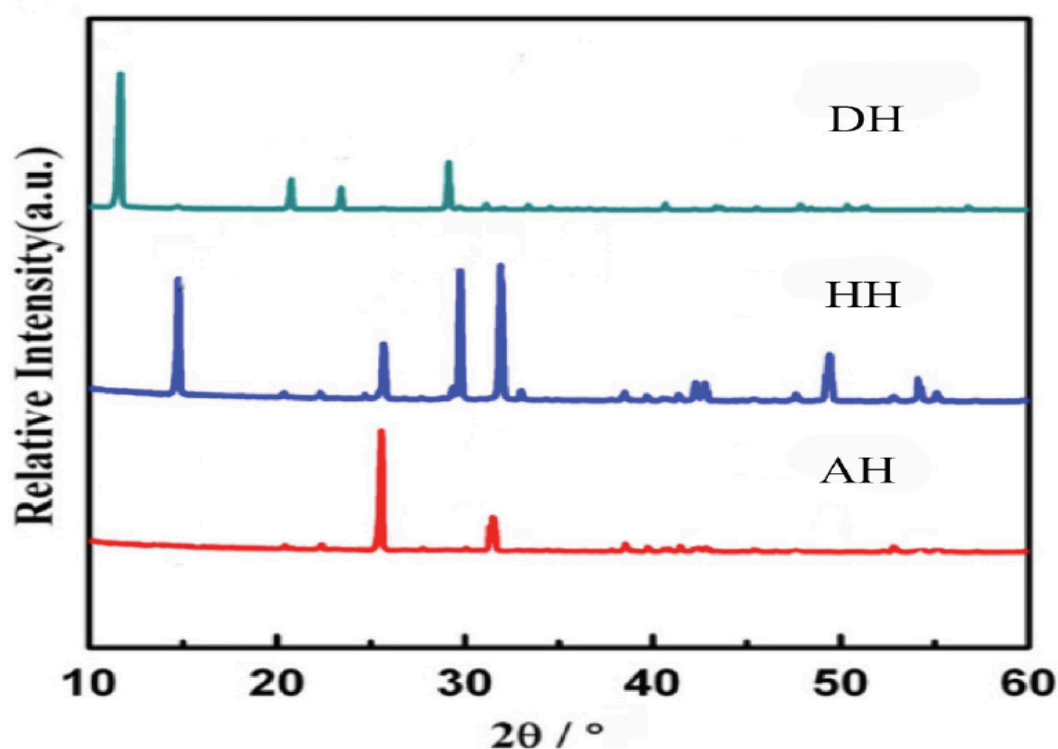


Figure I- 18 : Diagrammes DRX de sulfate de calcium dihydraté, hémihydrate et anhydrite II [117]

I.2.4.2. Spectroscopie IRTF

Dans les spectres IRTF de sulfate de calcium dihydraté, hémihydrate et Anhydrite II (Figure I-19), les bandes les plus intenses se situent à 1120 , 1195 et 1190 cm^{-1} respectivement, décalés vers les hautes fréquences suite à la diminution du degré d'hydratation [118, 119]. Ce sont les modes d'élongation symétrique des tétraèdres SO_4 . Les trois phases présentent respectivement un doublet à (667 , 595 cm^{-1}), un doublet à (659 , 594 cm^{-1}) et un triplet à (672 , 610 , 591 cm^{-1}) correspondant aux vibrations de déformation antisymétrique des groupements SO_4 . La présence d'eau dans le Gypse et la Bassanite peut être détectée et caractérisée par des bandes dans la

région spectrale proche de 3500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} . Les bandes à 3395 cm^{-1} dans le Gypse et 3553 cm^{-1} dans la Bassanite sont les vibrations d'élongation symétrique de l'eau, et les bandes à 3489 cm^{-1} dans le Gypse et 3605 cm^{-1} dans la Bassanite sont les vibrations d'élongation antisymétrique des molécules d'eau. Il y a deux bandes IR pour les vibrations de déformation O-H ($1682, 1619\text{ cm}^{-1}$) dans le spectre du Gypse, une seule bande (1617 cm^{-1}) dans la Bassanite et aucune bande IR dans l'anhydrite II. La présence de deux bandes dans le Gypse indique qu'il existe deux types d'eau cristallographiquement distincts. Un type d'eau est lié aux ions sulfate par liaison hydrogène et sa bande correspondante présente une fréquence plus basse et une intensité élevée. L'autre type de molécules d'eau est directement lié aux ions calcium [118].

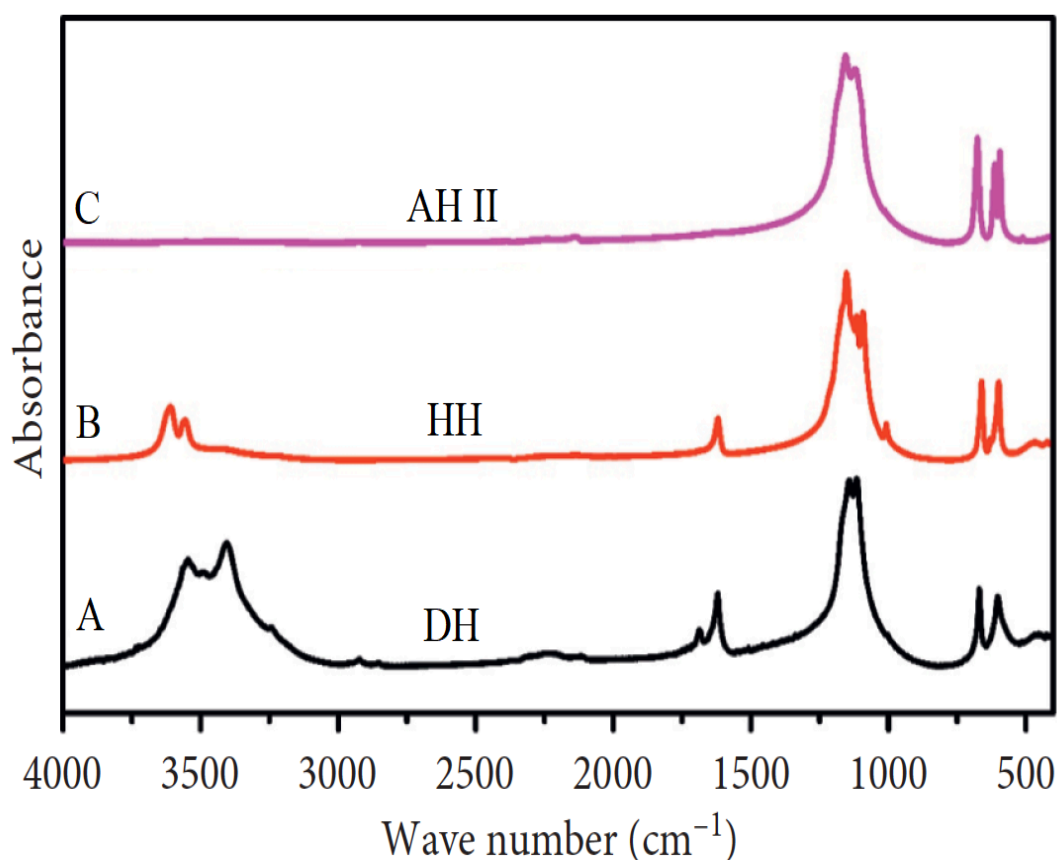


Figure I- 19 : Spectres IRTF de sulfate de calcium dihydraté (A) hemihydrate (B) Anhydrite II (C) [119]

I.2.4.3. Microscope électronique à balayage (MEB)

Les images MEB des trois phases de sulfate de calcium sont présentées dans la Figure I-20. Ils montrent des morphologies distinctes: la forme de plaquette pour la phase dihydraté, la forme aciculaire pour l'hemihydrate et la forme de fibre pour l'Anhydrite II [120]. Ces morphologies de phases varient en fonction des conditions de préparation [121].

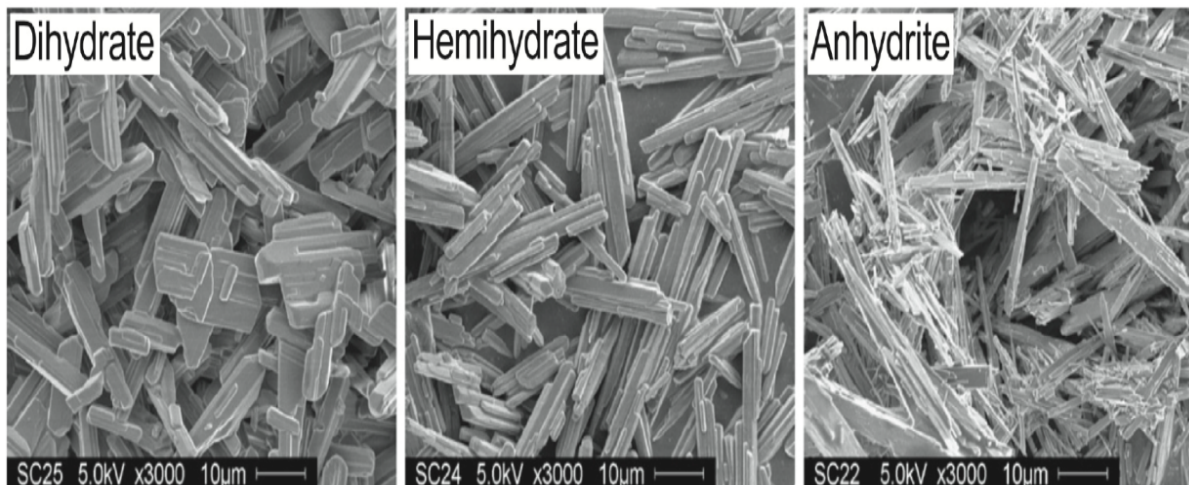


Figure I- 20 : Images MEB des phases de sulfate de calcium dihydraté, hemihydrate et anhydrite II [120]

I.2.4.4. Analyse thermique

L'analyse thermique permet de distinguer les trois sulfates de calcium grâce à la perte des molécules d'eau. La Figure I-21 présente les courbes DSC de la phase dihydraté, de l' α -hemihydrate et de l'Anhydrite II. Le profil thermique de la phase dihydraté (DH) présente 2 pics endothermiques à 154.5 et 177.2 °C, suivis d'un petit pic exothermique à environ 370 °C. Les 2 pics endothermiques sont dus à la perte successive de 3/4 puis 1/4 de molécules d'eau. Le sulfate de calcium hemihydrate présente un pic exothermique à 174 °C, précédé d'un pic endothermique à 165.6 °C (α -Hemihydrate, α -HH). L'Anhydrite II (AH) ne présente donc pas de pic lors du chauffage. Le pic endothermique à 80 °C correspond à l'évaporation de l'eau libre [122].

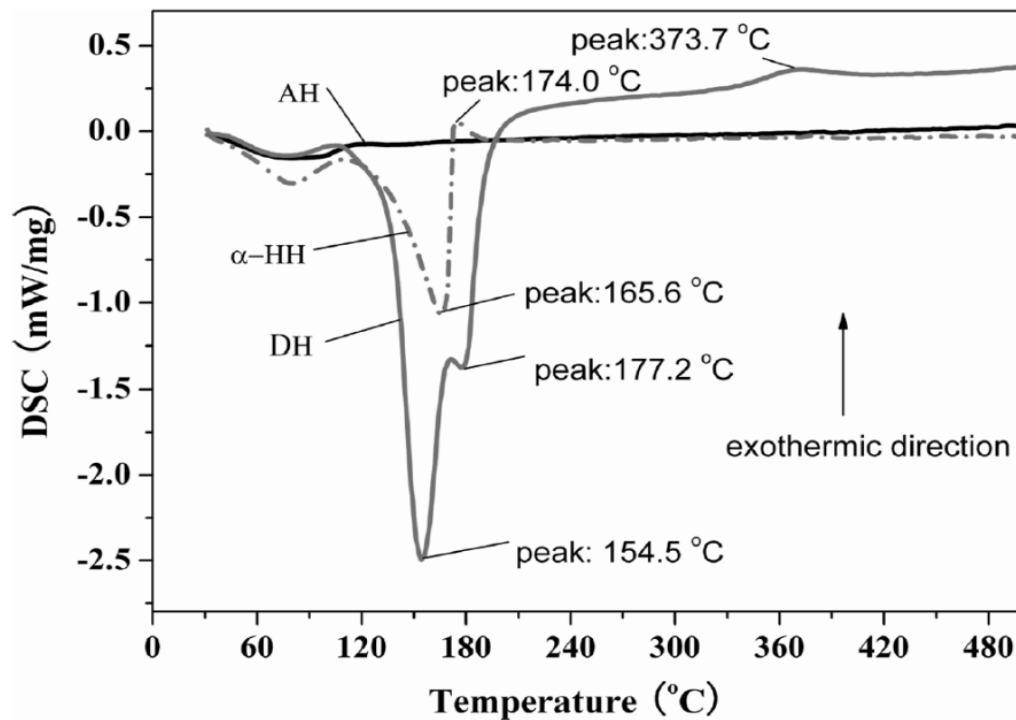


Figure I- 21 : Les courbes DSC obtenues sous atmosphère inerte pour le sulfate de calcium dihydrate (DH), α -hemihydrate (HH) et Anhydre II (AH) [122]

I.3. Quelques applications des phosphates/sulfates de calcium

Les phosphates de calcium (CaP) jouent un rôle important dans plusieurs domaines technologiques [123]. Grâce à leur composition chimique proche de celle du minéral osseux, les phosphates de calcium présentent un intérêt majeur pour les applications de comblement osseux. Cela comprend la réparation des défauts parodontaux, le remplacement des dents et la réparation des défauts osseux importants causés par des tumeurs et autres [1]. Ces biomatériaux sont utilisés sous forme de ciments injectables [10] ou comme revêtements sur des implants en titane pour combiner la bioactivité (capacité à développer une forte liaison interfaciale) du CaP et la résistance du métal [10]. L'importance des phosphates de calcium dans l'industrie tissulaire vient de leurs propriétés. Ils sont biocompatibles, bioactives, biodégradables et ostéoconductrices (capacité à aider à la formation de nouveaux os) [123] et lorsqu'ils sont implantés *in vivo*, ils sont non toxiques et n'induisent aucune réponse antigénique [123]. Les propriétés des biomatériaux CaP sont généralement déterminées par leur composition, leur structure, leur morphologie et leur taille des cristallites [10, 123].

Au cours des dernières années, le CaP a également montré de grandes applications dans le domaine de l'environnement, notamment dans le traitement des eaux usées contaminées par des métaux lourds [3]. L'utilisation du phosphate de calcium comme support adsorbant est due à sa

grande surface spécifique, à sa grande stabilité thermique et chimique, à sa forte capacité d'échange ionique et à sa stabilité aux rayonnements ionisants. Par conséquent, ses caractéristiques résultant de la méthode de préparation ont une influence importante sur son comportement comme échangeur inorganique. Des études récentes [124] ont montré qu'une fois le CaP est en contact avec une solution aqueuse contenant des ions Pb^{2+} , il incorpore ce polluant dans sa structure. En plus de l'échange ionique entre les cations Ca^{2+} et Pb^{2+} qui a été rapporté, d'autres mécanismes ont également été discutés tels que la dissolution-précipitation ou la complexation en surface [124].

Grâce à leur structure très flexible et rigide, les phases CaP peuvent accueillir une large gamme de substitutions ioniques, à savoir des cations monovalents, divalents et même trivalents [125]. Les phases CaP dopées avec des ions étrangers ont récemment attiré l'attention, car l'introduction d'éléments ioniques dans le réseau cristallin est une approche bien discutée pour améliorer et élargir les performances des matériaux [126]. Les matériaux luminescents à base de CaP générés par dopage avec des ions de terres rares ont été étudiés, car ils présentent plusieurs excellentes propriétés telles que la luminescence sous excitation de la lumière visible, une longue durée de vie de fluorescence (jusqu'à plusieurs millisecondes) et des pics d'émission nets. Différents éléments lanthanides ont été utilisés pour doper le CaP ; ceux-ci incluent le Terbium, Gadolinium, Dysprosium, et Europium [126].

En raison de sa propriété inhabituelle de contenir à la fois des sites acides et basiques dans un réseau cristallin, sa stabilité thermique et sa propriété d'échange d'ions, le CaP peut également être utilisé comme supports de catalyseurs dans de nombreux procédés industriels [4, 127- 129]. Les propriétés des CaP peuvent être ajustées en modifiant la composition du réseau cristallin par de nombreuses substitutions ioniques [4], en particulier la position cationique du Ca^{2+} par (Ba, Mg, Cd, Sr, etc.), ou les sites ioniques PO_4^{3-} par les entités (VO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , CO_3^{2-}) ou OH^- par (CO_3^{2-} , F^-). Ces substitutions ont une influence sur la stabilité thermique, les propriétés texturales et l'activité catalytique du précurseur. En raison de toutes ces propriétés, les matériaux de phosphate de calcium ont été utilisés comme catalyseurs dans diverses réactions; en déshydratation et déshydrogénation des alcools [127], en oxydation des alcanes [128] et dans la réaction de la condensation de Knoevenagel [129] et l'alkylation de Friedel-Craft [4].

Le phosphate de calcium a été aussi utilisée comme phase stationnaire en chromatographie liquide, pour la séparation de diverses molécules telles que : la vitamine D3 et ces composés dérivés [130] tels que les acides nucléiques, les protéines et d'autres composés biologiques [74].

Le CaP est également étudié en archéologie et en paléontologie. L'analyse du CaP provenant de restes humains ou animaux (dents, os), permet une reconstitution des modes d'alimentation de l'époque en question et par là même, de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat [131].

D'autre part, le sulfate de calcium (CaS) est également un matériau polyvalent utilisé dans plusieurs secteurs d'activité grâce à ses propriétés chimiques, physiques et biologiques remarquables [132]. Dans le domaine médical, le sulfate de calcium (CaS) occupe une place unique dans l'univers des matériaux régénératifs. Il a une longue histoire d'utilisation clinique et il est largement reconnu comme un matériau bien toléré pour la régénération osseuse. Il subit une résorption pratiquement complète *in vivo* sans provoquer de réponse inflammatoire significative [132]. Outre sa fonction de substitution osseuse, le CaS a été étudié en tant que transporteur d'agents thérapeutiques, tels que des antibiotiques, et des médicaments à petites molécules [133].

Dans l'industrie du ciment, le sulfate de calcium est ajouté lors du broyage pour retarder la réaction rapide entre le C₃A (3CaO-Al₂O₃) et l'eau et pour réguler les propriétés de prise du ciment. L'ajout d'un matériau sulfaté affecte également la résistance de la pâte de ciment hydraté et évite le rétrécissement [134].

Du fait de son faible coefficient de conductivité thermique λ , qui résulte principalement de sa structure poreuse, le CaS peut s'employer seul ou associé à d'autres matériaux pour améliorer l'isolation thermique des parois. Le sulfate de calcium ne se laisse traverser que par des quantités de chaleur largement inférieures à la plupart des matériaux de construction classiques. L'isolation thermique du CaS peut être améliorée, soit par incorporation de granulats légers qui ont des λ plus faibles, soit par association avec des isolants minéraux ou de synthèse à très faible λ [6]. Cette propriété du CaS jointe à celle concernant son ininflammabilité et son incombustibilité le classe parmi les meilleurs matériaux coupe-feu. L'excellent comportement du CaS au feu résulte de sa capacité à opposer l'action antagoniste au développement du feu. En effet, sous l'action de la chaleur, le CaS hydraté subit une transformation chimique (déshydratation) résultant d'une réaction endothermique. Cette réaction, en même temps qu'elle absorbe de la chaleur, elle libère de l'eau. Dans la protection contre le feu, le CaS intervient : soit directement comme matériau de construction dans des ouvrages dont il est l'unique constituant (cloisons séparatives, cloisons de doublage, plafonds); soit indirectement comme matériau de construction sous la forme d'enduit, d'éléments d'enrobage ou de revêtements préfabriqués

pour assurer ou renforcer la protection d'autres matériaux (béton, terre cuite, et les charpentes métalliques) [135].

Bien que n'occupant pas une place privilégiée à l'égard des lois générales de l'acoustique, notamment en raison de son poids relativement léger, le CaS offre cependant des solutions efficaces aux problèmes de l'insonorisation grâce à sa structure et ses multiples possibilités d'adaptation: utilisé sous forme d'enduit, le CaS apporte la continuité des murs, des cloisons et assure une isolation aux transmissions de bruits aériens et l'élimination des ponts phoniques résultant de la porosité des matériaux, de fissures et d'autres orifices. Les produits préfabriqués en CaS peuvent entrer dans la constitution d'éléments composites qui ; à poids égal ; donnent une isolation phonique supérieure à celle qu'on obtiendrait d'après la loi de masse [136].

Il existe un grand nombre de renforts de type inorganique susceptibles d'être ajoutés à une matrice organique afin d'améliorer ses propriétés. Le sulfate de calcium (CaS) est un matériau typique à haute résistance, à faible coût, non toxique, et respectueux de l'environnement, largement utilisé comme agent de renforcement dans de nombreux domaines, tels que l'industrie papetière, les caoutchoucs et les composites [137, 138]. Le sulfate de calcium est utilisé pour renforcer les matrices de caoutchouc. L'ajout de ce matériau s'est avéré bénéfique pour l'amélioration des propriétés de traction du caoutchouc [137].

Le CaS est notamment utilisé dans l'industrie papetière. Grâce à ses cristaux simples en forme de fibre avec un rapport longueur/diamètre élevé, le CaS peut être utilisé pour remplacer une partie des fibres de bois par un ajout humide dans le papier et le carton sans perte de résistance. En outre, elle peut réduire les coûts d'exploitation associés à la production de papier par économie des ressources forestières [138].

En agroalimentaire, le sulfate de calcium est utilisé comme support d'additifs alimentaires [139] ce qui permet d'incorporer des colorants ou des arômes dans les aliments. Il est par ailleurs employé dans le traitement des farines ainsi que pour la purification des eaux de brasseries grâce à son pouvoir flocculant [140]. Le CaS est également une composante présente dans le domaine animalier en tant que complément alimentaire pour les animaux souffrant de carences en calcium (Ca^{2+}) et en soufre (SO_4^{2-}) [141].

Le sulfate de calcium peut être épandu en agriculture comme engrais pour les cultures. Il est alors une source de calcium et de sulfate pour les plantes. Néanmoins, il est nécessaire qu'il soit d'une pureté minimale de 50 % pour avoir une activité optimale et ne pas apporter trop d'éléments extérieurs dans les sols. Un autre avantage de CaS en agriculture est celui de la

conservation de la teneur azotée dans le sol. Le sulfate de calcium agit sur les bactéries dénitrifiantes en les éliminant et grâce à cela ; les plantes ont accès à plus d'azote contenu dans le sol [142].

Enfin le CaS a des propriétés dans le traitement des eaux. Sa structure cristalline ; caractérisée par une orientation de clivage parfaite (010) ; se traduit par une circulation d'eau conduisant à une dissolution en surface. Les ions SO_4^{2-} formés à la surface du cristal présentent une grande affinité aux métaux lourds. Le processus d'absorption est spontané et augmente à haute température [143].

Le tableau I-7 récapitule les principales applications des phosphates et sulfates de calcium dans divers domaines : médical et pharmaceutique, scientifique et technologique.

Tableau I- 7 : Domaines d'applications des phosphates et sulfates de calcium

	<i>Domaines</i>	<i>Applications</i>	<i>Références</i>
<i>Les phosphates de calcium</i>	Médicale et pharmaceutique	- Préparation des ciments des implants squelettique et dentaire (fabrication de prothèses dentaire et osseuse)	[1, 10]
		- Matériaux d'ingénierie tissulaire (bioactifs et biorésorbables)	[1, 10]
		- Excipient des médicaments et adjuvant vaccinaux	[123]
	Technologie et industrie	- Adsorbants	[3, 124]
		- Luminophores dans les tubes fluorescents	[125, 126]
	Sciences et techniques	- Colonne chromatographique et transfert des nucléides	[74, 130]
- Catalyseurs		[4, 127-129]	
<i>Les sulfates de calcium</i>	Médicale et pharmaceutique	- Implants osseux	[132]
		- Transporteurs d'agents thérapeutiques	[133]
	Technologie et industrie	- Retardateurs de prise dans l'industrie de ciment	[134]
		- Isolants de chaleur et de son	[6, 136]
		- Retardateurs de flamme	[135]
		- Renforcement des matrices polymères	[137, 138]
		- Adsorbants	[143]
	Agro-alimentaires	- Additifs alimentaire	[139]
		- Suppléments alimentaire	[141]
- Fabrication des engrais et fertilisants		[142]	

Conclusion

Bien que les structures de phosphates de calcium ont été identifiés depuis 1930, bien des aspects de cette famille de composés aux propriétés remarquables sont toujours en discussion dans le monde scientifique. L'étude bibliographique concernant les orthophosphates de calcium montre qu'il existe une bonne connaissance de la structure cristallographique, des méthodes de préparation et du comportement physico-chimique en milieux aqueux. En revanche, les connaissances relatives à leurs propriétés thermiques sont peu nombreuses dues à la complexité des mécanismes réactionnels intervenant dans quelques processus. L'exemple ici du débat existant sur le nombre d'étapes ainsi que les phases intermédiaires qui se forment au cours de la dégradation thermique du phosphate DCPD.

De même, les sulfates de calcium sont largement étudiés et rapportés depuis plusieurs décennies. Les propriétés structurales et thermiques sont bien établies dans la littérature. Cependant, il est à préciser qu'il existe une controverse quant à la structure de certaines phases. Les auteurs évitent d'inclure des descriptions précises de la composition et la structure des phases intermédiaires du système $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ notamment l'hémihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) et l'Anhydrite III ($\gamma\text{-CaSO}_4$).

En fait, les difficultés rencontrées pour déterminer le mécanisme de décomposition thermique des phosphates et sulfates de calcium sont certainement liées à l'utilisation des techniques de caractérisation classiques qui n'aboutissent pas; dans certains cas; aux résultats escomptés. Ainsi, l'adoption de conditions opératoires non adéquates constitue une cause primaire des controverses structurales et thermiques observées dans la littérature.

Chapitre II :

**Bases fondamentales de la cinétique complexe
à l'état solide**

Sommaire du chapitre II

Introduction	50
II.1. La cinétique des réactions à l'état solide	51
II.2. Loi cinétique de dégradation thermique : Modèle d'Arrhenius	52
II.2.1. Intégrale de température.....	53
II.2.2. Les modèles de transformation	54
II.2.2.1. Les modèles de nucléation croissance (An).....	54
II.2.2.2. Les modèles d'ordre réactionnel (Fn).....	56
II.2.2.3. Les modèles de contraction géométrique (Rn)	56
II.2.2.4. Les modèles de diffusion (Dn).....	57
II.3. Détermination du triplet cinétique	59
II.3.1. Méthodes "Model Free"	59
II.3.1.1. Détermination de l'énergie d'activation	60
II.3.1.1.1. Par approximation de l'intégrale de température	60
II.3.1.1.2. Sans approximation de l'intégrale de température	61
II.3.1.2. Détermination du modèle de réaction $f(\alpha)$	61
II.3.1.2.1. Méthodologie de Malek.....	61
II.3.1.2.2. Méthode de Koga	63
II.3.2. Méthodes de "Model Fitting"	63
II.3.2.1. Méthode de Master plots.....	64
II.3.2.1.1. Master plots basé sur la forme intégrale.....	64
II.3.2.1.2. Master plots basé sur la forme différentielle	65
II.3.2.1.3. Master plots basé sur la forme différentielle/intégrale.....	66
II.3.2.2. Méthode différentielle d'Arrhenius	67

II.4. Etude cinétique des réactions complexes	68
II.4.1. Analyse des courbes cinétiques	69
II.4.2. Reconstruction des courbes cinétiques idéales	71
II.4.2.1. Modèle cinétique D3.....	71
II.4.2.2. Modèle cinétique R2.....	73
II.4.2.3. Modèle cinétique JMA (n=3).....	75
II.5. Détermination des paramètres thermodynamiques	77
II.6. Protocole récapitulatif de l'étude cinétique des dégradations thermiques	77
Conclusion	79

Introduction

A l'état solide, l'activation thermique est probablement le moyen le plus commun pour stimuler de nombreuses réactions chimiques. Ce processus entraîne généralement des modifications de la structure initiale et des propriétés physico-chimiques intrinsèques de la matière étudiée [144]. Plusieurs transformations peuvent se produire lorsqu'un échantillon solide est soumis à un stress thermique, à savoir la fusion, le polymorphisme et la décomposition thermique avec ou sans dégagement du gaz [145].

En effet, les techniques d'analyse thermique permettent la mesure des changements physiques et chimiques des solides en fonction du temps et/ou de la température. Ces techniques sont utilisées depuis le début du 20^{ème} siècle et sont devenues de plus en plus importantes en tant qu'outil analytique dans les domaines de la chimie, la physique, la géologie, la métallurgie, et la médecine [146].

Le développement au fil du temps d'instrumentation de mesure et des méthodes d'analyse thermique a fourni un appréciable outil, utile pour l'étude cinétique des réactions à l'état solide et pour la détermination des mécanismes mis en jeu au cours de la transformation thermique. Ainsi, on distingue trois techniques principales qui peuvent être couplées entre elles ou avec d'autres techniques de caractérisation physico-chimique, notamment l'analyse thermogravimétrique (ATG), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et l'analyse thermique différentielle (ATD).

Les données expérimentales obtenues par ATG et/ou DSC sont d'une importance pratique car un grand nombre de processus technologiques tels que l'oxydation thermique ou la combustion, la pyrolyse des combustibles et des polymères, la cristallisation des verres et des polymères et la solidification des alliages métalliques sont fructueusement étudiés à l'aide des dites techniques [147]. En analysant ces données, il est possible d'estimer la stabilité thermique et la durée de vie des matériaux, de décrire quantitativement la vitesse de réaction et le mécanisme réactionnel, et fournir des informations à l'appui pour l'estimation des propriétés des matériaux cristallins et des combustibles [148].

Dans ce chapitre, nous allons rappeler brièvement les principales bases de la cinétique complexe à l'état solide avec dégagement de gaz tel que la vapeur d'eau. Nous allons également décrire quelques méthodes permettant de décrire le ou les mécanismes sous-jacents correspondant aux processus cinétiques.

II.1. La cinétique des réactions à l'état solide

Lorsqu'un échantillon solide est chauffé, l'un des nombreux changements possibles qu'il peut subir est la décomposition avec ou sans dégagement de gaz. La Figure II-1 schématise le cas simple d'une décomposition thermique d'un matériau solide.

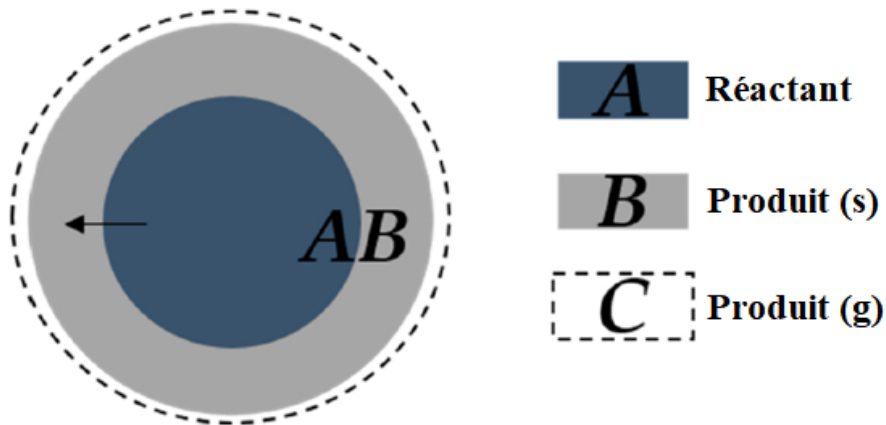


Figure II- 1 : Schéma d'une réaction de décomposition thermique ;
 AB étant l'interface de réaction ; i.e., $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$.

Une étude cinétique est destinée à mieux connaître les différentes étapes au cours de développement de la réaction de transformation pour pouvoir éventuellement l'extrapoler à grande échelle, et également modéliser en totalité les processus qui la constitue. Deux grandeurs caractérisent le déroulement dans le temps d'une réaction à l'état solide : Le degré d'avancement et la vitesse de la réaction [149].

- Le degré d'avancement ou facteur de conversion α est une grandeur intensive, sans dimension, utilisée pour évaluer l'état d'avancement de la réaction ($0 \leq \alpha \leq 1$). La perte en masse des échantillons mesurés par l'ATG est directement reliée au degré d'avancement α selon l'équation :

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

Avec :

m_0 : la masse initiale du réactant.

m_t : la masse du réactant mesurée au temps t durant la réaction.

m_∞ : la masse du réactant mesurée à la fin de la réaction.

- La vitesse de la réaction correspond à la dérivée par rapport au temps du degré d'avancement : $d\alpha/dt$. Sa représentation en fonction de la température admet souvent un extremum.

II.2. Loi cinétique de dégradation thermique : Modèle d'Arrhenius

Pour une réaction en phase hétérogène (solide-gaz), le concept de concentration de réactif (ou du produit) ne joue pas le rôle significatif qu'il joue normalement dans les réactions homogènes et dans ce cas, la progression de la réaction doit être suivie en termes de degré d'avancement α . La situation peut devenir plus compliquée si la composition des produits varie avec le degré d'avancement de la réaction, ou si les produits gazeux d'une réaction réversible ne sont pas efficacement et complètement éliminés du voisinage de l'échantillon ou si le réactif fond ou se sublime. Plusieurs autres facteurs, qui n'ont aucune analogie dans les réactions homogènes, doivent être pris en compte lorsque des solides sont impliqués en tant que réactifs et/ou produits. Il s'agit notamment de l'effet de l'anisotropie ainsi que la présence de nombreuses impuretés et défauts structurels, tels que les dislocations et les défauts ponctuels (Shottkey et Frankel) contenus dans l'échantillon solide. S'ajoute à cela, les solides où les réactifs sont spatialement contraints avec une microstructure irrégulière, une poly-dispersion et des orientations préférées [150]. Bien que certains de ces caractéristiques ne forment qu'une faible proportion de la masse totale du solide, elles ont des effets marqués sur de nombreuses propriétés physiques et en particulier, la stabilité thermique [151].

La cinétique de décomposition d'un solide est généralement décrite par une loi dite d'action de masse, prenant l'expression suivante, Eq. (2), [152] :

$$\frac{da}{dt} = k(T) \cdot f(a) \quad (2)$$

La fonction $f(\alpha)$ représente la fonction de conversion, et est supposée dépendre uniquement de l'avancement de la réaction α . Cette fonction, nommée par convention modèle de réaction, est une description théorique et mathématique de ce qui se produit expérimentalement. Dans les réactions à l'état solide, il existe différents modèles [149, 153] développés en relation avec différents facteurs tels que, la vitesse de formation des germes, l'interface, la diffusion et/ou la forme géométrique des particules solides. Ces facteurs conduisent à plusieurs modèles cinétiques présentés en détails ci-dessous.

La fonction $k(T)$, supposée dépendre uniquement de la température, obéit à une loi de type Arrhenius qui prend la forme (Eq. (3)):

$$k(T) = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

Dans l'Eq. (3), A et E représentent, respectivement, le facteur pré-exponentiel (en s^{-1}) et l'énergie d'activation (en J).

En remplaçant $k(T)$ dans l'Eq. (2), on obtient l'équation suivante qui n'est autre que la vitesse de la réaction :

$$\frac{da}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} f(a) \quad (4)$$

Chaque terme de l'Eq. (4) a sa signification et sa contribution dans le phénomène thermique. Une étude cinétique complète de la réaction de décomposition thermique consiste à résoudre l'Eq. (4) en déterminant le triplet cinétique $(A, E, f(a))$.

II.2.1. Intégrale de température

La plupart des méthodes cinétiques partent de l'équation différentielle générale (4) ou de sa forme intégrale (Eq. (5)) :

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \int_0^t e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dt \quad (5)$$

Pour une vitesse de chauffe constante $\beta = dT/dt$, l'équation (5) conduit à :

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_i} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT = \frac{AE}{\beta R} \int_x^{\infty} \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (6)$$

Où $x = E/RT$, et $p(x)$ est l'intégrale de température.

Pour une valeur spécifique de x , l'intégrale de température $p(x)$ n'a pas de solution analytique. Cependant, il a été approché par diverses possibilités [154-158]. Ainsi, Doyle [154-156] a suggéré une approximation linéaire du logarithme de $p(x)$ comme suit :

$$\mathbf{Log p(x) = -0.4567x - 2.315} \quad (7)$$

Un deuxième type d'approximation est appelé approximation rationnelle formée d'un ratio de polynômes. Parmi les plus populaires, on trouve l'approximation préconisée par Coats and Redfern [157] qui s'écrit de la manière suivante:

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \left(1 - \frac{2}{x}\right) \quad (8)$$

Et l'approximation proposée par Senum et Yang [158] :

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \left(\frac{x^4 + 18x^3 + 86x^2 + 96x}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120}\right) \quad (9)$$

La fiabilité de ces équations a largement été discutée dans la littérature [159, 160]. Par ailleurs, l'approximation de Senum et Yang s'est avérée la plus précise et donc la plus utilisée. D'autres approximations entraînent des erreurs plus ou moins importantes bien qu'elles puissent être, dans certains cas, plus commodes à appliquer.

II.2.2. Les modèles de transformation

Dans les réactions à l'état solide, un modèle peut décrire une transformation particulière et la traduire mathématiquement en équation de vitesse. Le tableau II-1 regroupe les principaux modèles de réaction et les fonctions de conversion associées. Ces modèles sont généralement classés en se basant sur la forme graphique de leurs courbes cinétiques (α vs t ou $d\alpha/dt$ vs α) ou sur des hypothèses mécanistiques [149].

Tableau II- 1 : Principaux modèles cinétiques en phase solide

<i>Modèles de réaction</i>	<i>Symbole</i>	<i>f(α)</i>	<i>g(α)</i>
Réaction ordre n			
n = 1	F ₁	(1-α) ¹	-ln(1-α)
n = 2	F ₂	(1-α) ²	(1-α) ⁻¹ -1
n = 3/2	F _{3/2}	(1-α) ^{3/2}	2[(1-α) ^{-1/2} -1]
n = 3	F ₃	(1-α) ³	[(1-α) ⁻² -1]/2
Modèles géométriques de contraction Rn			
Contraction 2D (cylindre)	R ₂	2(1-α) ^{1/2}	1-(1-α) ^{1/2}
Contraction 3D (sphère)	R ₃	3(1-α) ^{2/3}	1-(1-α) ^{1/3}
Modèles de diffusion Dn			
Diffusion 1D	D ₁	1/2α	α ²
Diffusion 2D (modèle de Valensi)	D ₂	1/-ln(1-α)	[(1-α)ln(1-α)]+α
Diffusion 3D (modèle de Jander)	D ₃	3(1-α) ^{2/3} /[2(1-(1-α) ^{1/3})]	[1-(1-α) ^{1/3}] ²
Diffusion 3D (modèle de Ginstling-Brounstein)	D ₄	3/2[(1-α) ^{-1/3} -1]	1-(2α/3)-(1-α) ^{2/3}
Modèles de nucléation Pn			
Loi de puissance de Mampel	P _{1/2}	2α ^{1/2}	α ^{1/2}
Loi de puissance Mampel	P _{1/3}	3α ^{2/3}	α ^{1/3}
Modèles de nucléation croissance An			
Avrami-Erofeev	A ₂	2(1-α)[-ln(1-α)] ^{1/2}	[-ln(1-α)] ^{1/2}
Avrami-Erofeev	A ₃	3(1-α)[-ln(1-α)] ^{2/3}	[-ln(1-α)] ^{1/3}
Avrami-Erofeev	A ₄	4(1-α)[-ln(1-α)] ^{3/4}	[-ln(1-α)] ^{1/4}
Autres modèles			
Prout-Tompkins	(B ₁)	α(1-α)	ln[α/(1-α)]+c ^α
Sestak-Berggren	SB (m,n)	α ^m (1-α) ⁿ	Dépend de m et n

II.2.2.1. Les modèles de nucléation croissance (An)

Les modèles de nucléation croissance sont appelés modelés d'Avrami-Erofeev (An) (Figure II-2). Ces modèles décrivent la cinétique de nombreuses réactions à l'état solide, y compris la cristallisation, la transition cristallographique et la décomposition thermique [149]. L'équation générale de nucléation croissance varie selon l'ordre, qui est décrit par l'exposant n :

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} \tag{10}$$

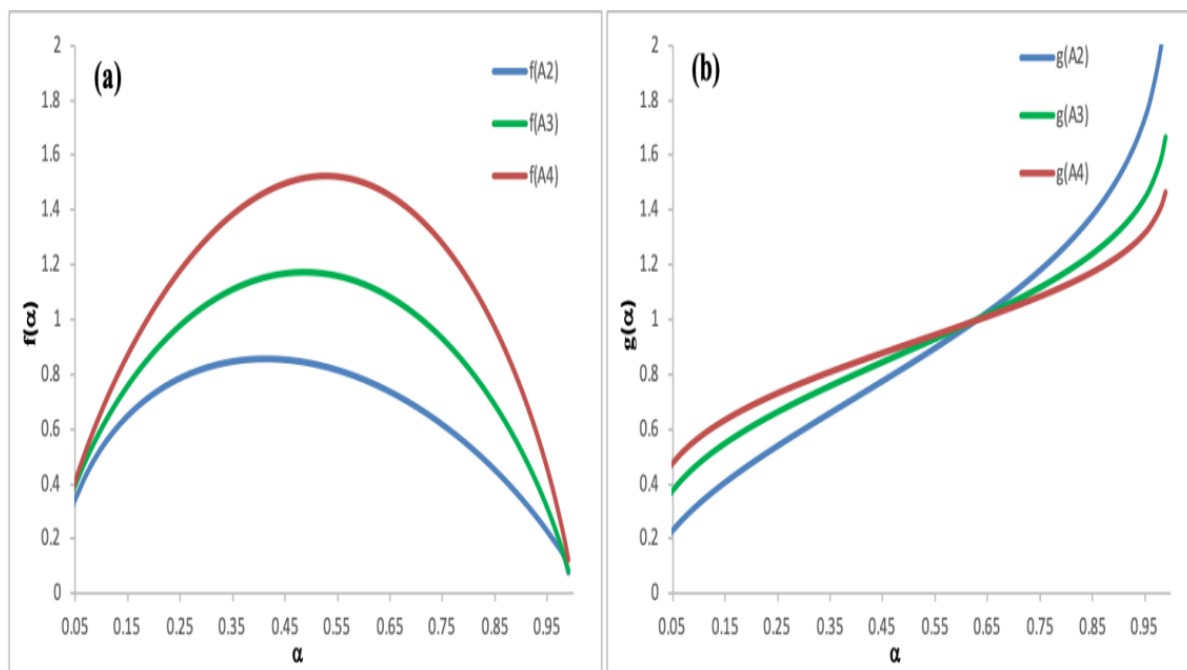


Figure II- 2 : Modèles de nucléation croissance : tracé de $f(\alpha)$ (a), tracé de $g(\alpha)$ (b)

La Figure II-3 montre un schéma illustratif de nucléation croissance. Les modèles d'Avrami-Erofeyev indiquent qu'il y a deux restrictions à la croissance des noyaux. Après la croissance initiale des noyaux individuels (Figure II-3, a-c), la première restriction est due à l'ingestion (Figure II-3, d-e). L'ingestion facilite l'élimination d'un site potentiel de nucléation par la croissance d'un noyau existant. La seconde est la coalescence (Figure II-3, e-f), elle s'agit de la perte de l'interface réactif-produit lorsque deux ou plusieurs noyaux en croissance fusionnent ou sont ingérés [145, 149, 161].

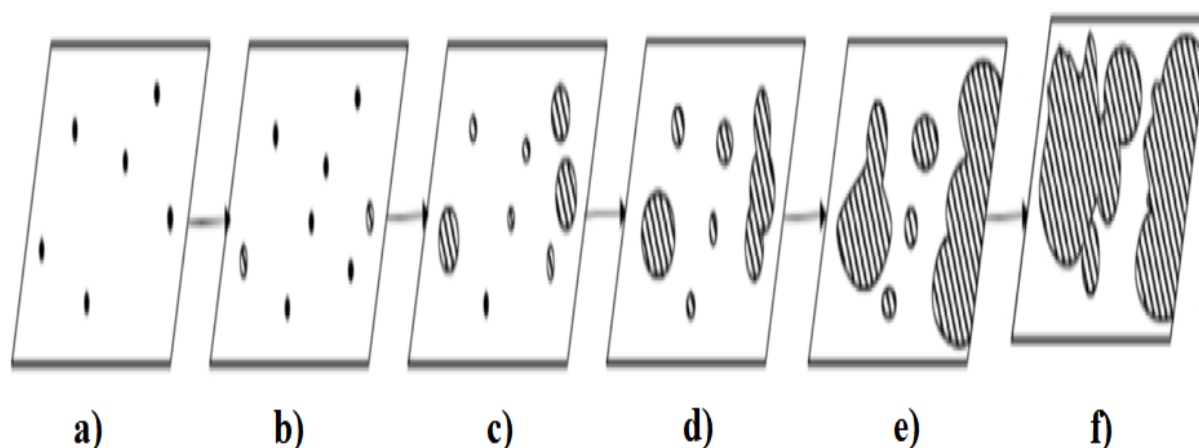


Figure II- 3 : Formation et croissance des nucléis du produit : sites de nucléation (a), les premiers nucléis formés (b), croissance et nucléation ultérieure (c), chevauchement des nucléis (d), ingestion d'un site de nucléation (e), croissance continue (f)

Le modèle Prout-Tompkins (B1) suppose que la nucléation se produit à la même vitesse que le "branching", qui se produit pendant l'autocatalyse si la croissance des noyaux favorise une réaction continue due à la formation de défauts à l'interface de réaction [149]. Le modèle de loi de puissance (P2) est utilisé pour un cas simple où la vitesse de nucléation suit une loi de puissance et la croissance des noyaux est supposée constante [149].

II.2.2.2. Les modèles d'ordre réactionnel (F_n)

Dans les modèles d'ordres réactionnels (F_n), la vitesse de réaction est proportionnelle au degré de conversion, élevé à une puissance, qui représente l'ordre de réaction. Ces modèles sont les plus simples de tous les modèles cinétiques et sont semblables à ceux utilisés dans la cinétique homogène [149]. La Figure II-4 illustre les fonctions $f(\alpha)$ et $g(\alpha)$ pour les modèles d'ordres réactionnels.

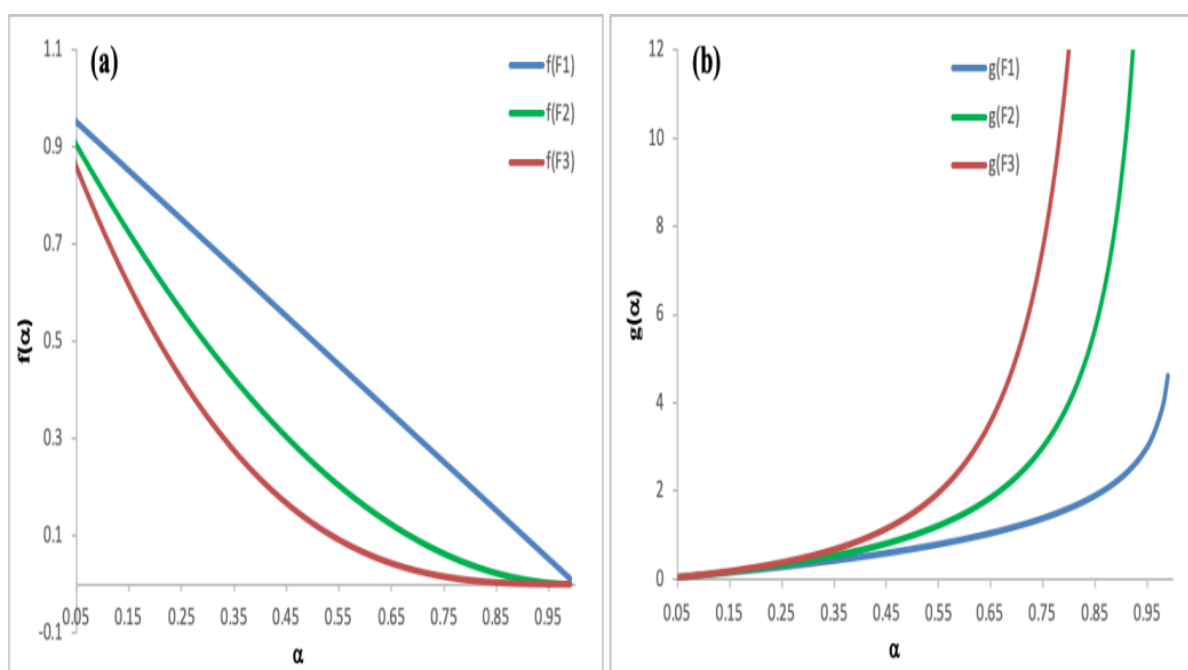


Figure II- 4 : Modèles d'ordre réactionnel : tracé de $f(\alpha)$ (a), tracé de $g(\alpha)$ (b)

II.2.2.3. Les modèles de contraction géométrique (R_n)

Les modèles de contraction géométrique (R_2 - R_3) supposent que la nucléation se produit rapidement à la surface du solide. La réaction est contrôlée par l'interface de réaction résultante progressant vers le centre. Si la particule solide est supposée avoir une forme cylindrique, le modèle de surface de contraction (R_2) est utilisé, tandis que si une forme sphérique ou cubique est supposée, le modèle de volume de contraction (R_3) sera le modèle le plus adéquat (voir Figure II-5).

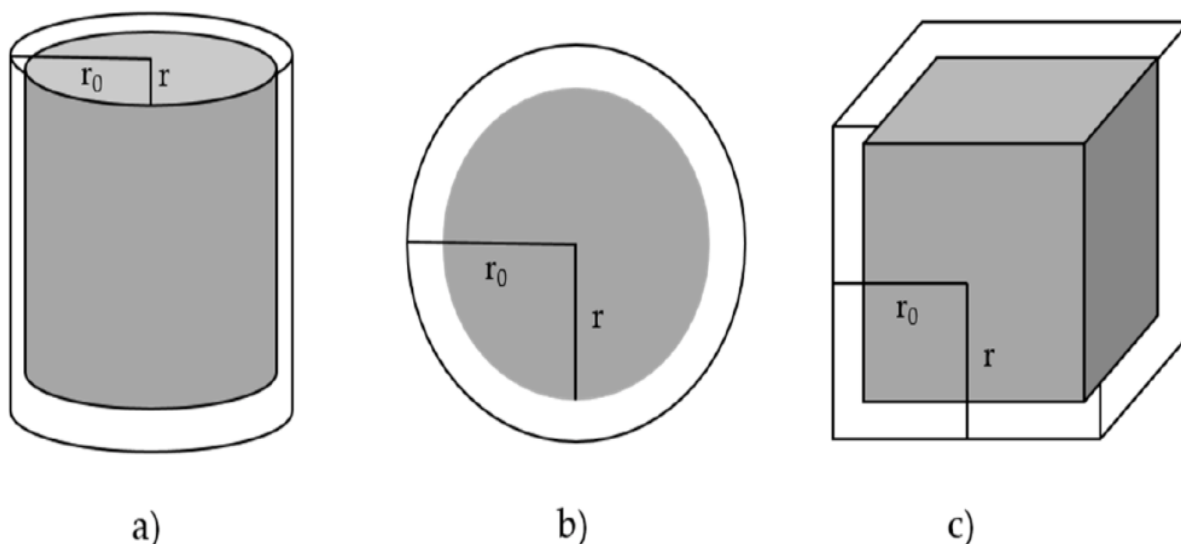


Figure II- 5 : Modèles géométriques, où r est le rayon au temps t et r_0 est le rayon au temps t_0 : cylindre (R2) (a), sphère (R3) (b), cube (R3) (c)

Comme la dérivation mathématique des modèles géométriques implique le rayon de la particule solide, $k(T)$ sera fonction de la taille des particules, ce qui sera également le cas pour les modèles de diffusion (voir ci-après) [149]. Les fonctions de réaction pour les modèles géométriques sont illustrées dans la Figure II-6.

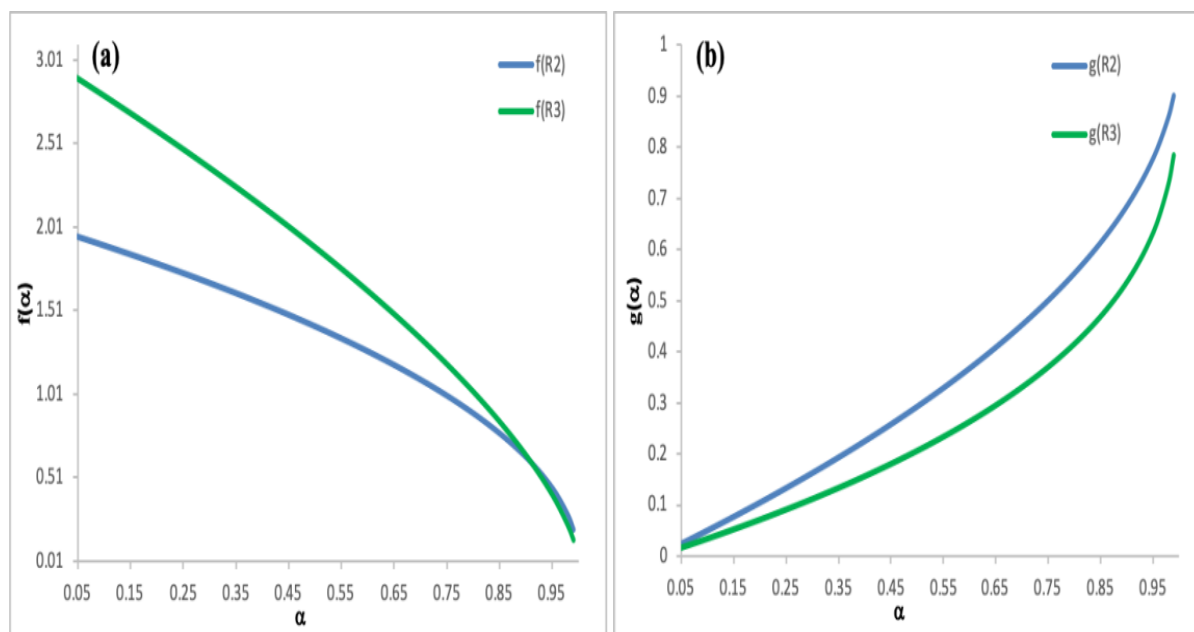


Figure II- 6 : Modèles de contraction géométrique : tracé de $f(\alpha)$ (a), tracé de $g(\alpha)$ (b)

II.2.2.4. Les modèles de diffusion (Dn)

La diffusion joue souvent un rôle déterminant dans les réactions à l'état solide en raison de la mobilité des constituants du système. Bien que les molécules réactives soient généralement

facilement accessibles les unes aux autres dans des systèmes homogènes, les réactions à l'état solide se produisent souvent entre les réseaux cristallins. Le mouvement peut alors être restreint et peut dépendre des défauts inclus dans ces réseaux. Une couche de produit peut se former et augmenter en épaisseur lorsque la vitesse de réaction est contrôlée par le mouvement, des réactifs vers l'interface de réaction, ou des produits à partir de celle-ci.

Le modèle de diffusion unidimensionnel (D1) est basé sur l'équation de vitesse développée pour une plaque infinie qui n'implique pas de facteur de forme (voir Figure II-7).

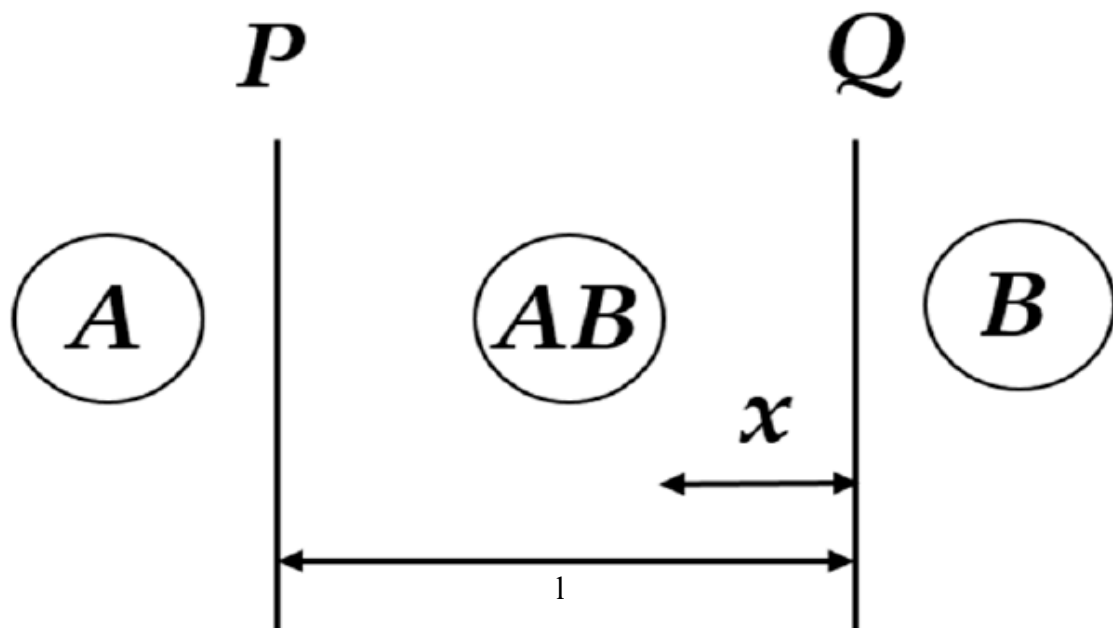


Figure II- 7 : Schéma de la diffusion D1 à travers une plaque, où A et B sont des réactifs, AB est l'interface du produit, l est l'épaisseur de la couche de produit et x est la distance mesurée de l'interface Q à AB

Le modèle de diffusion bidimensionnel (D2) suppose que les particules solides sont cylindriques et que la diffusion se produit radialement à travers une coquille cylindrique avec une zone de réaction croissante. Le modèle de diffusion tridimensionnel est connu sous le nom d'équation de Jander (D3) et suppose des particules solides sphériques.

Le modèle de Ginstling-Brounshtein (D4) est un modèle de diffusion tridimensionnel basé sur une représentation mathématique différente de l'épaisseur de la couche de produit [149]. Le modèle de réaction consiste en une sphère de composant A avec une matrice homogène de composant B et la formation d'un certain nombre de phases intermédiaires dans une couche concentrique [162]. Les modèles de diffusion sont illustrés dans la Figure II-8.

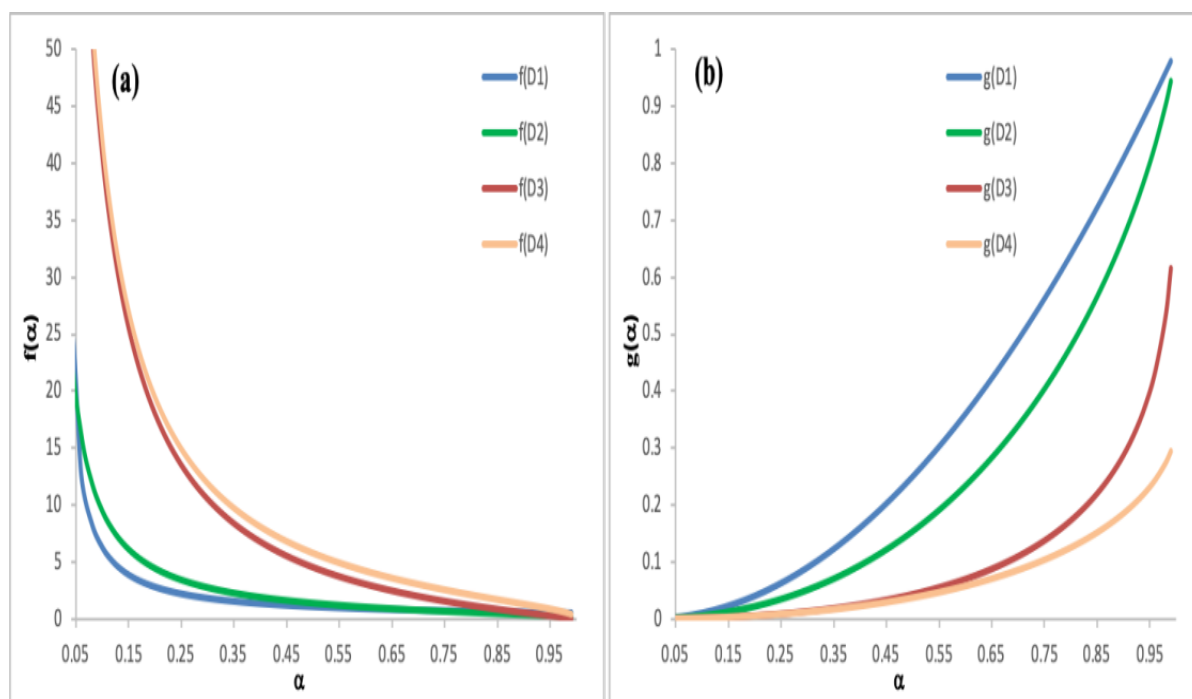


Figure II- 8 : Modèles de diffusion : tracé de $f(\alpha)$ (a), tracé de $g(\alpha)$ (b)

II.3. Détermination du triplet cinétique

Plusieurs méthodes ont été développées pour déterminer les paramètres cinétiques (E_a , A et $f(\alpha)$), avec des différences dans leurs approches et leurs applicabilités.

Sachant qu'une méthode adéquate doit être développée afin de surmonter les influences des procédures expérimentales (exemple : bruit de fond), tout en offrant des paramètres cinétiques précis et reproductibles. Les méthodes développées jusqu'à présent ont été classées en deux catégories : méthodes "Model fitting" et méthodes "Model free"[163].

II.3.1. Méthodes "Model Free"

Les méthodes "Model Free" dites "isoconversionnelles" sont parmi les méthodes cinétiques les plus fiables pour le traitement des données thermoanalytiques. Le comité de la Confédération Internationale d'Analyse Thermique et Calorimétrie (ICTAC) a recommandé l'utilisation de plusieurs programmes de température pour une évaluation significative des paramètres cinétiques [164]. Les principaux avantages des méthodes isoconversionnelles c'est qu'elles permettent une évaluation de l'énergie d'activation, sans supposer aucune forme particulière du modèle de réaction, $f(\alpha)$ ou $g(\alpha)$, et qu'un changement dans la variation de E_a , par rapport au taux de conversion α , peut généralement être associée à un changement dans le mécanisme de réaction ou dans l'étape cinétiquement déterminante de la réaction globale [165].

II.3.1.1. Détermination de l'énergie d'activation

Les méthodes isoconversionnelles reposent en premier lieu sur la détermination de l'énergie d'activation en se basant sur les formulations de la vitesse de décomposition, décrites par les Eqs. (4) et (5). En partant de ces expressions, deux approches peuvent être utilisées:

II.3.1.1.1. Par approximation de l'intégrale de température

Cette approche utilise l'Eq. (5) et consiste à appliquer une approximation afin de résoudre l'intégrale de température.

Comme il existe de nombreuses façons pour approcher l'intégrale de température, il y a également un large éventail de méthodes pour obtenir l'énergie d'activation suivant l'approche adaptée. Toutes ces méthodes impliquent une étape de traçage où $1/T_i$ est tracé par rapport à une fonction logarithmique qui varie selon la méthode spécifique utilisée, qui dépendra de la valeur de la vitesse de chauffage et également; dans certains cas; de la température.

Méthode d'Ozawa, Flynn et Wall (OFW) [159, 166]

Cette méthode est basée sur l'Eq. (5) dont le logarithme conduit à l'Eq. (8) :

$$\log(g(\alpha)) = \log\left(\frac{AE}{\beta R}\right) + \log(p(x)) \quad (8)$$

En remplaçant $p(x)$ par l'approximation de Doyle, valable pour un intervalle de x compris entre $20 < x < 60$, on obtient:

$$\ln p(x) = -5.331 - 1.052x \quad (9)$$

Après substitution de $p(x)$ dans l'Eq. (8) et réarrangement, on obtient :

$$\ln \beta_i = \ln \left[\frac{AE_\alpha}{R} \right] - g(\alpha) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (10)$$

La valeur de l'énergie d'activation E_α est alors évaluée à partir de la pente du tracé linéaire de $\ln \beta_i$ en fonction de $1/T_i$ pour chaque degré de conversion α .

Méthode de Kissinger, Akahira et Sunose (KAS) [167]

Cette méthode n'est applicable que pour x compris entre $20 < x < 50$. L'approximation de $p(x)$ sera approchée de la manière suivante :

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (11)$$

En remplaçant $p(x)$ dans l'Eq. (5) et après réarrangement on obtient :

$$\ln \left(\frac{\beta i}{T_{\alpha,i}^2} \right) = \ln \left[\frac{AR}{E_{\alpha} g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (12)$$

La valeur de l'énergie d'activation E_{α} peut être évaluée en traçant $\ln(\beta_i/T_{\alpha,i}^2)$ en fonction de $1/T_{\alpha,i}$.

II.3.1.1.2. Sans approximation de l'intégrale de température

Concernant cette alternative, aucune approche mathématique ou approximation n'est utilisée pour résoudre l'intégrale de température.

Parmi les méthodes qui reposent sur cette approche, la méthode de Friedman sera présentée ici. Elle est basée sur l'application du logarithme de l'Eq. (4), ce qui donne [168] :

$$\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,\beta} \right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (13)$$

Le tracé de $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i} = f(1/T_{\alpha,i})$ permet de déterminer l'énergie d'activation E_{α} . Cette méthode a l'avantage d'être simple à utiliser mais parfois génère des valeurs dispersées de $(d\alpha/dt)$ à cause de la différentiation numérique et aux erreurs générées par l'ajustement de la ligne de base des données expérimentales de l'ATG [169].

II.3.1.2. Détermination du modèle de réaction $f(\alpha)$

Une fois l'énergie d'activation est déterminée, on peut s'en servir pour chercher le modèle cinétique adéquat de la réaction étudiée. Cette approche est valable pour les processus simples où la variation d'énergie d'activation ne dépasse pas 10 % par rapport à la valeur moyenne.

II.3.1.2.1. Méthodologie de Malek

L'application de la méthodologie de Malek consiste à utiliser deux fonctions mathématiques spéciales $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ dont les caractéristiques donnent des informations très précises sur le modèle cinétique le plus probable de la transformation mise en jeu. Dans les conditions non-isothermes, ces fonctions sont définies comme suit [170]:

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) e^x \quad (14)$$

$$z(\alpha) = p(x) \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{T}{\beta} \quad (15)$$

Avec $x = E_{\alpha}/RT$ et $p(x)$ est l'expression de l'intégrale de température.

La fonction $p(x)$ a été approchée par la fonction analytique suggérée par Senum et Yang [158]. La détermination des maxima α_m , α_p^∞ et α_p des tracés de $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ et $(d\alpha/dt)$ respectivement permettent de prédire la forme mathématique de la fonction $f(\alpha)$. Les allures caractéristiques des fonctions $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ peuvent conduire sans ambiguïté au modèle adéquat de la réaction de transformation thermique. Les propriétés mathématiques et les allures des fonctions $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ pour les principaux modèles cinétiques sont résumées dans les Figures II-9 et II-10.

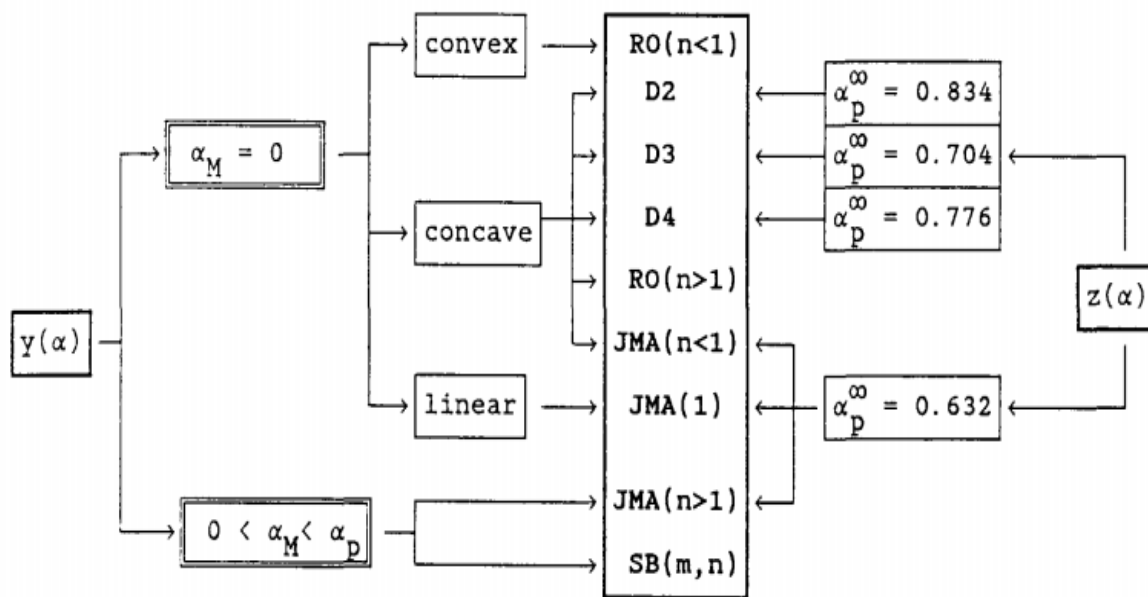


Figure II- 9 : Organigramme de détermination de $f(\alpha)$ en utilisant les fonctions $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ [170]

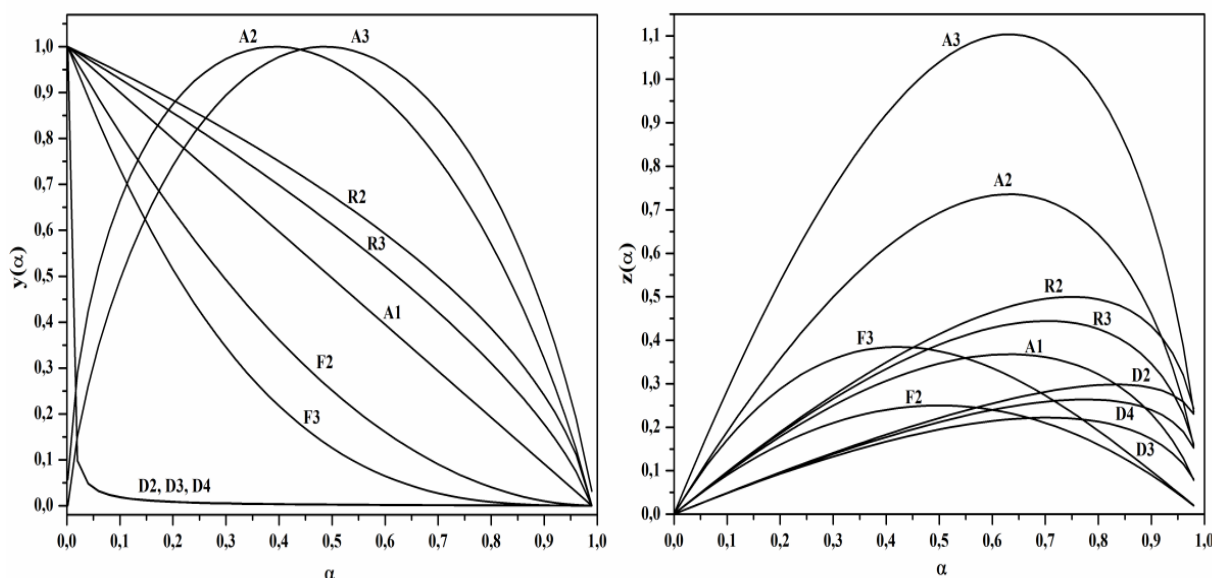


Figure II- 10 : Formes typiques des fonctions $y(\alpha)$ et $z(\alpha)$ pour certains modèles cinétiques [171]

II.3.1.2.2. Méthode de Koga

La méthode proposée par Koga utilise la fonction de conversion de Sestak-Berggren $SB(C, n, m)$ (Eq. (16)), qui possède une grande flexibilité à ajuster les données cinétiques expérimentales, pour trouver le modèle adéquat de la transformation étudiée [172, 173].

$$f(\alpha) = C(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (16)$$

La méthodologie repose sur la régression mathématique non-linéaire pour optimiser simultanément les paramètres cinétiques. La méthode des moindres carrés consiste à trouver les valeurs des paramètres cinétiques qui minimisent la différence entre les courbes expérimentales de la vitesse de réaction et les courbes théoriques calculées au moyen de l'Eq. (4). Pour cela, une valeur initiale est attribuée à chacun des paramètres dont la valeur est recherchée, de sorte que le processus d'itération qui vise à minimiser la fonction objectif (S) puisse être lancé (Eq. (17)).

$$S = \sum_1^N (d\alpha/dt_i^{exp} - d\alpha/dt_i^{th})^2 \quad (17)$$

Bien que le processus d'itération est facilement optimisé au moyen des méthodes computationnelles, les résultats des paramètres cinétiques dépendent fortement des valeurs initiales utilisées. La valeur d'énergie d'activation est substitué à partir des analyses isoconversionnelles. Les paramètres initiaux C , n et m dans le modèle SB sont définis par $SB(1, 1, 0)$, qui est le modèle cinétique du premier ordre F1. Ensuite, la valeur de A est approchée en comparant graphiquement la courbe cinétique expérimentale et celle calculée.

Contrairement aux modèles les plus courants dans les réactions à l'état solide (Tableau II-1), le modèle cinétique de Sestak-Berggren est une équation empirique sans signification physique. Néanmoins, il peut décrire n'importe quel modèle cinétique du tableau II-1 simplement en sélectionnant les paramètres " C , n et m " appropriés [173-175]. Par conséquent, le modèle de réaction le plus probable peut être déterminé en ajustant l'équation $SB(C, n, m)$ résultante aux différentes fonctions $f(\alpha)$ du tableau II-1, en utilisant la régression non linéaire.

II.3.2. Méthodes de "Model Fitting"

Pour ces méthodes, différents modèles sont ajustés aux données expérimentales et le modèle donnant le meilleur résultat sera choisi comme modèle de choix à partir duquel l'énergie d'activation (E_a) et le facteur pré-exponentiel (A) sont calculés.

Les méthodes de "Model Fitting" ont été largement critiqués [176-178] et il a été démontré que

l'utilisation exclusive de ces méthodes n'est pas bien recommandée car :

- a) Ils supposent un triplet cinétique constant le long de la réaction.
- b) Ils impliquent l'ajustement de trois paramètres (A , E_a et $f(\alpha)$) à partir d'une seule vitesse de chauffe.
- c) Ils impliquent une seule vitesse de chauffe qui n'est pas toujours suffisante pour déterminer la cinétique de réaction.

Il existe de nombreuses méthodes de "Model Fitting" que nous décrivons dans ce qui suit :

II.3.2.1. Méthode de Master plots

La méthode de "Master-plots" permet de déterminer le modèle de réaction à partir du comportement thermique expérimental des échantillons. En utilisant cette méthode, la pertinence des différentes fonctions de conversion est étudiée graphiquement.

De plus, lorsqu'elle est utilisée en combinaison avec l'une des méthodes isoconversionnelles présentées précédemment, à partir de laquelle la valeur de l'énergie d'activation peut être obtenue, la valeur du facteur pré-exponentiel, A , peut être calculée. Trois méthodologies peuvent être adoptées lors de l'utilisation de la méthode de Master plots.

II.3.2.1.1. Master plots basé sur la forme intégrale

Cette méthode utilise l'Eq. (6), dont l'intégrale de température représentée par la fonction $p(x)$ est exprimée par l'approximation de Doyle [156].

Pour appliquer cette méthode, un point de référence est utilisé : Pour un processus de transformation en une seule étape, le degré de conversion $\alpha = 0.5$ est considéré comme une référence [179] :

$$g(0.5) = \frac{AE}{\beta R} p(x_{0.5}) \quad (18)$$

$$x = \frac{E}{RT_{0.5}} \quad (19)$$

Pendant un processus de transformation simple, l'énergie d'activation E et le facteur pré-exponentiel A ne varient pas, cela implique donc :

$$\frac{g(\alpha)}{g(0.5)} = \frac{p(x)}{p(x_{0.5})} \quad (20)$$

Le modèle de réaction est évalué en traçant les courbes théoriques $g(\alpha)/g(0.5)$ et expérimentale $p(x)/p(x_{0.5})$ en fonction de α . Le modèle le plus proche sera celui qui vérifie pleinement l'Eq. (20). La Figure II-11 présente les différentes courbes théoriques du Master Plots intégrale.

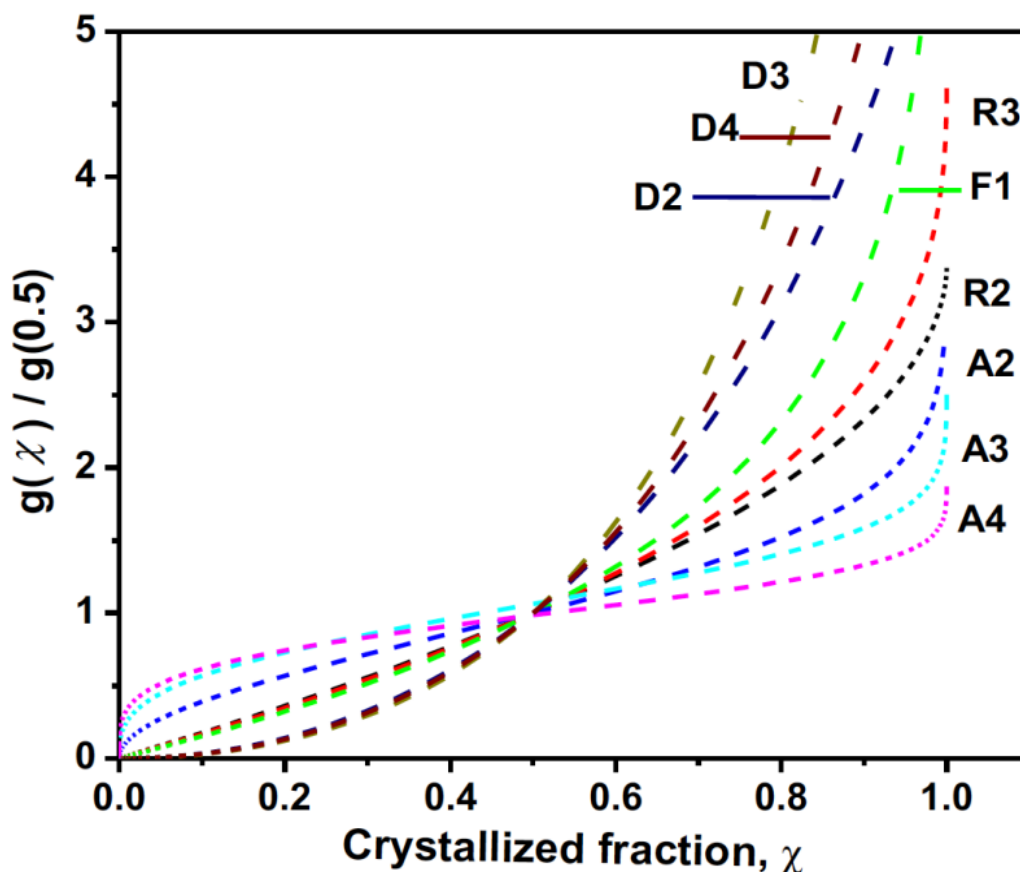


Figure II- 11 : Courbes théoriques de Master plots intégrales, pour différents modèles cinétiques [180]

Une fois le modèle de réaction $f(\alpha)$ et l'énergie d'activation E issue des méthodes isoconversionnelles sont connues, la valeur du facteur pré-exponentielle A peut alors être calculée.

Pour le modèle de réaction choisi, l'Eq. (21) est considérée:

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} p(x) \quad (21)$$

En traçant $g(\alpha)$ en fonction de $Ep(x)/\beta R$, on détermine le facteur pré-exponentiel (A) à partir de la pente.

II.3.2.1.2. Master plots basé sur la forme différentielle

En utilisant l'Eq. (4) à un point de référence $\alpha=0.5$, l'expression suivante est vérifiée:

$$\frac{f(\alpha)}{f(0.5)} = \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{0.5}} \quad (22)$$

D'après l'Eq. (22), on peut remarquer que pour une valeur de α donnée, les valeurs théoriquement calculées $f(\alpha)/f(0.5)$ et expérimentales $(d\alpha/dt)/(d\alpha/dt)_{0.5}$ sont équivalentes,

lorsqu'on utilise le modèle de réaction approprié. Un tracé des courbes théoriques du tableau II-1 et la courbe expérimentale en fonction de α permet de déterminer le modèle adéquat. La Figure II-12 montre les différentes courbes théoriques du Master Plots différentielles.

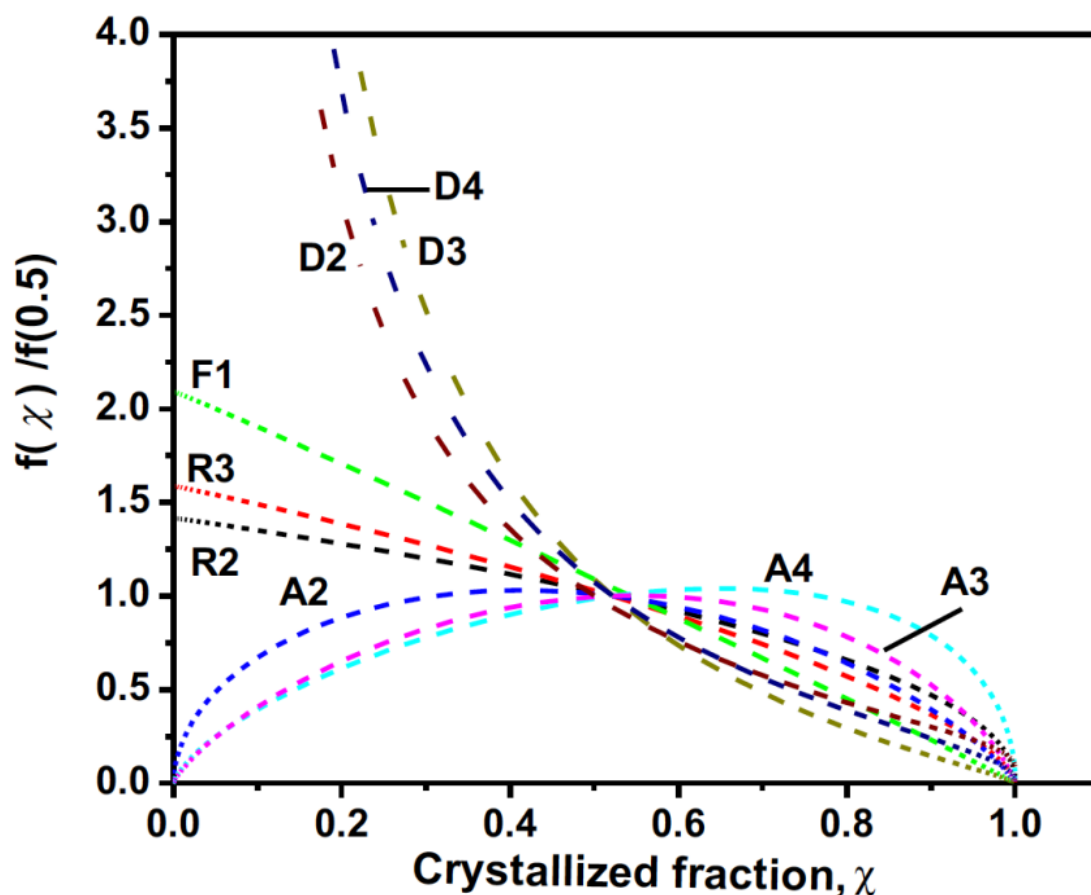


Figure II- 12 : Courbes théoriques de Master plots différentielles, pour différents modèles cinétiques [180]

II.3.2.1.3. Master plots basé sur la forme différentielle/intégrale

Une autre méthode qui dérive de la multiplication de la forme différentielle de l'équation de vitesse (Eq. (4)) à sa forme intégrale (Eq. (5)) :

$$\frac{f(\alpha)g(\alpha)}{f(0.5)g(0.5)} = \frac{d\alpha/dt}{(d\alpha/dt)_{0.5}} \left(\frac{T}{T_{0.5}}\right)^2 \quad (23)$$

Le modèle le plus probable est évalué en traçant le Master plot expérimental $(T/T_{0.5})^2((d\alpha/dt)/(d\alpha/dt)_{0.5})$ et théoriques $f(\alpha)g(\alpha)/f(0.5)g(0.5)$ en fonction de α . La Figure II-13 montre les différentes courbes du Master plots différentielle/intégrale.

En utilisant la méthode de Master plots, seul le modèle de réaction peut être estimé. Pour obtenir les valeurs de l'énergie d'activation (E) et le facteur pré-exponentiel (A) il est nécessaire

d'utiliser une autre méthode complémentaire. Une option pourrait consister, comme indiqué précédemment, à estimer la valeur de l'énergie d'activation à l'aide d'une méthode isoconversionnelle. Ensuite, au moyen de la méthode "Master plots", le mécanisme de réaction peut être déterminé graphiquement, et le facteur pré-exponentiel est déterminé en utilisant l'Eq. (21). Cela signifie que la méthode de Master plots doit être considérée comme faisant partie d'une méthode d'analyse cinétique plus large.

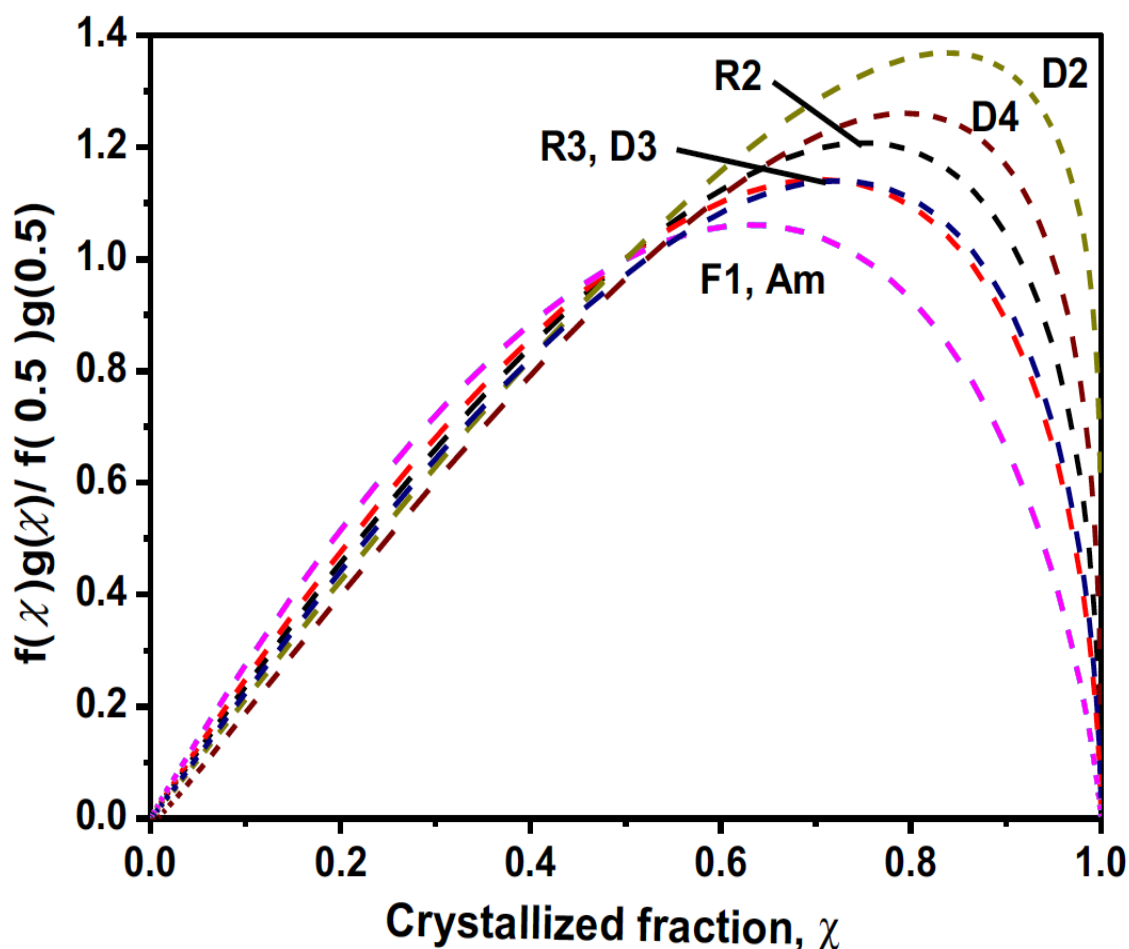


Figure II- 13 : Courbes théoriques de Master plots différentielles/intégrales, pour différents modèles cinétiques [37]

II.3.2.2. Méthode différentielle d'Arrhenius

Cette méthode utilise la forme différentielle de la loi de vitesse (Eq. (4)) [181, 182]. Elle consiste à évaluer les différents mécanismes de réaction afin de déterminer le modèle le plus adapté. En prenant le logarithme de l'Eq. (4), on obtient:

$$\ln \frac{(d\alpha/dt)}{f(a)} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (24)$$

Pour une vitesse de chauffe constante ($\beta = dT/dt$), l'Eq. (24) conduit à :

$$\ln \frac{(d\alpha/dT)}{f(\alpha)} = \ln \frac{A}{\beta} - \frac{E_a}{RT} \quad (25)$$

Le tracé de $\ln \frac{(d\alpha/dT)}{f(\alpha)}$ en fonction de $1/T$ donne l'énergie d'activation (E_a) et le facteur pré-exponentiel (A) à partir de la pente et de l'interception, respectivement. Le modèle qui fournit le meilleur ajustement linéaire est généralement choisi comme modèle de réaction.

II.3.2.3. Méthode de Coats Redfern

Cette méthode utilise la forme intégrale de la loi de vitesse (Eq. (6)) [157, 183]. Coats et Redfern ont utilisé le développement en série asymptotique pour approcher l'intégrale de température $p(x)$, comme suit :

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \left[1 - \frac{2RT_{exp}}{E} \right] \right) - \frac{E}{RT} \quad (26)$$

En traçant le côté gauche de l'Eq. (26) en fonction de $1/T$, on détermine l'énergie d'activation (E_a) et le facteur pré-exponentiel (A) à partir de la pente et de l'interception, respectivement. Le modèle qui donne le meilleur ajustement linéaire est choisi comme modèle de la réaction considérée. L'équation de Coats-Redfern a été dérivée à l'origine en supposant un modèle du premier ordre F1 [$g(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$] mais a été généralisée par la suite à d'autres modèles de réaction du tableau I-1.

II.4. Etude cinétique des réactions complexes

Les transformations induites thermiquement dans un système hétérogène n'obéissent généralement pas au schéma cinétique idéalisé en une seule étape, mais sont constituées d'étapes consécutives, compétitives ou indépendantes. Le comportement de réaction est encore plus compliqué par la contribution de certains phénomènes physiques (fusion, etc.) [184, 185]. La détermination des paramètres cinétiques pour un tel processus n'est pas simple et de grands efforts expérimentaux devraient être faits pour atteindre la solution [186].

Bien qu'un grand nombre de méthodes d'analyse soient disponibles pour déterminer les paramètres cinétiques des réactions simples, le nombre de procédures d'analyse des réactions complexes est beaucoup plus limité. La méthode de régression non linéaire est la plus populaire pour les processus complexes [187]. En général, on suppose un schéma de réaction avec différentes étapes, ensuite les paramètres cinétiques (E , A , $f(\alpha)$) correspondant à chaque étape élémentaire, sont optimisés par une procédure itérative qui minimise une fonction objective,

définie en fonction de la différence entre les courbes expérimentales et les courbes reconstruites à l'aide des paramètres cinétiques à optimiser.

Une autre alternative intéressante a été récemment proposée pour l'analyse cinétique des réactions complexes impliquant des processus qui se chevauchent [188, 189]. Cette méthode consiste à les séparer en processus individuels en utilisant la déconvolution mathématique, suivie de l'analyse cinétique des processus élémentaires séparés. Dans la littérature, plusieurs fonctions de déconvolution ont été utilisées [190-192], dont les plus courantes sont décrites ci-dessous :

Fonction de Gauss :

$$y = a_0 e \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x-a_1}{a_2} \right)^2 \right] \quad (27)$$

Où a_0 , a_1 et a_2 représentent l'amplitude, le centre et la largeur du pic, respectivement.

Fonction de Lorentz :

$$y = \frac{a_0}{1 + \left(\frac{x-a_1}{a_2} \right)^2} \quad (28)$$

Où a_0 , a_1 et a_2 représentent également l'amplitude, le centre et la largeur du pic respectivement.

Fonction de Weibull :

$$y = a_0 \left(\frac{a_3-1}{a_3} \right)^{\frac{1-a_3}{a_3}} \left(\left(\frac{x-a_1}{a_2} \right) + \left(\frac{a_3-1}{a_3} \right)^{\frac{1}{a_3}} \right)^{a_3-1} \exp \left[- \left(\left(\frac{x-a_1}{a_2} \right) + \left(\frac{a_3-1}{a_3} \right)^{\frac{1}{a_3}} \right)^{a_3} + \left(\frac{a_3-1}{a_3} \right) \right] \quad (29)$$

Où a_0 , a_1 , a_2 et a_3 représentent l'amplitude, le centre et la largeur du pic et le coefficient d'asymétrie, respectivement.

Fonction de Fraser-Suzuki :

$$y = a_0 e \left[-\ln 2 \left[\frac{1}{a_3} \ln \left(1 + 2a_3 \frac{x-a_1}{a_2} \right) \right]^2 \right] \quad (30)$$

Avec a_0 , a_1 , a_2 et a_3 sont respectivement l'amplitude, la position, la largeur à mi-hauteur, et le coefficient d'asymétrie.

II.4.1. Analyse des courbes cinétiques

L'analyse de la nature et de la forme des courbes cinétiques présentent un intérêt crucial pour

le choix de la fonction de déconvolution à appliquer pour séparer les processus complexes des réactions thermiques à l'état solide. La valeur du taux de conversion au maximum de la transformation α_m donne une importante indication sur l'allure et la symétrie de la courbe cinétique.

Dans les conditions non-isothermes, l'Eq. (4) s'écrit :

$$\frac{da}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(a) \quad (31)$$

La différentiation de l'équation (31) conduit à l'expression suivante :

$$\frac{d^2}{dt^2} = \left(\frac{E\beta}{RT^2} + Af'(a)e^{-\frac{E}{RT}} \right) \left(\frac{da}{dt} \right) \quad (32)$$

Au maximum de conversion α_m , $d^2\alpha/dt^2 = 0$ et on obtient alors :

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = -Af'(a_m)e^{-\frac{E}{RT_m}} \quad (33)$$

Avec T_m et α_m sont la température et le taux de conversion au maximum de la courbe cinétique, respectivement.

En combinant l'Eq. (6) avec l'Eq. (33) on obtient :

$$\frac{\exp(-x)}{x^2} \frac{1}{p(x)} \mathbf{g}(a_m) f'(a_m) + \mathbf{1} = \mathbf{0} \quad (34)$$

La résolution de l'Eq. (34) a été réalisée à l'aide d'une approximation de la fonction $p(x)$ par un polynôme rationnel de huitième degré [193].

Le tableau II-2 regroupe les résultats de la résolution de l'Eq. (34) pour différents modèles $f(\alpha)$ rencontrés dans les réactions thermiques à l'état solide. Ce tableau représente les valeurs de α_m en fonction de x (E/RT).

Tableau II- 2 : Valeurs de α_m en fonction de x (E/RT), pour différents modèles [187]

Modèles	x			
	10	20	50	100
R2	0.7058	0.7266	0.7403	0.7451
R3	0.6521	0.6762	0.6922	0.6979
F1	0.5699	0.5985	0.6180	0.6249
A2	0.6022	0.6157	0.6251	0.6285
A3	0.6124	0.6212	0.6275	0.6297
D2	0.7528	0.7947	0.8184	0.8260
D3	0.5878	0.6452	0.6801	0.6919
D4	0.6801	0.7287	0.7570	0.7664

D'après le tableau II-2, il est clair que quel que soit x , la valeur de α_m , pour les modèles examinés, est différente de 0.5. Ceci indique que tous les modèles cinétiques à l'état solide présentent des courbes asymétriques. Par conséquent, les fonctions de déconvolution telles que Gauss et Lorentz, qui sont utilisées pour modéliser les courbes des processus symétriques ne semblent pas être les fonctions adéquates et leurs applications conduisent souvent à des erreurs sur le choix de la fonction de conversion $f(\alpha)$. De plus, les formulations mathématiques de ces fonctions ne font pas intervenir un paramètre qui tient compte du facteur d'asymétrie. Dans ce cas, seules les fonctions de Weibull (Eq. (29)) et Fraser Suzuki (Eq. (30)) qui rendent compte de l'effet d'asymétrie des courbes cinétiques.

II.4.2. Reconstruction des courbes cinétiques idéales

Afin de choisir la fonction de déconvolution la plus appropriée, les courbes correspondant aux divers modèles cinétiques ont été simulées par les fonctions de Gauss, Lorentz, Weibull et Fraser-Suzuki, et les résultats sont illustrés dans ce qui suit.

II.4.2.1. Modèle cinétique D3

Le tracé du modèle D3 a été réalisé en utilisant la méthode d'intégration numérique du 4^{ème} ordre de la fonction Runge Kutta [194]. La Figure II-14 représente la variation de $d\alpha/dt$ en fonction de la température à la vitesse de chauffe $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. L'énergie d'activation est prise arbitrairement égale à 120 kJ mol^{-1} et $\ln A = 30\text{ min}^{-1}$.

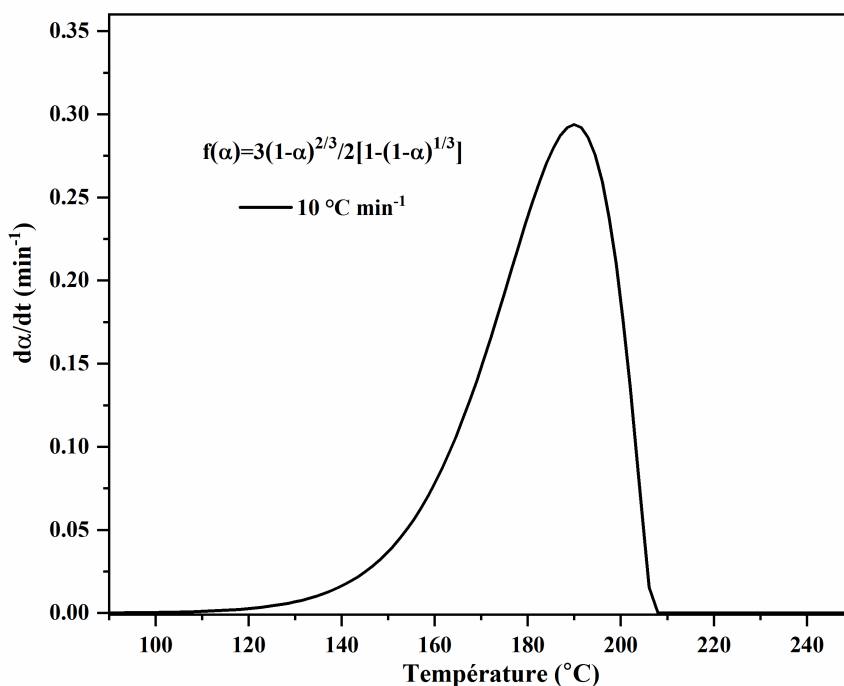


Figure II- 14 : Tracé de $d\alpha/dt$ en fonction de la température à $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, pour le modèle D3

La simulation du modèle cinétique D3 a été effectuée par les fonctions de Gauss, Lorentz, Weibull et Fraser-Suzuki. Il ressort clairement de la Figure II-15 que la courbe cinétique est asymétrique et, par conséquent, la simulation avec les fonctions de Gauss et Lorentz est faible, tandis que les fonctions de Weibull et Fraser-Suzuki "fit" bien la courbe cinétique. La fonction de Fraser-Suzuki étant celle qui fournit le meilleur ajustement avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.999$ et un résidu inférieur à 1%.

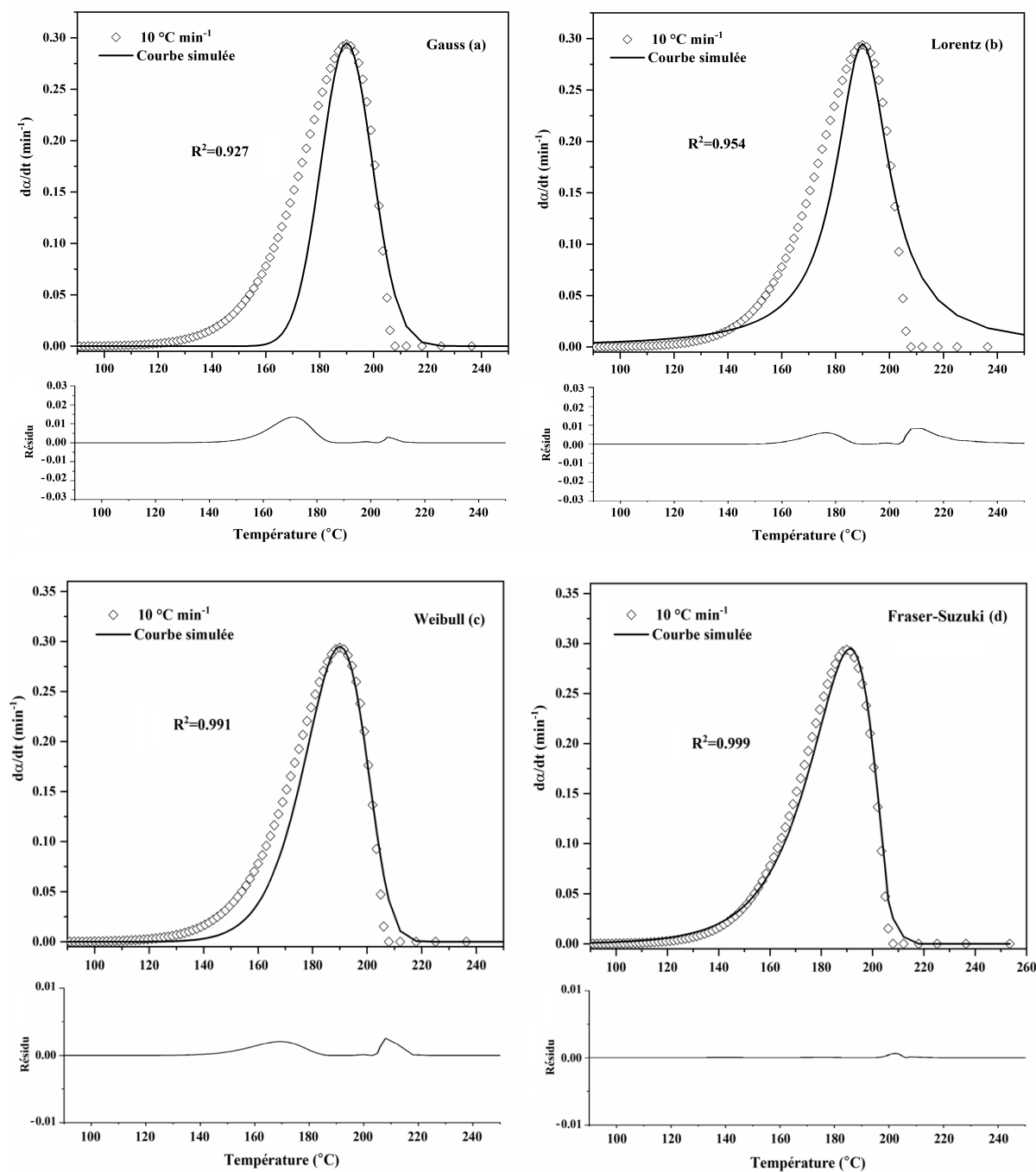


Figure II- 15 : Simulation de la courbe cinétique D3 par les fonctions de Gauss (a), Lorentz (b), Weibull (c), Fraser Suzuki(d)

La simulation du modèle D3 en utilisant les fonctions de Gauss et Lorentz conduit par déconvolution de la courbe cinétique à la présence de plusieurs processus de transformation (Figure II-16). Or, le modèle de réaction D3, choisi au départ est une réaction simple, qui en réalité s'effectue en une seule étape. Par conséquent, l'obtention d'informations cinétiques à partir de ce type d'ajustement induit des erreurs dans l'évaluation du mécanisme réactionnel et donc n'aurait aucun sens.

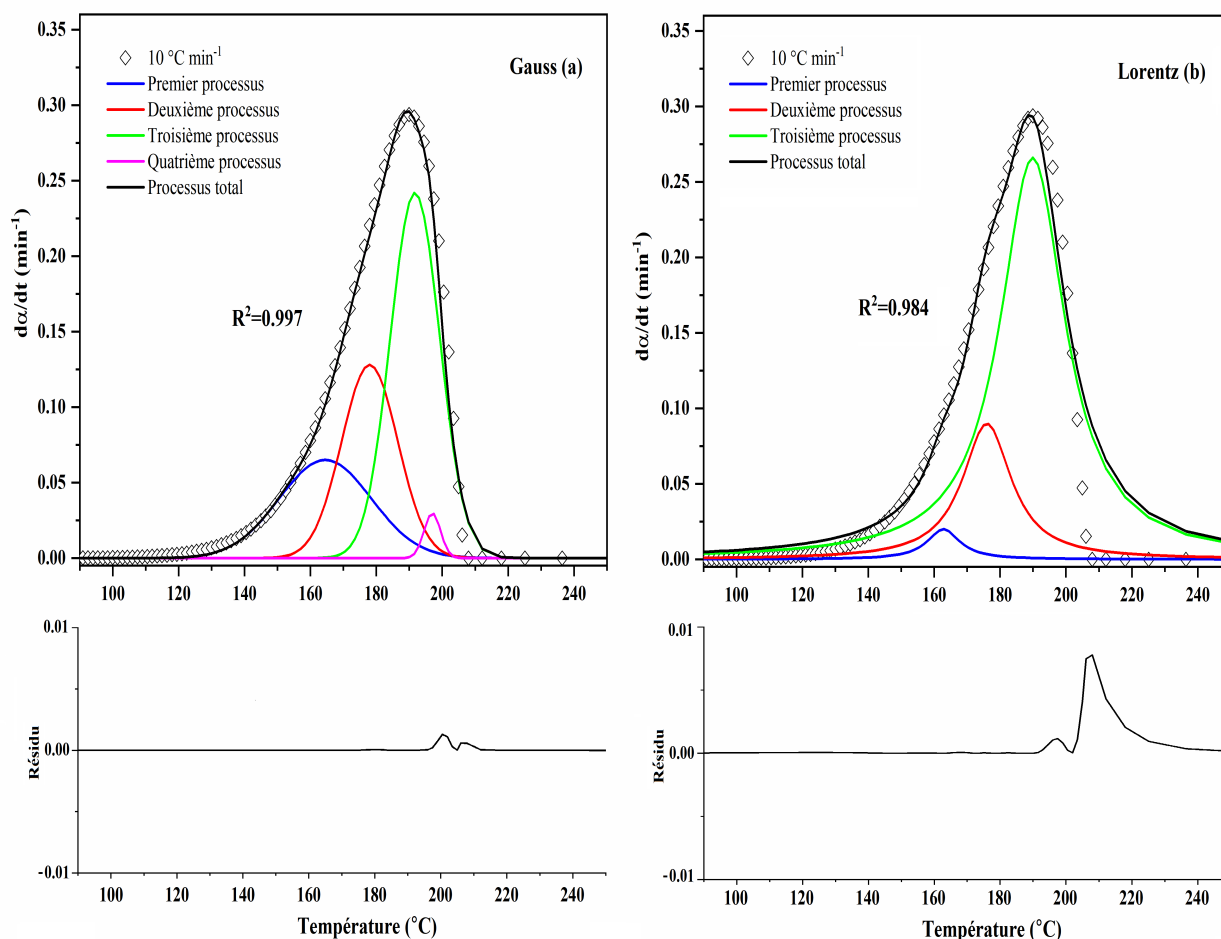


Figure II- 16 : Simulation du modèle D3 par les fonctions de Gauss (a) et Lorentz (b) en utilisant plusieurs processus

II.4.2.2. Modèle cinétique R2

Comme pour le modèle D3, le tracé de la fonction cinétique R2 a été réalisé en utilisant la fonction Runge Kutta. La Figure II-17 représente la variation de $d\alpha/dt$ en fonction de la température, à 10 °C min^{-1} . L'énergie d'activation E est prise arbitrairement égale à 150 kJ mol^{-1} et $\ln A = 27\text{ min}^{-1}$.

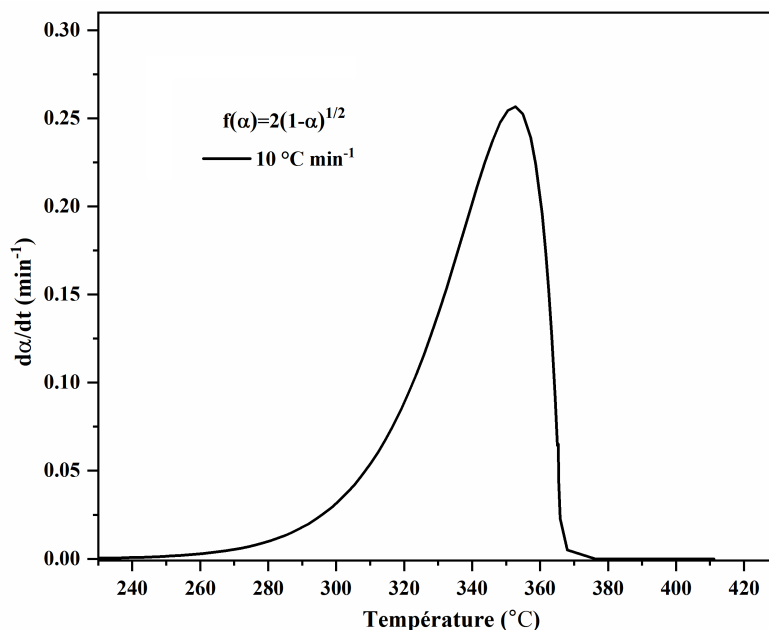
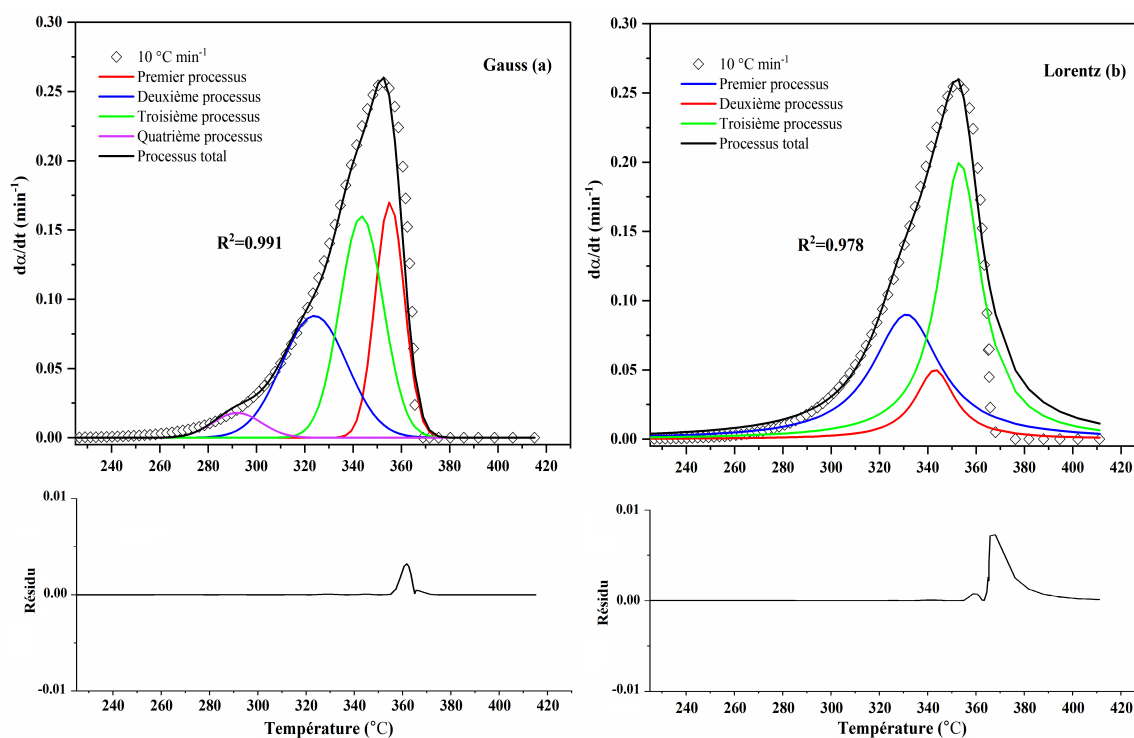


Figure II- 17 : Tracé de $d\alpha/dt$ en fonction de la température à 10 °C min^{-1} , pour le modèle R2

La simulation du modèle R2 par les fonctions de Gauss, Lorentz, et Weibull ne conduit pas aux bons résultats puisqu'ils impliquent plusieurs processus fictifs (Figure II-18). Or, le tracé par la fonction de Runge Kutta suppose un seul processus dans la réaction globale. D'autre part, la simulation par la fonction de Fraser-Suzuki est très satisfaisante avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0.998$ et un résidu inférieur à 0.5%.



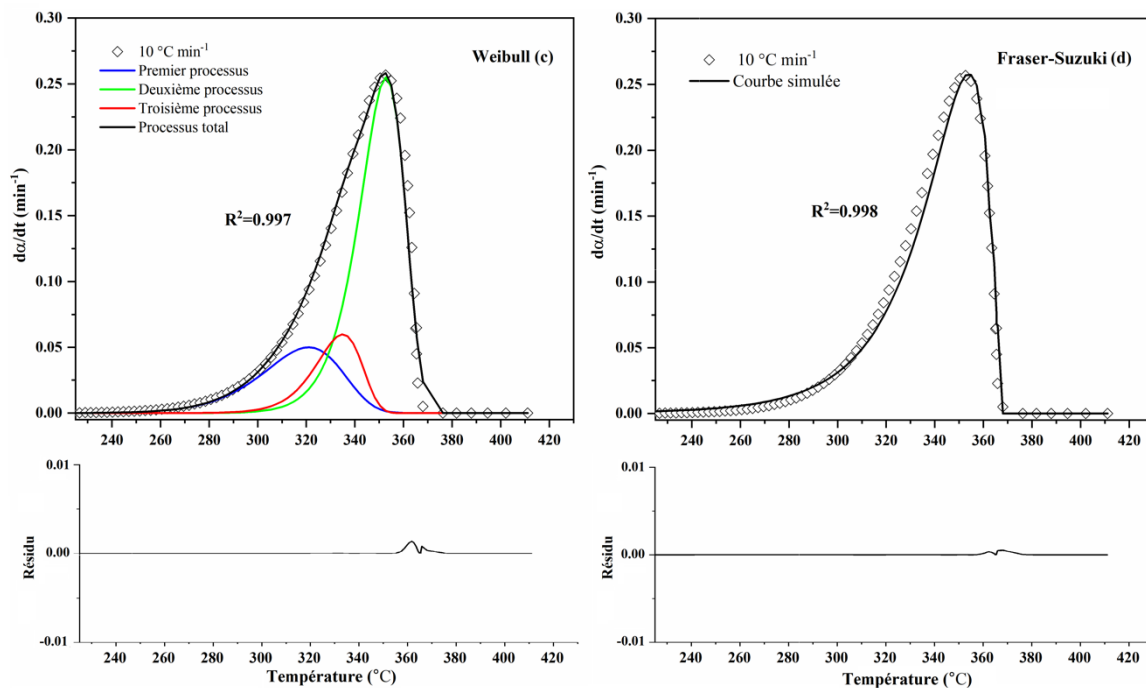


Figure II- 18 : Simulation de la courbe cinétique R2 par les fonctions de Gauss (a), Lorentz (b), Weibull (c) et Fraser-Suzuki (d)

II.4.2.3. Modèle cinétique JMA (n=3)

Le tracé du modèle JMA a été effectué à l'aide de la fonction de Runge Kutta (Figure II-19), en utilisant les données cinétiques suivantes : l'énergie d'activation E est choisie égale à 240 kJ mol⁻¹, Ln A = 40 min⁻¹ et l'ordre n égal à 3.

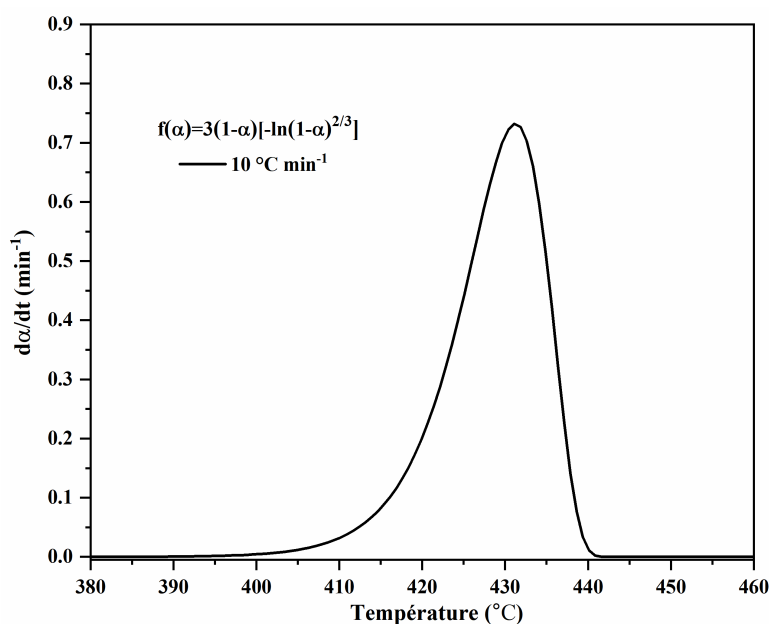


Figure II- 19 : Tracé de $d\alpha/dt$ en fonction de la température à 10 °C min⁻¹, pour le modèle JMA (n=3)

Comme pour les autres modèles cinétiques, la fonction de Fraser-Suzuki s'adapte bien aux fonctions asymétriques et conduit à des résultats plus fiables (Figure II-20).

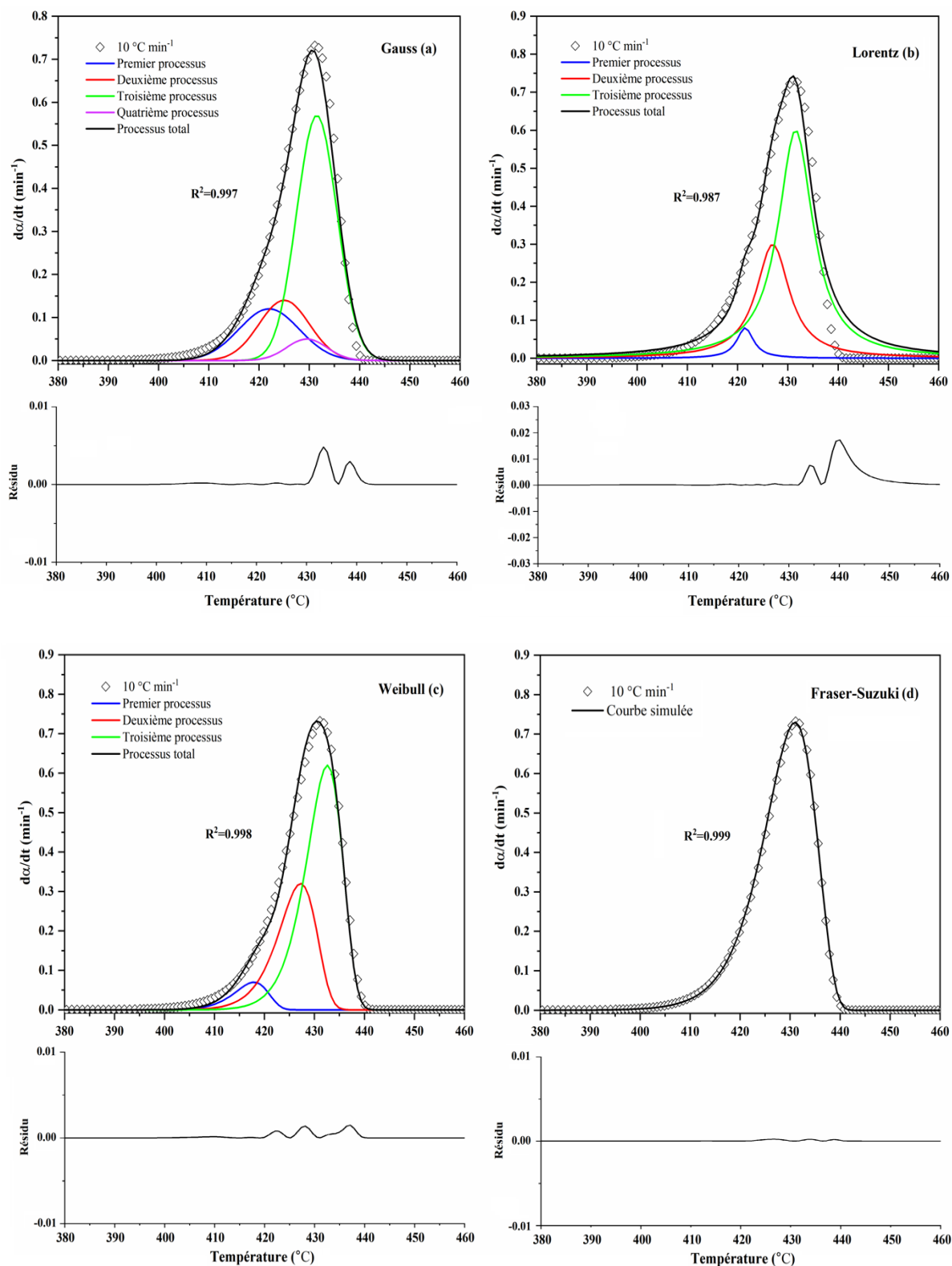


Figure II- 20 : Simulation de la courbe cinétique JMA (n=3) par les fonctions de Gauss (a), Lorentz (b), Weibull (c) et Fraser-Suzuki (d)

II.5. Détermination des paramètres thermodynamiques

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger et ΔG^\ddagger) permet de fournir de précieuses informations sur les caractéristiques des réactions mises en jeu.

D'après la théorie du complexe activé d'Eyring (état de transition) [195, 196], les fonctions thermodynamiques peuvent être évaluées par l'équation générale suivante :

$$A = \left(\frac{e \cdot \chi \cdot K_b \cdot T_p}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \quad (35)$$

A : Facteur pré-exponentiel

e : Nombre de Neper, est égal à 2.7183

χ : Facteur de transition, qui est égal à 1 pour les réactions monomoléculaires

k_B : Constante de Boltzmann

h : Constante de Planck

T_p : Température moyenne des pics ATD ou DTG enregistrés à différentes vitesses de chauffe.

Après réarrangement de l'équation (35), on aura la formule d'entropie de l'état activé (ΔS^\ddagger) :

$$\Delta S^\ddagger = R \cdot \ln \left(\frac{A \cdot h}{e \cdot \chi \cdot K_b \cdot T_p} \right) \quad (36)$$

L'enthalpie (ΔH^\ddagger) et l'énergie libre de Gibbs (ΔG^\ddagger) de l'état activé peuvent être calculées respectivement par les équations (37) et (38) suivantes :

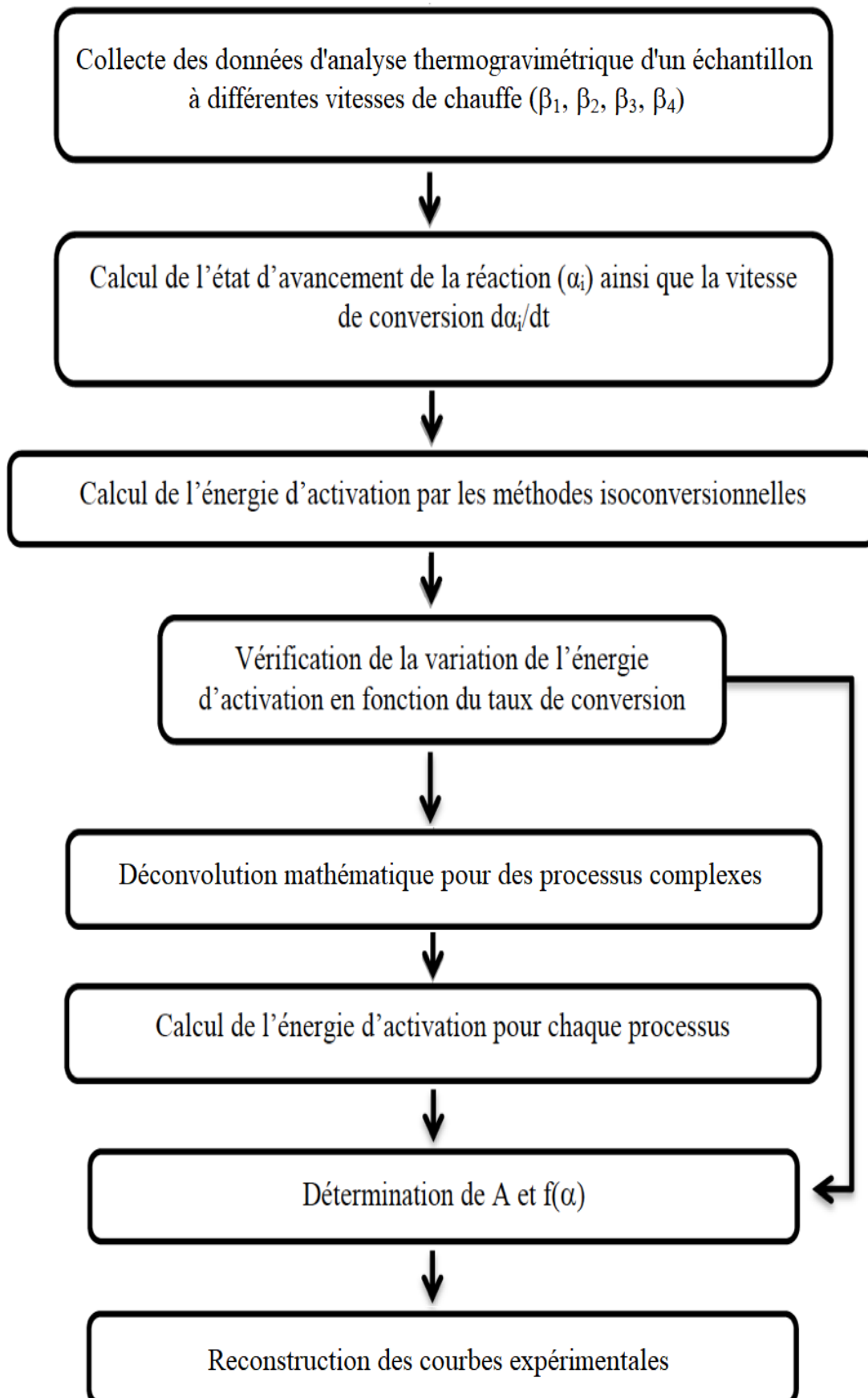
$$\Delta H^\ddagger = E\alpha - R \cdot T_p \quad (37)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_p \cdot \Delta S^\ddagger \quad (38)$$

Où, $E\alpha$ est la valeur de l'énergie d'activation moyenne obtenue à partir d'une méthode isoconversionnelle.

II.6. Protocole récapitulatif de l'étude cinétique des dégradations thermiques

La modélisation cinétique est une procédure mathématique permettant de donner une explication adéquate aux données expérimentales. Dans le cas d'une analyse thermique, la complexité des mécanismes mis en jeu rend la modélisation difficile et délicate et nécessite une procédure judicieuse. L'organigramme ci-dessous présente la procédure suivie dans cette thèse. Le calcul et simulation ont été réalisés à l'aide des logiciels Microsoft Excel 2019 et Originlab 8.5.



Conclusion

Cet aperçu bibliographique met le point sur les principales méthodes utilisées dans l'étude de la cinétique à l'état solide. En effet, l'équation d'Arrhenius normalement utilisée dans le cas des liquides et gaz peut également être appliquée dans le cas des transformations à l'état solide en tenant compte de la nature de la transformation subit par les matériaux.

La modélisation cinétique des processus observés peut s'effectuer en utilisant la procédure isoconversionnelle. Cette procédure apparaît plus pratique par comparaison aux méthodes fitting et conduit directement aux modèles recherchés de la fonction $f(\alpha)$. Cependant pour les réactions thermiques complexes où plusieurs processus interviennent, ces méthodes ne peuvent pas être appliquées directement. Il faut trouver un moyen mathématique qui permet de séparer les processus constituant la réaction. Chaque processus doit avoir une énergie d'activation relativement constante et ensuite on pourra appliquer les méthodes appropriées pour déterminer la fonction représentant le modèle du processus étudié.

**Références bibliographiques de la
première partie**

Références bibliographiques

- [1] S.V. Dorozhkin, Multiphasic calcium orthophosphate (CaPO₄) bioceramics and their biomedical applications, *Ceram. Int.* 42(6)(2016)6529-6554.
- [2] X. Feng, Y. Zhang, G. Wang, M. Miao, L. Shi, Dual-surface modification of calcium sulfate whisker with sodium hexametaphosphate/silica and use as new water-resistant reinforcing fillers in papermaking, *Powder Technol.* 271(2015)1-6.
- [3] F. Granados-Correa, J. Bonifacio-Martinez, J. Serrano-Gomez, Synthesis and characterization of calcium phosphate and its relation to Cr (VI) adsorption properties, *Rev. Int. De Contam. Ambient.* 26(2)(2010)129-134.
- [4] D. Stošić, S. Bennici, S. Sirotni, C. Calais, J.L. Couturier, J.L. Dubois, A. Travet, A. Auroux, Glycerol dehydration over calcium phosphate catalysts: Effect of acidic-basic features on catalytic performance, *App. Catal. A: Gen.* 447(2012)124-134.
- [5] S.R. Vasant, M.J. Joshi, A review on calcium pyrophosphate and other related phosphate nano bio-materials and their applications, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 48(2017)44-57.
- [6] A.B. Cherki, B. Remy, A. Khabbazi, Y. Jannot, D. Baillis, Experimental thermal properties characterization of insulating cork-gypsum composite, *Constr. Build. Mater.* 54 (2014)202-209.
- [7] R. Siuda, J. Kwiatek, S. Szufa, A. Obraniak, P. Piersa, L. Adrian, T.P. Olejnik, Industrial verification and research development of lime-gypsum fertilizer granulation method, *Minerals* 11(2)(2021)119.
- [8] R.J. Gettens, M.E. Mrose, Calcium sulphate minerals in the grounds of Italian paintings, *Stud. Conserv.* 1(4)(1954)174-189.
- [9] R.Z. LeGeros, Calcium phosphate-based osteoinductive materials, *Chem. Rev.* 108(11) (2008)4742-4753.
- [10] S.V. Dorozhkin, Medical application of calcium orthophosphate bioceramics, *Bio* 1(1) (2011)1-51.
- [11] A.A. Mirtchi, J. Lemaître, E. Hunting, Calcium phosphate cements: action of setting regulators on the properties of the β -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements, *Biomaterials* 10(9)(1989)634-638.
- [12] C.A. Beevers, The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate, CaHPO₄·2H₂O, *Acta Cryst.* 11(4)(1958)273-277.
- [13] L. Tortet, J.R. Gavarri, G. Nihoul, A.J. Dianoux, Study of protonic mobility in CaHPO₄·2H₂O (brushite) and CaHPO₄ (monetite) by infrared spectroscopy and neutron scattering.

J. Solid State Chem. 132(1)(1997)6-16.

[14] D.W. Jones, J.A.S. Smith, The structure of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, J. Chem. Soc. (1962)1414-1420.

[15] N.A. Curry, D.W. Jones, Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate: a neutron-diffraction investigation, J. Chem. Soc. A (1971)3725-3729.

[16] A.R. Kumar, S. Kalainathan, Microhardness studies on calcium hydrogen phosphate (brushite) crystals, Mater. Res. Bull. 45(11)(2010)1664-1667.

[17] S. Lucas, Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003).

[18] L.C. Chow, Calcium phosphate cements: chemistry, properties, and applications, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 599(1999)27-37.

[19] H.L. Madsen, G. Thorvardarson, Precipitation of calcium phosphate from moderately acid solution, J. Cryst. Growth 66(2)(1984)369-376.

[20] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier (2013).

[21] H.L. Madsen, Calcium phosphate crystallization. IV. Kinetics of heterogeneous nucleation of tetracalcium monohydrogen phosphate on brushite crystals, Acta Chem. Scand. A 37(1)(1983)25-29.

[22] A. Bigi, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri, Effect of foreign ions on the conversion of brushite and octacalcium phosphate into hydroxyapatite, J. Inorg. Biochem. 32(4)(1988) 251-257.

[23] S.L. Rowles, The precipitation of whitlockite from aqueous solutions, Bull. Soc. Chim. (1968)1798-1802.

[24] H.L. Madsen, Heterogeneous nucleation of calcium phosphates. II. Inhibition by cupric ions, Acta Chem. Scand. A 29(3)(1975)277-281.

[25] A.T. Jensen, J. Rathlev, R.W. Haisty, Calcium dihydrogen orthophosphate 1-hydrate, Inorg. Synth. 4(1953)19-22.

[26] T. Hagio, K. Yamauchi, K. Iwai, Magnetically induced crystal alignment of calcium hydrogen phosphate dihydrate, J. Mater. Sci. Res. 3(2)(2014)38-43.

[27] P.S. Pierre, The preparation of dicalcium phosphate dihydrate and calcium pyrophosphate, J. Am. Chem. Soc. 77(8)(1955)2197-2198.

[28] S. Rattanachan, C. Lorprayoon, P. Boonphayak, Synthesis of chitosan/brushite powders for bone cement composites, J. Ceram. Soc. Japan 116(1349)(2008)36-41.

- [29] H. Lim, A. Kassim, N. Huang, R. Hashim, S. Radiman, P. Khiewe, W. Chiu, Fabrication and characterization of 1D brushite nanomaterials via sucrose ester reverse microemulsion, *Ceram. Int.* 35(2009)2891-2897.
- [30] I. Petrov, B. Šoptrajanov, N. Fuson, J.R. Lawson, Infra-red investigation of dicalcium phosphates, *Spectroc. Acta A* 23(10)(1997)2637-2646.
- [31] E.E. Berry, C.B. Baddiel, The infra-red spectrum of dicalcium phosphate dihydrate (brushite), *Spectroc. Acta A* 23(7)(1997)2089-2097.
- [32] F. Casciani, R.A. Condrate Sr, The vibrational spectra of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Spectrosc. Lett.* 12(10)(1979) 699-713.
- [33] S. Brundavanam, G.E.J. Poinern, D. Fawcett, Growth of flower-like brushite structures on magnesium substrates and their subsequent low temperature transformation to hydroxyapatite, *Am. J. Biomed. Eng.* 4(4)(2014)79-87.
- [34] M.A. Miller, M.R. Kendall, M.K. Jain, P.R. Larson, A.S. Madden, A.C. Tas, Testing of brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in synthetic biomineralization solutions and in situ crystallization of brushite micro-granules, *J. Am. Ceram. Soc.* 95(7)(2012)2178-2188.
- [35] M. Bohner, S. Tadier, N. Van Garderen, A. De Gasparo, N. Döbelin, G. Baroud, Synthesis of spherical calcium phosphate particles for dental and orthopedic applications, *Biomatter* 3(2)(2013)e25103.
- [36] L.K. Lin, J.S. Lee, C.K. Hsu, P. Huang, H.T. Lin, A Study on the thermal properties of dibasic calcium hydrogen phosphate and monobasic calcium phosphate, *Anal. Sci.* 13 (Supplement)(1997)413-418.
- [37] V.J. Mulley, C.D. Cavendish, A thermogravimetric method for the analysis of mixtures of brushite and monetite, *Analyst* 95(1128)(1970)304-307.
- [38] T. Miyazaki, K. Sivaprakasam, J. Tantry, R. Suryanarayanan, Physical characterization of dibasic calcium phosphate dihydrate and anhydrate, *J. Pharm. Sci.* 98 (3)(2009)905-916.
- [39] G. Berend, A.J. Hegedüs, Thermoanalytische untersuchung von sekundärem calciumphosphatdihydrat, *Thermochim. Acta* 11(4)(1975)367-379.
- [40] J.G. Rabatin, R.H. Gale, A.E. Newkirk, The mechanism and kinetics of the dehydration of calcium hydrogen phosphate dihydrate, *J. Phys. Chem.* 64(4)(1960)491-493.
- [41] D.G. Dumitras, S. Marincea, A.M. Fransolet, Brushite in the bat guano deposit from the "dry" Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania), *Neues Jahrb. für Mineral.* 180(1) (2004)45-64.
- [42] C.U. Shepard, ART. XLVII. On two new minerals, Monetite and Monite, with a notice of

pyroclastite, *Am. J. Sci.* 23(137)(1882)400.

[43] C.W. Beck, W.P. Mulvaney, R.K. Rhamy, R.I. Gibson, Monetite as urinary calculi. *J. Urol.* 111(5)(1974)673-675.

[44] G. MacLennan, C.A. Beevers, The crystal structure of dicalcium phosphate, CaHPO_4 , *Acta Cryst.* 8(9)(1955)579-583.

[45] D.T. Jones, D.W.J. Cruickshank, The crystal structures of two calcium orthophosphates: CaHPO_4 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 116(1-6)(1961)101-125.

[46] W.A. Denne, D.W. Jones, Neutron diffraction investigation of the hydrogen positions in the crystal structure of monetite, CaHPO_4 , *J. Cryst. Mol. Struct.* 1(5)(1971)347-354.

[47] B. Dickens, J.S. Bowen, W.E. Brown, A refinement of the crystal structure of CaHPO_4 (synthetic monetite), *Acta Cryst.* 28(3)(1972)797-806.

[48] M. Catti, G. Ferraris, Hydrogen bonding in the crystalline state. CaHPO_4 (monetite), $\overline{P1}$ or $P1$? A novel neutron diffraction study, *Acta Cryst.* 33 (4)(1977)1223-1229.

[49] M. Catti, G. Ferraris, S.A. Mason, Low-temperature ordering of hydrogen atoms in CaHPO_4 (monetite): X-ray and neutron diffraction study at 145 K, *Acta Cryst.* 36(2)(1980) 254-259.

[50] F. Hlel, S. Kamoun, K. Guidara, Investigation of phosphorus site condensation in CaHPO_4 by analysis of ^{31}P MAS-NMR tensor and X-ray powder patterns, *Z. Naturforsch. A* 61(7-8)(2006)375-382.

[51] N. Ouerfelli, M.F. Zid, New polymorph of CaHPO_4 (monetite): synthesis and crystal structure, *J. Struct. Chem.* 57(3)(2016)628-631.

[52] B. Louati, F. Hlel, K. Guidara, M. Gargouri, Analysis of the effects of thermal treatments on CaHPO_4 by ^{31}P -NMR spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 394(1-2)(2005)13-18.

[53] A. Dosen, R.F. Giese, Thermal decomposition of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to monetite CaHPO_4 and the formation of an amorphous phase, *Am. Min.* 96(2-3)(2011)368-373.

[54] G. Thomas, H. Dehbi, Effect of water on monetite synthesis in the solid state, *Mater. Chem. Phys.* 15(1)(1986)1-13.

[55] A.C. Tas, Monetite (CaHPO_4) synthesis in ethanol at room temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 92(12)(2009)2907-2912.

[56] J.R. Sutter, H. McDowell, W.E. Brown, Solubility study of calcium hydrogen phosphate. Ion-pair formation, *Inorg. Chem.* 10(8)(1971)1638-1643.

[57] C.F. Chenot, U.S. Patent No. 3,927,180. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, (1975).

- [58] S. Jinawath, D. Pongkao, W. Suchanek, M. Yoshimura, Hydrothermal synthesis of monetite and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (7)(2001)997-1001.
- [59] A.C. Mocanu, G.E. Stan, A. Maidaniuc, M. Miculescu, I.V. Antoniac, R.C. Ciocoiu, S.T.I. Voicu, V. Mitran, A.O. Cîmpean, F. Miculescu, Naturally-derived biphasic calcium phosphates through increased phosphorus-based reagent amounts for biomedical applications, *Materials* 12(3)(2019)381.
- [60] R.I. Martin, P.W. Brown, Effects of sodium fluoride, potassium fluoride and ammonium fluoride solutions on the hydrolysis of CaHPO_4 at 37.4 °C, *J. Cryst. Growth* 183 (3)(1998)417-426.
- [61] A.S. Mesgar, Z. Mohammadi, F. Rasouli-Disfani, Bioactive monetite-containing whisker-like fibers reinforced chitosan scaffolds, *J. Am. Ceram. Soc.* 100(10)(2017)4719-4733.
- [62] K. Suchanek, A. Bartkowiak, M. Perzanowski, M. Marszalek, From monetite plate to hydroxyapatite nanofibers by monoethanolamine assisted hydrothermal approach, *Sci. Rep.* 8 (1)(2018)1-9.
- [63] K.V. Nishad, S. Sureshbabu, M. Komath, G. Unnikrishnan, Synthesis and characterization of low dimensional bioactive monetite by solvent exchange method, *Mater. Lett.* 209(2017)19-22.
- [64] S. Baradaran, W.J. Basirun, M.R. Mahmoudian, M. Hamdi, Y. Alias, Synthesis and characterization of monetite prepared using a sonochemical method in a mixed solvent system of water/ethylene glycol/N, N-dimethylformamide, *Metall. Mater. Trans.* 44 (5)(2013) 2331-2338.
- [65] Q. Ruan, Y. Zhu, Y. Zeng, H. Qian, J. Xiao, F. Xu, L. Zhang, D. Zhao, Ultrasonic-irradiation-assisted oriented assembly of ordered monetite nanosheets stacking, *J. Phys. Chem. B* 113(4)(2009)1100-1106.
- [66] A.S. Posner, A. Perloff, Apatites deficient in divalent cations, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 58(5)(1957)279-286.
- [67] J.F. Kirn, H. Leidheiser Jr, Progress in efforts to grow large single crystals of hydroxyapatite, *J. Cryst. Growth* 2(2)(1968)111-112.
- [68] K. Ishikawa, E.D. Eanes, K. Asaoka, Effect of calcium ions on hydroxyapatite formation from the hydrolysis of anhydrous dicalcium phosphate, *Dent. Mater. J.* 13(2)(1994)182-189.
- [69] R. Mulongo-Masamba, T. El Kassri, M. Khachani, S. Arsalane, M. Halim, A. El Hamidi, Synthesis and thermal dehydroxylation kinetic of anhydrous calcium phosphate monetite

CaHPO₄, *J. Therm. Anal. Calorim.* 124(1)(2016)171-180.

[70] J.H. Lee, B.S. Chang, U.O. Jeung, K.W. Park, M.S. Kim, C.K. Lee, The first clinical trial of beta-calcium pyrophosphate as a novel bone graft extender in instrumented posterolateral lumbar fusion, *Clin. Orthop. Surg.* 3(3)(2011)238.

[71] R.N. Borsa, *Élaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2008).

[72] S. Rollin-Martinet, *Développement de nouvelles biocéramiques par consolidation à basse température d'apatites nanocristallines biomimétiques*, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2011).

[73] C. Calvo, Crystal structure of alpha-calcium pyrophosphate, *Inorg. Chem.* 7(7)(1968) 1345-1351.

[74] R. Mulongo-Masamba, *Synthèse et caractérisation d'un nouveau hybride β -chitine/dicalcium phosphate anhydre (DCPA) comme support de nanoparticules de cuivre: Application dans la catalyse environnementale*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V (2018).

[75] J.J. Bian, D.W. Kim, K.S. Hong, Microwave dielectric properties of Ca₂P₂O₇, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(14)(2003)2589-2592.

[76] L.L.Y. Chang, R.A. Howie, J. Zussman, *Rock-forming minerals, volume 5B, Non-silicates. Sulphates, Carbonates, Phosphates and Halides, Second Edition.* *J. Geol. Soc.* (1996)383.

[77] T. Feldmann, *Crystallization kinetic investigations of calcium sulfate phases in aqueous CaCl₂-HCl solutions*, Thèse de doctorat, Université McGill Montreal (2013).

[78] D. Freyer, W. Voigt, Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄-based salts, *Monatsh. Chem.* 134(5)(2003)693-719.

[79] P. Ballirano, A. Maras, S. Meloni, R. Caminiti, The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate (CaSO₄·0.5H₂O), *Eur. J. Mineral.* 13(5)(2001)985-993.

[80] E. Melis, Thermal stability and kinetic study of CaSO₄-H₂O system, *Plinius* (2008)34.

[81] A.J. Pinto, J. Carneiro, D. Katsikopoulos, A. Jiménez, M. Prieto, The link between brushite and gypsum: miscibility, dehydration, and crystallochemical behavior in the CaHPO₄·2H₂O-CaSO₄·2H₂O system, *Cryst. Growth Des.* 12(1)(2012)445-455.

[82] B.F. Pedersen, D. Semmingsen, Neutron diffraction refinement of the structure of gypsum, CaSO₄·2H₂O, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38(4)(1982)1074-1077.

- [83] A. Kirfel, G. Will, Charge density in anhydrite, CaSO_4 , from X-ray and neutron diffraction measurements. *Acta Cryst.* 36(12)(1980)2881-2890.
- [84] O.W. Florke, Kristallographische und Röntgenographische Untersuchungen im system, $\text{CaSO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Neues Jahrb. Min. Abh.* 84(1952)189-240.
- [85] M. Frik, H.J. Kuzel, Röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen an calciumsulfat-halbhydrat, *Fortschr. Miner.* 60(1982)80-81.
- [86] C. Bezou, L. Buisson, J.C. Mutin, A. Nonat, Chemical and radiocrystallographical identification of two subhydrated modifications of calcium sulfate: $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$, *Comptes rendus de l'académie des sciences, Série II: Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de la Terre et de l'Univers*, 311(13)(1990)1493-1498.
- [87] P. Gay, Some crystallographic studies in the system $\text{CaSO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ II. The hydrous forms, *Mineral. Mag.* 35(270)(1965)354-362.
- [88] P. Gallitelli, Recherche sul solfato di calcio semidrato sull' anidrite solubie, *Period. Di Mineral* 4(1933)1-42.
- [89] J.J. Gardet, B. Guilhot, M. Soustelle, Hydrated forms of calcium sulfate, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 10(1970)3377-3382.
- [90] N.N. Bushuev, N.G. Frolova, V.N. Nosov, V.F. Karmyshov, Characteristic structural features of the α and β -modifications of $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, *Russian J. Inorganic Chem.* 23 (12)(1978)1767-1777.
- [91] Y. Tang, J. Gao, C. Liu, X. Chen, Y. Zhao, Dehydration pathways of gypsum and the rehydration mechanism of soluble anhydrite $\gamma\text{-CaSO}_4$, *ACS omega* 4(4)(2019)7636-7642.
- [92] T. Schmid, R. Jungnickel, P. Dariz, Insights into the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system: A Raman-spectroscopic study, *Minerals* 10(2)(2020)115.
- [93] B.L. Davis, M.J. Walawender, X-ray observation of chemical and polymorphic equilibria under hydrostatic pressures, *J. Phys. Chem. Solids* 29(7)(1968)1177-1189.
- [94] W.A. Caspari, Calcium sulfate hemihydrate and the anhydrites, I- Crystallography, *Prod. Roy. Soc. London: London, UK*, A 155(1936)41-48.
- [95] G.A. Lager, T. Armbruster, F.J. Rorella, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hemihydrate $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\gamma\text{-CaSO}_4$, *Am. Mineral.* 69(9-10)(1984)910-919.
- [96] C. Ostrowski, Study of the crystal structure of $\alpha\text{-CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, *Cem. Concr. Res.* 25 (5)(1995)945-947.

- [97] C. Bezou, J.C. Mutin, A. Nonat, Identification des phases sous-hydratées du sulfate de calcium, *J. Chim. Phys.* 87(7-8)(1990)1257-1284.
- [98] C. Bezou, A. N. Christensen, D. Cox, M. Lehmann, A. Nonat, Crystal structures of calcium sulfate hydrates ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$), *Comptes rendus de l'académie des sciences, Série II: Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de la Terre et de l'Univers*, 312 (1)(1991)43-48.
- [99] C. Bezou, A. Nonat, J.C. Mutin, A. N. Christensen, M. S. Lehmann, Investigation of the crystal structure of $\gamma\text{-CaSO}_4$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ by powder diffraction methods, *J. Solid State Chem.* 117(1)(1995)165-176.
- [100] H.J. Kuzel, M. Hauner, Chemical and crystallographic properties of calcium sulfate hemihydrate and anhydrite III, *Zement. Kalk. Gips.* 40(12)(1987)628-632.
- [101] N.N. Bushuev, V.M. Borisov, X-ray diffraction investigation of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$, *Russian 1. Inorganic Chem.* 27(3)(1982)604-609.
- [102] N.N. Bushuev, Water of crystallization in the $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ structures, *Russian 1. Inorganic Chem.* 27(3)(1982)610-615.
- [103] W. Abriel, K. Reisdorf, J. Pannetier, Dehydration reactions of gypsum: A neutron and X-ray diffraction study, *J. Solid State Chem.* 85(1)(1990)23-30.
- [104] W. Abriel, Calcium sulfate subhydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, *Acta Cryst.* (8)(1983)956-958.
- [105] W. Abriel, R. Nesper, Determination of the crystal structure of calcium sulfate hemihydrate by X-ray diffraction and potential-profile calculation, *Z. Kristallogr.* 205(1)(1993)99-113.
- [106] E. Badens, P. Llewellyn, J.M. Fulconis, C. Jourdan, S. Veessler, R. Boistelle, F. Rouquerol, Study of gypsum dehydration by controlled transformation rate thermal analysis (CRTA), *J. Solid State Chem.* 139(1)(1998)37-44.
- [107] M. Goto, B. Molony, M.J. Ridge, G.W. West, The forms of calcium sulphate hemihydrate, *Aust. J. Chem.* 19(2)(1966)313-316.
- [108] T. Saito, Some observations on the process of dehydration and rehydration of gypsum by means of proton magnetic resonance, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 34(10)(1961)1454-1457.
- [109] A. Putnis, B. Winkler, L. Fernandez-Diaz, In situ IR spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum, *Mineral. Mag.* 54(374)(1990)123-128.
- [110] J.D.C. McConnell, D.M. Astill, P.L. Hall, The pressure dependence of the dehydration of gypsum to basanite, *Mineral. Mag.* 51(361)(1987)453-457.
- [111] D.H. Turk, L. Bounini, The effect of sorbed water on the determination of phase

composition of $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systems by various methods, the chemistry and technology of gypsum, ASTM STP 861, Kuntze, R.A., Ed., American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, USA, (1984)48-56.

[112] M. Murat, Sulfates de calcium et matériaux dérivés. Rapport de synthèse sur les méthodes d'analyse (détermination de la composition chimique et minéralogique), Mater. Struct. 15(1)(1982)63-91.

[113] D.A. Powell, Calcium sulphate hemihydrate prepared in sodium chloride solution, Aust. J. Chem. 15 (4)(1962)868-873.

[114] A.A. Khalil, G.M. Gad, Gypsum plasters. I. Preparation of β -hemihydrates, J. Applied Chem. Biotechnol. 22(6)(1972)697-701.

[115] I. Odler, Special inorganic cements, E&FE Spon, Modern Concrete Technologies Series, 11. Calcium Sulfate Based Binders, EFN Spon (2000)191-201.

[116] R.J. Morris, X-ray diffraction identification of the alpha and beta-forms of calcium sulphate hemihydrate, Nature 198(4887)(1963)1298-1299.

[117] Y. Rong, Formation du sulfate de calcium hémihydrate de type α à partir de gypse par un procédé de dissolution-cristallisation: étude cinétique expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat, Paris Sciences et Lettres (2018).

[118] P.K. Mandal, T.K. Mandal, Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), Cem. Concr. Res. 32(2)(2002)313-316.

[119] K. Liu, S. Han, W. Gao, Y.N. Tang, X. Han, Z. Liu, L. Bao, M. Zhi, H. Wong, Y. Wang, H. Du, Changes of mineralogical properties and biological activities of gypsum and its calcined products with different phase structures, Evid. Based. Compl. Alt. (2021)1-14.

[120] T. Feldmann, G.P. Demopoulos, Water activity-based design of a single-stage CSTR reactive crystallization process for producing super-azeotropic HCl and well grown metastable α -calcium sulfate hemihydrate crystals from CaCl_2 solution, Hydrometallurgy 155(2015)20-28.

[121] X. Zhang, J. Wang, J. Wu, X. J. Jia, Y. Du, H. Li, B. Zhao, Phase-and morphology-controlled crystallization of gypsum by using flue-gas-desulfurization gypsum solid waste, J. Alloys Compd. 674(2016)200-206.

[122] L. Yang, B. Guan, Z. Wu, X. Ma, Solubility and phase transitions of calcium sulfate in KCl solutions between 85 and 100 °C, Ind. Eng. Chem. Res. 48(16)(2009)7773-7779.

[123] C. Liu, H. He, Developments and applications of calcium phosphate bone cements, Springer Singapore (2018).

- [124] Z. Zhang, X. Wang, H. Wang, J. Zhao, Removal of Pb (II) from aqueous solution using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate (HAP/CSH) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process, *Chem. Eng. J.* 344(2018)53-61.
- [125] E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi, Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature, *Acta Biomater.* 6(2010)1882-1894.
- [126] C. Piccirillo, A. Adamiano, D.M. Tobaldi, M. Montalti, J. Manzi, P.L.M. Castro, M. Iafisco, Luminescent calcium phosphate bioceramics doped with europium derived from fish industry byproducts, *J. Am. Ceram. Soc.* 100(8)(2017)3402-3414.
- [127] C.L. Kibby, W.K. Hall, Studies of acid catalyzed reactions: XII. Alcohol decomposition over hydroxyapatite catalysts, *J. Catal.* 29(1)(1973)144-159.
- [128] S. Sugiyama, T. Minami, H. Hayashi, M. Tanaka, N. Shigemoto, J.B. Moffat, Enhancement of the selectivity to carbon monoxide with feedstream doping by tetrachloromethane in the oxidation of methane on stoichiometric calcium hydroxyapatite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92(1996)293-299.
- [129] S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, S. Boulaajaj, Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent, *Appl. Catal. A: Gen.* 228(2002)155-159.
- [130] A. Benmoussa, C. Delaurent, J.L. Lacout, P.R. Loiseaud, M. Mikou, Determination of cholecalciferol and related substances by calcium phosphate hydroxyapatite and calcium phosphate fluoroapatite high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 731(1996)153-160.
- [131] B. Reynard, C. Lécuyer, P. Grandjean, Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions, *Chemi. Geol.* 155(3-4)(1999)233-241.
- [132] M.V. Thomas, D.A. Puleo, Calcium sulfate: Properties and clinical applications, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomat.* 88(2)(2009)597-610.
- [133] J.E. Kennedy, Local delivery of antibiotics in a calcium sulfate vehicle: In vitro results, Lexington, KY: University of Kentucky College of Dentistry (2000)63.
- [134] G. Tzouvalas, G. Rantis, S. Tsimas, Alternative calcium-sulfate-bearing materials as cement retarders: Part II. FGD gypsum, *Cem. Concr. Res.* 34(11)(2004)2119-2125.
- [135] C. Leiva, C.G. Arenas, L.F. Vilches, J. Vale, A. Gimenez, J.C. Ballesteros, C. Fernández-Pereira, Use of FGD gypsum in fire resistant panels, *Waste Manage.* 30(6)(2010)1123-1129.
- [136] T. Kuryatnyk, Insensibilisation à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium par

ajout de Clinker Sulfo-Alumineux, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2007).

[137] J.C. Wang, X.C. Pan, X. Xue, S.G. Cang, Studies on the application properties of calcium sulfate whisker in silicone rubber composites, *J. Elastomers Plast.* 44(1)(2012)55-66.

[138] N. Mechi, R. Khiari, M. Ammar, E. Elaloui, M.N. Belgacem, Preparation and application of Tunisian phosphogypsum as fillers in papermaking made from *Prunus amygdalus* and *Tamarisk sp*, *Powder Technol.* 312(2017)287-293.

[139] G.O. Kermodé, Food additives, *Sci. Am.* 226(3)(1972)15-21.

[140] P. Marteau, Gypse et Anhydrite, Rapport du ministère de l'industrie, des postes et télécommunications et du commerce extérieur, France (1993)

[141] P.E.N.G. Xianfeng, Use of copper-calcium sulphate as animal feed additive, U.S. Patent Application No. 16/071,923 (2019).

[142] S.E. Dahlgren, Fertilizer materials, calcium sulfate transitions in superphosphate, *J. Agric. Food Chem.* 8(5)(1960)411-412.

[143] X.J. Jia, J. Wang, J. Wu, Y. Du, D. Zhao, D. Den engelsen, Bouquet-like calcium sulfate dihydrate: a highly efficient adsorbent for Congo red dye, *RSC adv.* 5(88)(2015)72321-72330.

[144] A.K. Galwey, Mechanisms of selected solid state decompositions: Aspects of the interpretation and theoretical explanation of experimental observations, *Pure Appl. Chem.* 67(11)(1995)1809-1814.

[145] M.E. Brown, Introduction to thermal analysis: techniques and applications, Springer Science & Business Media (1)(2001).

[146] P. Gabbott, Principles and applications of thermal analysis, John Wiley & Sons, (2008).

[147] S. Vyazovkin, C.A Wight, Kinetics in solids, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48(1)(1997) 125-149.

[148] S. Vyazovkin, Thermal analysis, *Anal. Chem.* 78(2006)3875-3886.

[149] A. Khawam, D.R. Flanagan, Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals, *J. Phys. Chem. B*, 110(35)(2006)17315-17328.

[150] J.O. Williams, Structural imperfections in solid state chemistry, *Sci. Prog.* 64 (254)(1977)247-274.

[151] V.V. Boldyrev, Reactivity of solids: Past, Present and Future, IUPAC, Blackwell Science, Oxford, (1996).

[152] N. Koga, A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the

thermoanalytical study of solid-state reactions: the kinetic compensation effect, *Thermochim. Acta* 244(1994)1-20.

[153] N. Koga, Physico-geometric kinetics of solid-state reactions by thermal analyses, *J. Therm. Anal. Calorim.* 49(1)(1997)45-56.

[154] C.D. Doyle, Kinetic analysis of thermogravimetric data, *J. Appl. Polym. Sci.* (15) (1961)285-292.

[155] C.D. Doyle, Estimating isothermal life from thermogravimetric data, *J. Appl. Polym. Sci.* 6(24)(1962)639-642.

[156] C.D. Doyle, Series approximations to the equation of thermogravimetric data, *Nature* 207(4994)(1965)290-291.

[157] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* 201 (4914)(1964)68-69.

[158] G.I. Senum, R.T. Yang, Rational approximations of the integral of the Arrhenius function, *J. Therm. Anal.* 11(3)(1977)445-447.

[159] J.H. Flynn, The 'temperature integral'– its use and abuse, *Thermochim. Acta* 300(1-2) (1997)83-92.

[160] M.J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochim. Acta* 404 (1-2)(2003)163-176.

[161] L. Fedunik-Hofman, A. Bayon, S.W. Donne, Kinetics of solid-gas reactions and their application to carbonate looping systems, *Energies* 12(15)(2019)2981.

[162] V. Buscaglia, C. Milanese, Diffusion-controlled solid-state reactions of spherical particles, a general model for multiphase binary systems, *J. Phys. Chem. B*, 109(39)(2005) 18475-18482.

[163] S. Vyazovkin, W. Linert, The application of isoconversional methods for analyzing isokinetic relationships occurring at thermal decomposition of solids, *J. Solid State Chem.* 114(2)(1995)392-398.

[164] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta* 520(1-2)(2011)1-19.

[165] S. Vyazovkin, Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature, *J. Comput. Chem.* 18 (3)(1997)393-402.

- [166] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38(11)(1965)1881-1886.
- [167] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 57(4)(1956)217-221.
- [168] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* 6(1964)183-195.
- [169] P. Šimon, Isoconversional methods, *J. Therm. Anal. Calorim.* 76(1)(2004)123-132.
- [170] J. Málek, The kinetic analysis of non-isothermal data, *Thermochim. Acta* 200(1992) 257-269.
- [171] J. Šesták, J. Málek, Diagnostic limits of phenomenological models of heterogeneous reactions and thermal analysis kinetics, *Solid State Ion.* 63(1993)245-254.
- [172] N. Koga, Physico-geometric approach to the kinetics of overlapping solid-state reactions, *J. Therm. Anal. Calorim.* (6)(2018)213-251.
- [173] Y. Yamamoto, N. Koga, Thermal decomposition of Maya Blue: extraction of indigo thermal decomposition steps from a multistep heterogeneous reaction using a kinetic deconvolution analysis, *Molecules* 24(13)(2019)2515.
- [174] N. Koga, Y. Goshi, S. Yamada, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic approach to partially overlapped thermal decomposition processes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111(2)(2013)1463-1474.
- [175] L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, P.E. Sanchez-Jimenez, Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism, *J. Phys. Chem. A* 110(45)(2006)12456-12462.
- [176] M.E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J. Sempere, A. Burnham, J. Opfermann, R. Strey, H.L. Anderson, A. Kemmler, R. Keuleers, J. Janssens, H.O. Desseyn, C.R. Li, T.B. Tang, B. Roduit, J. Malek, T. Mitsunashi, Computational aspects of kinetic analysis: part A: the ICTAC kinetics project-data, methods and results, *Thermochim. Acta* 355(1-2)(2000)125-143.
- [177] A.K. Burnham, Computational aspects of kinetic analysis: Part D: The ICTAC kinetics project multi-thermal history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods, *Thermochim. Acta* 355(1-2)(2000)165-170.
- [178] B. Roduit, Computational aspects of kinetic analysis: part E: The ICTAC kinetics project

numerical techniques and kinetics of solid state processes, *Thermochim. Acta* 355(1-2)(2000)171-180.

[179] Z. Shuping, W. Yulong, Y. Mingde, L. Chun, T. Junmao, Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliellatertiolecta* using thermogravimetric analyzer, *Bioresour. Technol.* 101(1)(2010)359-365.

[180] M. Mohamed, A.Y. Abdel-Latief, M.A. Abdel-Rahim, N.M.A. Hadia, E. R. Shaaban, M.N. Abd-el Salam, Examination of the kinetic reaction mechanisms of amorphous $As_{50}Se_{50}$ chalcogenide glass, *Appl. Phys. A* 124(8)(2018)1-9.

[181] J.H. Sharp, S.A. Wentworth, Kinetic analysis of thermogravimetric data, *Anal. Chem.* 41(14)(1969)2060-2062.

[182] R. Bouamoud, E.C. Moine, R. Mulongo-Masamba, A. El Hamidi, M. Halim, S. Arsalane, Type I kerogen-rich oil shale from the Democratic Republic of the Congo: mineralogical description and pyrolysis kinetics, *Pet. Sci.* 17(1)(2020)255-267.

[183] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data. II, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* 3(11)(1965)917-920.

[184] A.K. Burnham, R.K. Weese, B.L. Weeks, A distributed activation energy model of thermodynamically inhibited nucleation and growth reactions and its application to the β - δ phase transition of HMX, *J. Phys. Chem. B* 108(50)(2004)19432-19441.

[185] S. Kitabayashi, N. Koga, Thermal decomposition of Tin (II) oxyhydroxide and subsequent oxidation in air: kinetic deconvolution of overlapping heterogeneous processes, *J. Phys. Chem. C* 119(28)(2015)16188-16199.

[186] N. Koga, S. Yamada, T. Kimura, Thermal decomposition of silver carbonate: phenomenology and physico-geometrical kinetics, *J. Phys. Chem. C* 117(1)(2013)326-336.

[187] A. Marcilla, M. Beltran, Thermogravimetric kinetic study of poly (vinyl chloride) pyrolysis, *Polym. Degrad. Stab.* 48(2)(1995)219-229.

[188] A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic analysis of complex solid-state reactions, A new deconvolution procedure, *J. Phys. Chem. B* 115(8)(2011)1780-1791.

[189] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favregeon, N. Koga, E. Moukhina, L.A. Pérez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochim. Acta* 689(2020)178597.

[190] W. Qing, W. Xudong, L. Hongpeng, J. Chunxia, Study of the combustion mechanism of

oil shale semi-coke with rice straw based on Gaussian multi-peak fitting and peak-to-peak methods, *Oil Shale* 30(2)(2013)157.

[191] B. Janković, The kinetic modeling of the non-isothermal pyrolysis of Brazilian oil shale: Application of the Weibull probability mixture model, *J. Pet. Sci. Eng.* 111(2013)25-36.

[192] R. Svoboda, J. Málek, Applicability of Fraser–Suzuki function in kinetic analysis of complex crystallization processes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111(2)(2013)1045-1056.

[193] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, The accuracy of Senum and Yang's approximations to the Arrhenius integral, *J. Therm. Anal. Calorim.* 60(3)(2000)909-915.

[194] M.F.C. Chan, P.N. Kaloni, D. De Kee, *Advanced mathematics for engineering and science*, World Scientific Publishing Company (2003).

[195] H. Eyring, The activated complex in chemical reactions, *J. Chem. Phys.* 3(2)(1935)107-116.

[196] A. Ioițescu, G. Vlase, T. Vlase, N. Doca, Kinetics of decomposition of different acid calcium phosphates, *J. Therm. Anal. Calorim.* 88(1)(2007)121-125.

DEUXIEME PARTIE:
RESULTATS EXPERIMENTAUX

Chapitre III:

**Complex evolution of phase during the thermal investigation of
Brushite-type calcium phosphate CaHPO₄·2H₂O**

Materialia (ScienceDirect, IF: 2.762)

M. El Hazzat, A. El Hamidi, M. Halim, S. Arsalane, *Materialia*, 16(2021)101055



Sommaire du chapitre III

Abstract	101
Introduction	102
III.1. Material and methods	103
III.1.1. Material.....	103
III.1.2. Methods	104
III.1.2.1. High temperature X-ray diffraction (HT-XRD).....	104
III.1.2.2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR).....	105
III.1.2.3. Thermal analysis (TG-DTA)	105
III.1.2.4. Scanning electron microscopy (SEM-EDX)	105
III.2. Results and discussion	105
III.2.1. In situ high temperature X-ray diffraction (HT-XRD).....	105
III.2.3. Simultaneous TG-DTA analysis.....	112
III.2.4. SEM-EDX analysis	115
Conclusion	116
References	117

Complex evolution of phase during the thermal investigation of Brushite-type calcium phosphate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

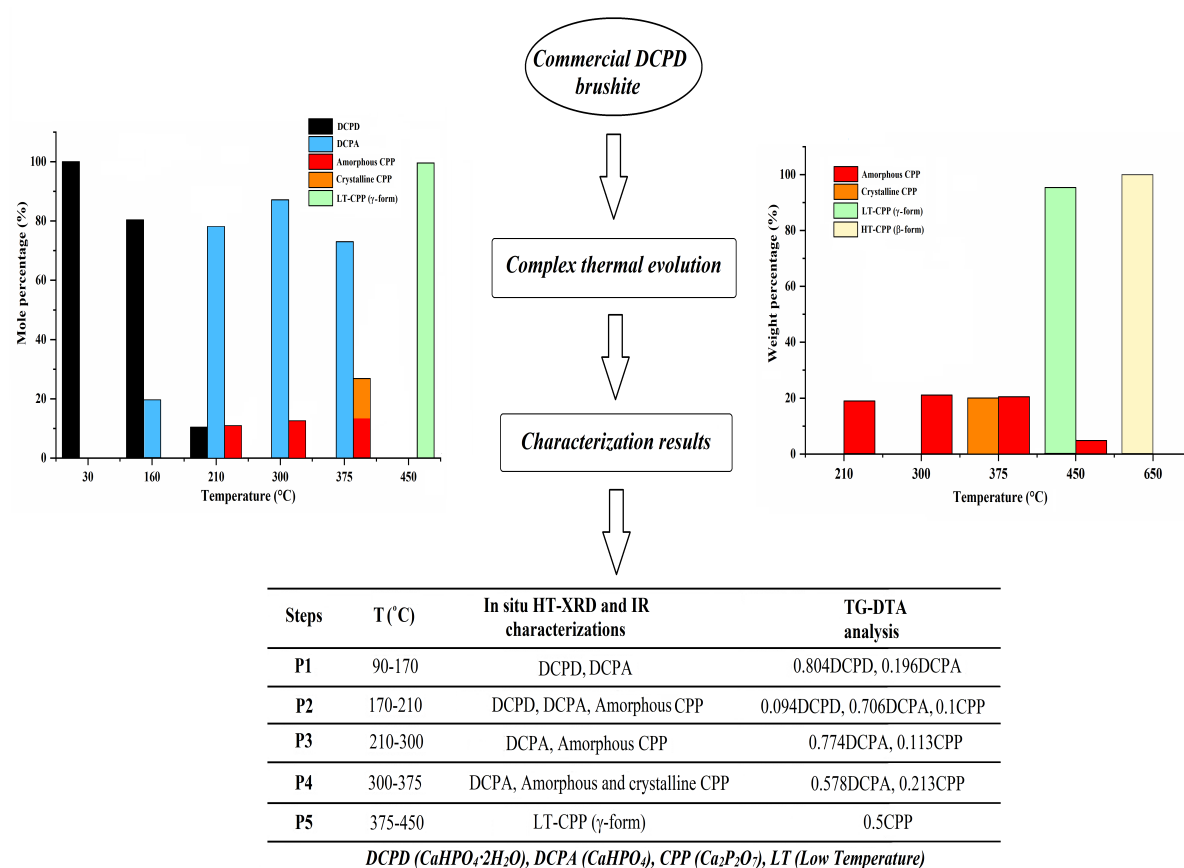
Mouatamid El Hazzat, Adnane El Hamidi, Mohammed Halim, Said Arsalane*

Laboratory of Nanomaterials, Nanotechnologies and Environment, Center of Sciences of Materials, Mohammed V University in Rabat, Faculty of Sciences, Avenue Ibn Battouta, BP:1014, 10000 Rabat, Morocco.

*Corresponding author: pr.saidarsalane@gmail.com

(Received 25 November 2020, Accepted 12 February 2021)

Graphical abstract



Highlights

- The thermal decomposition of Brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was in situ investigated.
- Complex dehydration behavior of Brushite due to the formation of an amorphous phase.
- The metastable amorphous calcium phosphate has been identified and characterized.
- The decomposition mechanism of Brushite leads to a complex biphasic system.

**Complex evolution of phase during the thermal investigation of
Brushite-type calcium phosphate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**

Abstract

This study focused on a detailed examination of the thermal behavior of Brushite-based calcium phosphate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD) to identify and characterize the intermediate phases which have been the subject of previous several controversies. For that, in situ high-temperature X-ray diffraction supported by infrared spectroscopy, thermal analysis, and scanning electron microscopy analysis were used and the results showed that the progressive thermal stress of DCPD in air resulted in a heterogeneous formulation consisting of dibasic calcium phosphate anhydrous (CaHPO_4 , DCPA) and an amorphous phase, which appears at low temperatures (~ 160 °C) and persists up to 375 °C. The deep examination of the amorphous phase by infrared spectroscopy revealed that its chemical composition is similar to that of disordered calcium pyrophosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CPP) with the appearance of a characteristic band $\delta(\text{P-O-P})$, located at 740 cm^{-1} . This IR band is shifted to low frequencies (725 cm^{-1}) as the temperature is increased, indicating the crystallization of the amorphous phase into γ -CPP. The high temperature treatment (≥ 375 °C) leads to β -CPP polymorph. According to the present characterization results, obtaining pure DCPA from the thermal dehydration of DCPD is not effective and leads to biphasic materials including a disordered calcium pyrophosphate phase.

Keywords: dicalcium phosphate dihydrate; dicalcium phosphate anhydrous; in situ high temperature X-ray diffraction; thermal dehydration.

Introduction

The calcium-phosphate system constitutes an attractive class of materials in many fields of science and technology due to its diversity of compositions and structures, depending on the molar ratio Ca/P which can vary from 0.5 to 2 [197-199]. Several two and three-dimensional structures have been isolated and different synthesis strategies have been proposed. Among them, Dibasic Calcium Phosphate Anhydrous (DCPA) (CaHPO_4 , Monetite) and Dibasic Calcium Phosphate Dihydrate (DCPD) ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Brushite) with molar ratio Ca/P=1 have gained much attention owing to their wide applications such as potential precursors for the synthesis of biomaterials useful for the orthopedic engineering and dental implants [200, 1], selective adsorbents of pesticides, organic pollutants and containment matrices of radioactive elements in environmental science [201, 202] and supports of active phases in numerous heterogeneous catalytic reactions, among others vapour-gas conversion of alcohols [203], oxidative dehydrogenation of alkanes [204] and hydroxylation of aromatic compounds [205].

Brushite DCPD remains one of the most studied calcium phosphate materials because it has several other technological applications as additives in food or dietary supplement [206] and in the pharmaceutical industry as tablet excipient and toothpaste [207, 208]. For these various purposes, the thermal degradation of DCPD has been extensively studied for several years using different experimental techniques but controversial results still subsist, principally on the intermediate phases that may be formed during the dehydration process to give crystalline Calcium Pyrophosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CPP) [41, 209-211]. As a result, the mechanism of the dehydration process of DCPD is not yet clear.

Several authors stated that the dehydration of DCPD proceeds through two steps with DCPA and crystalline CPP, respectively as only products formed [36, 37, 40, 212, 213]. While others showed that the dehydration process of DCPD is more complicated and involves the formation of intermediates with indefinite structures [38, 39, 53, 214]. For instance, Lin et al. [36] have examined the dehydration of DCPD by thermogravimetry and conventional X-ray diffraction analysis. According to their results when DCPD was heated up to 300 °C, two water molecules were released with the formation of DCPA, which then converted to crystalline CPP at 500 °C. Similarly, Rabatin et al. [40] pointed out that in humid air the loss of hydrates water proceeds rapidly and DCPD decompose to DCPA and CPP at 135 and 430 °C, respectively. Landin et

al. [212], studied the dehydration process of DCPD up to 240 °C by means of X-ray diffraction equipped with a high temperature camera and Fourier transform Raman spectroscopy. They found that the process led to the formation of DCPA without the occurrence of intermediate phases. Analogous conclusions were also proposed by Mulley [37] and Joshi [213]. However, Dosen and Giese [53] and Myazaki et al. [38] later suggested that an amorphous intermediate phase was formed concomitantly with DCPA during dehydration of DCPD. Likewise, Gisla et al. [39] reported that in dried air, the dehydration process of DCPD takes place in three steps with the formation of amorphous phases of composition $\text{CaHPO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaHPO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, as intermediates between 85 and 240 °C. Rabatin et al. [40] proposed a complex dehydration pathway when the reaction is conducted in the presence of dry air than in humid air. These authors concluded that prolonged heating of the DCPD to 135 °C could lead to a lower hydrate of formula $\text{CaHPO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, with x ranges from 0.9 to 1.2, and which is then converted to amorphous DCPA at 195 °C. The dehydration behavior of DCPD was also examined by Duff [214] who found that two molecules of DCPD combine and eliminate one water molecule at 105 °C then formed an intermediate phase of composition $\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ which turns into DCPA at 165 °C. Based on this brief literature report, it seems that the thermal dehydration process of DCPD is not yet clearly established especially with regard to the number of stages as well as the intermediate phases which can be occurred during heating. Several suggestions have been found doubtful, in the absence of in situ investigations by appropriate analytical techniques.

For that, we have undertaken in this work the thermal dehydration of commercial Brushite DCPD using in situ high temperature X-ray diffraction (HT-XRD) in order to identify and characterize the nature and composition of the possible intermediate phases encountered. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), simultaneous thermogravimetry-differential thermal analysis (TG-DTA) and scanning electron microscopy (SEM-EDX) were also utilized to provide complementary information about products that may form during the dehydration process of DCPD material including the eventual presence or absence of the amorphous phase.

III.1. Material and methods

III.1.1. Material

All the calcium phosphates used in this work are commercial products of analytical grade, Brushite DCPD ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (Riedel-de Haën, > 98 wt.%) and Monetite DCPA (CaHPO_4)

(Fluka, > 98.5 wt.%). Prior experiments, the samples were first checked by thermogravimetry analysis to ensure the number of hydration molecules.

III.1.2. Methods

III.1.2.1. High temperature X-ray diffraction (HT-XRD)

An X-ray powder diffractometer (Shimadzu-6100) equipped with a variable temperature attachment (model HA-1001) was used to explore the evolution of phases. A sample of Brushite DCPD was filled in an alumina holder and exposed to CuK α ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0.15419$ nm) radiation (40 kV \times 30 mA) in a continuous temperature step scan operation mode from 30 to 650 °C at a heating rate of 10 °C min⁻¹. During the experiment, the sample was maintained 30 min at the selected temperature prior to being analyzed over the angular range from 5 to 50 °(2 θ) at scanning speed of 0.03 °s⁻¹. The resulting mineral phases were identified using Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) database.

In order to determine the composition of the different products including the eventual amorphous phase which could form during the in situ thermal treatment of the DCPD in air, HT-XRD analysis was carried out using Silicon 640 as internal standard reference. Prior the XRD scans, DCPD and Si powders with a mass ratio 80%:20% were intimately homogenized for 30 min in an agate mortar and then heated at selected temperatures. The HT-XRD patterns were treated using Rietveld method (FullProf program) combined with Quantitative Phase Analysis (QPA) as has been detailed elsewhere [215]. The Rietveld procedure scales all crystalline phases included in the refinement to a total of 100%, if any non-crystalline phase is present, the internal standard content would be overestimated by the Rietveld analysis. The amount of internal standard at each dehydration step must be corrected since the loss of water during heating leads to an increase in the Si content in the initial mixture. The corrected amount of silicon was calculated as follows [215]:

$$W\%_{\text{Si (corrected)}} = \frac{W\%_{\text{Si (Known)}}}{W\%_{\text{(total)}} - W\%_{\text{(water loss)}}}$$

Where $W\%_{\text{(total)}}$ is the amount of DCPD and Si, and $W\%_{\text{(water loss)}}$ is the weight loss of water deduced from the TG analysis of DCPD at the same heating rate as that taken during the HT-XRD analysis (10 °C min⁻¹).

The quantification of amorphous phase is given by the following equations:

$$(\text{wt. \%})_k = (\text{wt. \%})_{k(\text{FullProf})} \times \frac{(\text{wt. \%})_{\text{Si}(\text{FullProf})}}{(\text{wt. \%})_{\text{Si}(\text{corrected})}}$$

Where $(\text{wt. \%})_{\text{Si}(\text{FullProf})}$ is the percentage of silicon calculated by FullProf and $(\text{wt. \%})_{\text{Si}(\text{corrected})}$ is the corrected weight percent of silicon, and $(\text{wt. \%})_k$ is the weight percent of phase k.

$$(\text{wt. \%})_{\text{Amorphous}} = 1 - \sum_{k=1}^n (\text{wt. \%})_k + (\text{wt. \%})_{\text{Si}(\text{Known})}$$

With $(\text{wt. \%})_{\text{Amorphous}}$ is the percentage content of amorphous phase.

III.1.2.2. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR)

The FTIR-ATR analysis was carried out at room temperature on the phases obtained after heating the DCPD in a tubular oven at the same temperatures as those used for the in situ HT-XRD experiments. Spectra were recorded on a Jasco FTIR 4600 spectrometer equipped with an attenuated total reflection (ATR) Pro-One module. The samples were scanned at ambient temperature, in the range from 4000-400 cm^{-1} using a resolution of 4 cm^{-1} .

III.1.2.3. Thermal analysis (TG-DTA)

Simultaneous TG-DTA analysis of the DCPD sample was performed on a LabsysTM Evo (1F) Setaram apparatus under non-isothermal conditions from 30 to 700 °C at 10 °C min^{-1} . Experiments were conducted on 10.0 ± 0.1 mg of samples, placed in an alumina pan under air atmosphere of 40 mL min^{-1} . Thermal results were done in duplicate to ensure reproducibility of experiments.

III.1.2.4. Scanning electron microscopy (SEM-EDX)

SEM micrographs were recorded on a Jeol JSM-IT100 scanning electron microscope equipped with an Energy Dispersive X-ray (EDX) system in order to get information about the morphology of particles and microstructure of the products formed after different heating temperatures. Before examination, the powder sample was deposited on thin films of amorphous carbon and coated with gold (2 nm).

III.2. Results and discussion

III.2.1. In situ high temperature X-ray diffraction (HT-XRD)

To get information on the possible phases formed during the thermal dehydration process of

DCPD, series in situ HT-XRD experiments were performed as described in the method section and the resulting patterns obtained at different selected temperature are shown in **Fig. III-1(a)**. At room temperature (30 °C), the XRD diagram shows a high crystalline phase and all observed peaks are matched with those of the standard DCPD (JCPDS card No. 9-77). According to the crystallographic data previously obtained by Neutron and X-ray diffractions [12, 15], the DCPD crystallizes in the monoclinic unit cell with space group Ia. Its structural framework consists of a linear arrangement of corrugated CaHPO_4 sheets, normal to [010] axis. These sheets are interconnected through two types of water molecules, which are joined together by hydrogen bonds thus forming a tridimensional network.

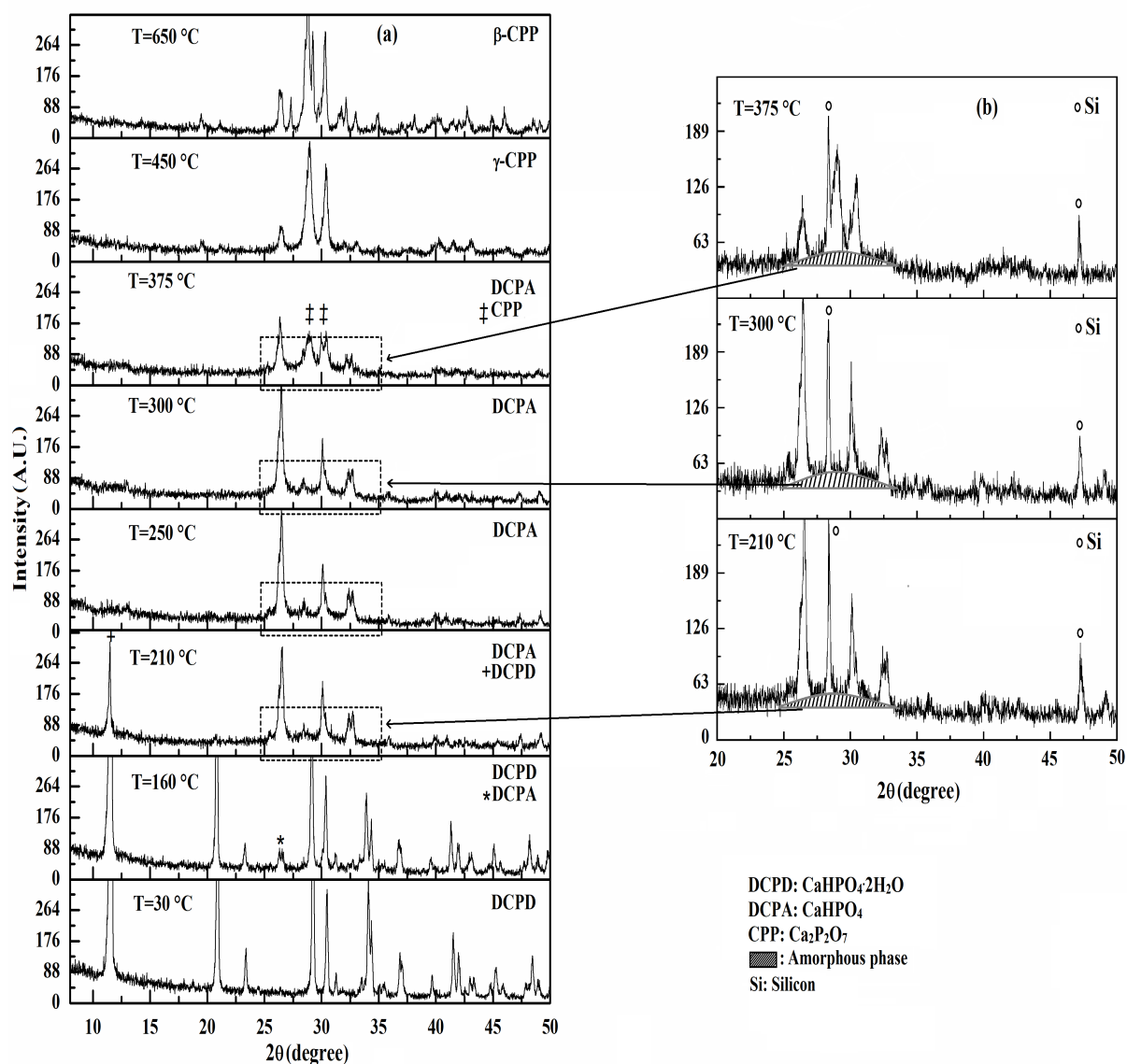
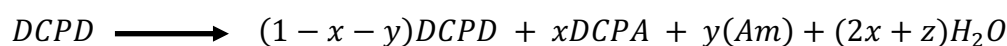


Figure III- 1 : In situ HT-XRD diagrams of DCPD

By increasing the temperature up to 160 °C, the Bragg peak intensities of DCPD relatively decreased and concomitantly a new broad and weak peak emerged at 26.4 °(2θ) which is attributed to a maximum XRD reflection of Monetite DCPA (CaHPO_4) with JCPDS card No. 9-80. At 160 °C, the DCPD starts to decompose into DCPA with partial loss of water molecules and no other crystalline phases were observed. Indeed, the DCPA crystallizes in the triclinic system ($\bar{P}1$) and its crystal structure can be described by infinite corrugated sheets of $[\text{HPO}_4^{2-}]_n$ linked by Ca-O polyhedra [15]. More than 210 °C, the dehydration process of the DCPD still persists and the reflection peaks of DCPA visibly appear. The broad reflections of DCPA observed at this temperature are probably linked to the difference in microstructure between the DCPD and DCPA materials, and to the crystallization kinetics of DCPA that is slower under the experimental analysis conditions. It should be noted that at 210 °C, the existence of an amorphous phase cannot be excluded since a broad hump between 23 and 35 °(2θ) was observed in the XRD patterns (**Fig. III-1(b)**). This amorphous phase is formed parallel to the DCPA even below 210 °C and kept up to 375 °C as previously reported in the literature [53]. The reaction scheme of the dehydration step at 210 °C can be written as follows:



Where *Am* indicates the amorphous phase and *z* is the corresponding number of water molecules losses.

As shown in **Fig. III-1(a)**, the DCPA phase is stable in the range of temperature between 210 and 300 °C. The poorly crystalline DCPA observed is probably related to the concomitant presence of the amorphous phase that arises in wide temperature range (**Fig. III-1(b)**) and to crystals form of DCPA particles issued from DCPD which are different from those of commercial DCPA. For comparison, **Fig. III-2** shows the XRD diagrams of DCPA obtained after in situ heating the commercial DCPD at 300 °C (30 min), DCPD heated in an air oven at 300 °C (24 h) and commercial DCPA.

At 375 °C, the intensity of DCPA peaks significantly decreases and a new poorly crystalline phase is observed and attributed to low temperature calcium pyrophosphate (LT-CPP). At this temperature, the presence of the amorphous phase is also observed in XRD pattern. The composition of the phases estimated from the in situ HT-XRD data using the Rietveld method combined with the quantitative phase analysis for all explored dehydration temperatures (**Table III-1**) shows that the percentage of the amorphous phase increases with the increase of DCPD

dehydration process and reaches a maximum of about 21 wt. % in the temperature range between 300 and 375 °C and then it tends to disappear in favor of the crystallization of high temperature calcium pyrophosphate (HT-CPP) when the temperature exceeds 450 °C.

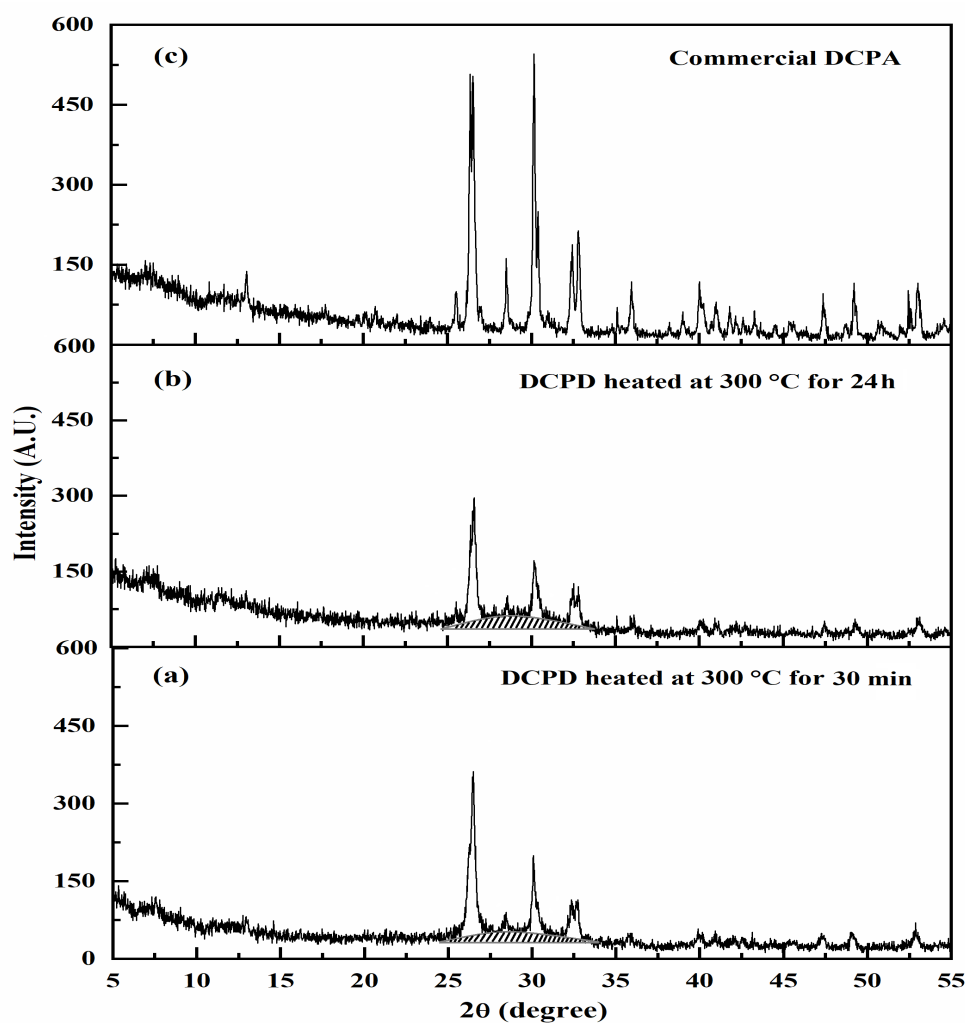


Figure III- 2 : XRD patterns of DCPD heated at 300 °C for 30 min (a), for 24 h (b) and commercial DCPA (c)

Table III- 1 : Quantification of the phases from HT-XRD experiments

T (°C)	wt. % DCPD	wt. % DCPA	wt. % CPP	wt. % Am
30	100	0	0	0
160	83.9	16.1	0	0
210	11.3	69.8	0	18.9
300	0	78.9	0	21.1
375	0	59.3	20.1	20.6
450	0	0	95.2	4.8
650	0	0	100	0

The comparison of our results with those reported by Dosen and Giese [53] who evaluated amorphous calcium phosphate by using conventional XRD at ambient temperature shows great consistency. Indeed, these authors indicated that the maximum of the amorphous phase composition was observed of about 43 wt.% at 240 °C and when the dehydration process of the DCPD was conducted on a heating rate of 1 °C min⁻¹. This excessive value (43 wt.%), by comparison with our results (21.1 wt.% at 300 °C), seems to be due to the kinetics of the amorphous phase formation and to the differences in the operating conditions used. On the other hands, the more heating rate increases, the more the formation temperature moves towards higher temperatures and the more the amorphous phase content decreases [216].

Further heating the DCPD to 450 °C results in the total disappearance of DCPA and substantial formation of LT-CPP ($\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\gamma\text{-CPP}$) (JCPDS card No.17-499). Finally, the XRD pattern obtained at 650 °C showed the crystallization of HT-CPP polymorph ($\beta\text{-CPP}$) with JCPDS card No. 9-346. From the HT-XRD results, it is clear that dehydration of DCPD is complex and occurs in two distinct stages. The first one consists of the formation of DCPA and an amorphous calcium phosphate phase at temperature below 300 °C. The second stage, occurred at high temperature, leads to CPP materials by condensation process of DCPA and crystallization of the amorphous phase.

From the foregoing, it should be noted that obtaining pure DCPA from thermal dehydration of DCPD is not completely effective, contrary to what is suggested in some earlier studies [217, 218]. However, pure DCPA can be directly prepared from stoichiometric mixture of soluble calcium reagents and phosphoric acid at 80 °C as reported in several reports [69, 219].

III.2.2. FTIR-ATR spectroscopy

FTIR-ATR analysis allowed the identification of the possible phases obtained after heating the DCPD material, in particular the amorphous phase previously observed in the XRD experiments. The spectra obtained at different temperatures are presented in **Fig. III-3**.

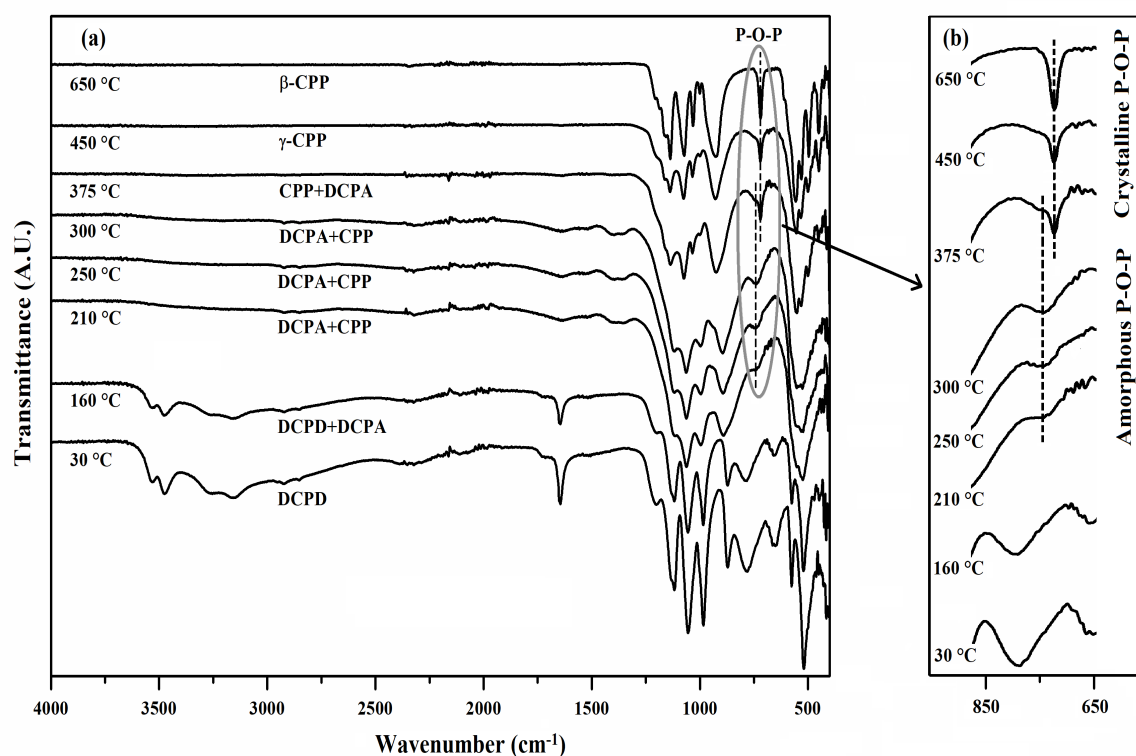


Figure III- 3 : FTIR-ATR profiles of DCPD and its thermal dehydration products

At ambient temperature, the IR spectrum shows a similar signature to that of the standard DCPD [13, 220]. In the region $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, two distinct doublets are visible, the first one with components located at 3531 and 3475 cm^{-1} and the other with components at 3263 and 3158 cm^{-1} . These bands are assigned to the O-H stretching modes belonging to two kinds of crystallization water molecules, in agreement with the crystal structure data [30]. The water molecule also shows another band at about 1645 cm^{-1} due to O-H bending mode [221]. The main characteristics of internal modes of tetrahedral $[\text{PO}_4]$ groups are observed between $1150\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ and $650\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ [31]. The bands at frequencies 1215 , 875 and 780 cm^{-1} are due to vibration modes of P-O-H and P-OH of $[\text{HPO}_4^{2-}]$ species, respectively [31, 32]. For IR spectra of heated materials, there is a strong evidence for the dehydration process. Indeed, the crystallization band intensities of water molecules decrease gradually until their almost total disappearance at $210\text{ }^\circ\text{C}$ and three new weaker vibrations give rise at 2923 , 2851 and 2320 cm^{-1} which are inferred to different kinds of hydrogen bonds belonging to DCPA structure [15, 30]. It should be noted that above $160\text{ }^\circ\text{C}$ a weak flared band was shown around 740 cm^{-1} and becomes clearly visible with increasing temperature up to $375\text{ }^\circ\text{C}$ (**Fig. III-3(b)**). At $T \geq 375\text{ }^\circ\text{C}$, an additional IR band appeared at 725 cm^{-1} . As the process temperature increases over 300

$^{\circ}\text{C}$, the band at 740 cm^{-1} gradually disappears while the intensity band at 725 cm^{-1} increases and becomes narrower. These two bands are assigned to $\delta(\text{P-O-P})$ of pyrophosphate groups $[\text{P}_2\text{O}_7^{4-}]$, as reported for many pyrophosphate materials [222, 223]. The first (740 cm^{-1}) was attributed to the amorphous CPP and the second at 725 cm^{-1} to crystalline CPP. As can be seen, the possible phase that is formed during the dehydration process of DCPD is the CPP compound and no other reported composition of calcium phosphates. This CPP phase was previously reported by Duff [214] as a result of the direct product of DCPD when heated over $270\text{ }^{\circ}\text{C}$. The same author suggested that the calcium pyrophosphate formed during heating could have a composition similar to that of γ -CPP but without giving any evidence. Alike, the calcium pyrophosphate (CPP) was also observed in the IR spectra obtained by Dosen and Giese [53], although its associated band was not signaled and nor discussed. According to our HT-XRD results (**Fig. III-1(b)**), the large hump observed between 23 and $35\text{ }^{\circ}(2\theta)$ and which is previously assigned to disordered phase of calcium phosphate is responsible for the occurrence of the band at 740 cm^{-1} in the IR spectra. As can be seen in **Fig. III-3(b)**, the broad shape of this band and its relatively high frequency value confirm the presence of a disordered CPP material (Amorphous CPP). Further heating, the IR profiles change and a new phase appeared which is assigned to crystalline γ -CPP. Concomitantly, the band which observed at 740 cm^{-1} disappears at beyond $375\text{ }^{\circ}\text{C}$ to the profit of sharp one at 725 cm^{-1} indicating the total transformation of the amorphous CPP into an ordered LT-CPP with γ polymorph structure (**Fig. III-3(b)**). At $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, γ -CPP converts to HT-CPP polymorph (β -CPP) as previously reported in the literature [224].

According to HT-XRD and FTIR-ATR experiments, the amorphous CPP arises from the partial dehydration of DCPD and reaches a maximum between $300\text{-}375\text{ }^{\circ}\text{C}$. The crystalline CPP phase firstly appears at $T \geq 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ and essentially comes from DCPA material. When the temperature increases further, all the resulting products (amorphous CPP and DCPA) convert to LT-CPP (γ -CPP) and then to HT-CPP (β -CPP). **Fig. III-4** shows the distribution of the crystalline and amorphous CPP during thermal treatment of the DCPD.

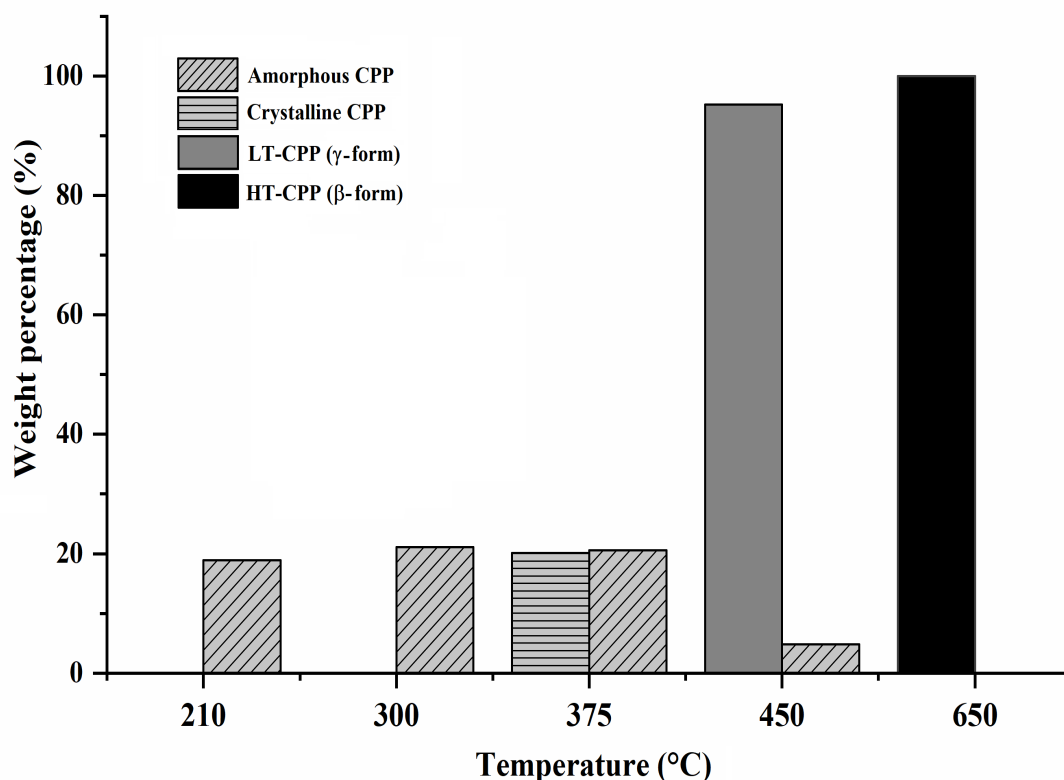


Figure III- 4 : Distribution of crystalline and amorphous CPP phases during the thermal dehydration of the DCPD

III.2.3. Simultaneous TG-DTA analysis

A study of the thermal dehydration of DCPD was also carried out using the TG-DTA technique, in order to confirm our previous interpretations made in the HT-XRD and FTIR analyzes. **Fig. III-5** shows the thermal profiles of DCPD performed at 10 °C min^{-1} under air flow (40 mL min^{-1}) from ambient temperature up to 700 °C . The thermograms obtained are similar to those reported by several authors [225, 226] and show a complex thermal behavior characterized by a progressive dehydration of the DCPD. Five mass loss steps (Pi) accompanied with endothermic effects can be distinguished in thermal curves. **Table III-2** shows the thermal characteristics of DCPD observed as a function of temperature. All degradation steps correspond to elimination of water molecules at different degrees, in similarity with results previously obtained by Frost et al. [211] when studying the thermal degradation of mineral Brushite (DCPD) using TG combined with MS spectroscopy.

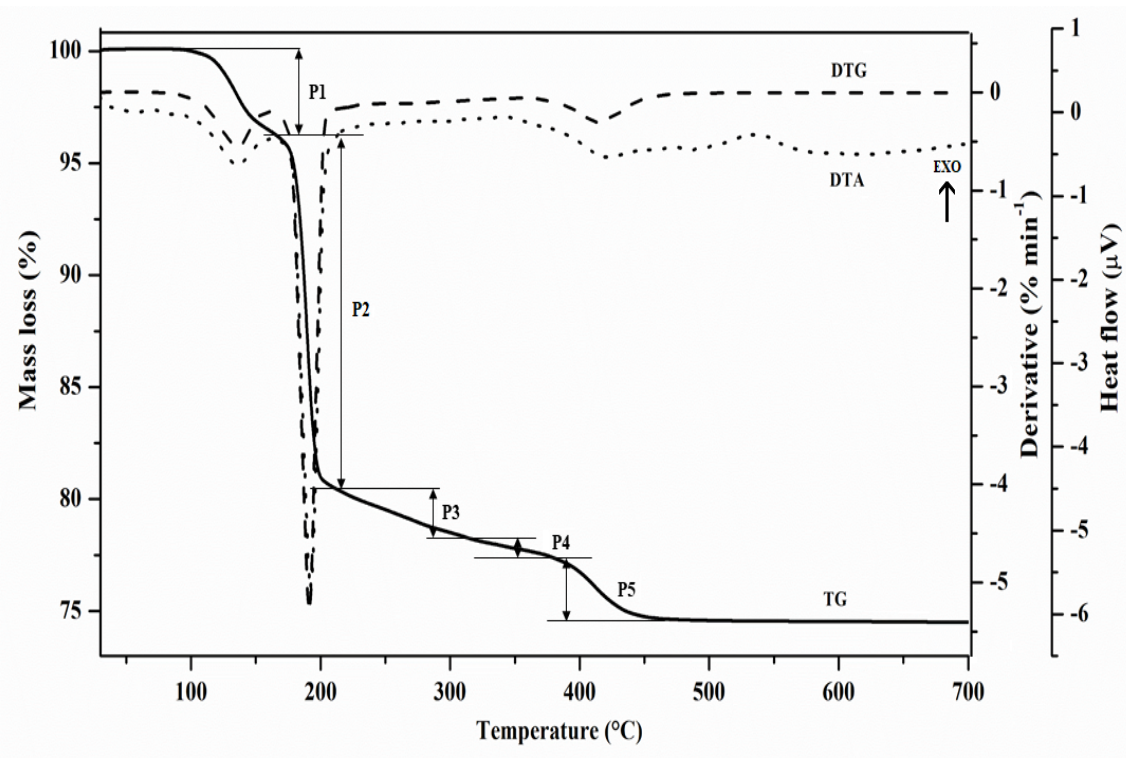


Figure III- 5 : Thermal dehydration profiles of DCPD material

Table III- 2 : Thermal dehydration characteristics of DCPD

Steps	P1	P2	P3	P4	P5	Total mass loss	
Temperature (°C)	90-170	170-210	210-300	300-375	375-450	Experimental	Theoretical
Mass loss (%)	4.11	15.89	2.10	1.02	2.99	26.11	26.17
Mass loss (mol)	0.393	1.519	0.201	0.098	0.286	2.497	2.50

Based on the results obtained by HT-XRD and FTIR analyzes, the possible phases corresponding to each thermal degradation step are presented in **Table III-3** and the comparison of the weight percentage of CPP from HT-XRD and Thermal analysis are illustrated in **Table III-4**.

Table III- 3 : Correlation of TG-DTA data with HT-XRD and FTIR analyzes

Steps	T (°C)	XRD and IR identification	TG-DTA analysis
P1	90-170	DCPD, DCPA	0.804DCPD, 0.196DCPA
P2	170-210	DCPD, DCPA, Amorphous CPP	0.094DCPD, 0.706DCPA, 0.1CPP
P3	210-300	DCPA, Amorphous CPP	0.774DCPA, 0.113CPP
P4	300-375	DCPA, Amorphous and crystalline CPP	0.578DCPA, 0.213CPP
P5	375-450	LT-CPP (γ -form)	0.5CPP

Table III- 4 : Comparison of CPP content obtained from HT-XRD and TG analysis

Steps	T (°C)	wt.% CPP (HT-XRD)		wt.% CPP (TG analysis)
		crystalline CPP	Amorphous CPP	
P1	90-170	0	0	0
P2	170-210	0	18.9	18.5
P3	210-300	0	21.1	21.4
P4	300-375	20.1	20.6	40.8
P5	375-450	95.2	4.8	100

Thermal results of the DCPD show a great concordance with those obtained by HT-XRD and FTIR analyzes (**Table III-3**). Indeed, the disordered phase which has been controversial in the literature was therefore identified in this study as amorphous calcium pyrophosphate (Am-CPP). This amorphous phase appears increasingly dependent on heating and is transformed into crystalline γ -CPP when the temperature increases (**Table III-4**). Further heating up to 650 °C, an exothermic effect in DTA curve was observed at 535 °C without mass loss and attributed to the transformation of γ -CPP (LT-CPP) into high temperature allotropic form β -CPP (HT-CPP). From the above results, the combination of both techniques HT-XRD and TG-DTA allowed to remove completely the ambiguity of the phases produced during the thermal dehydration of DCPD, in particular the amorphous phase object of controversies in the literature. This combination of the techniques also revealed that obtaining pure DCPA from the thermal dehydration of DCPD is not entirely effective because of the presence of the amorphous phase which occurs at low temperature ($T < 210$ °C) and which then directly transforms into LT-CPP (**Fig. III-6**). The maximum of the DCPA obtaining from commercial DCPD is observed at 300 °C with mole percentage of 87.3 %, as shown in **Fig. III-6**.

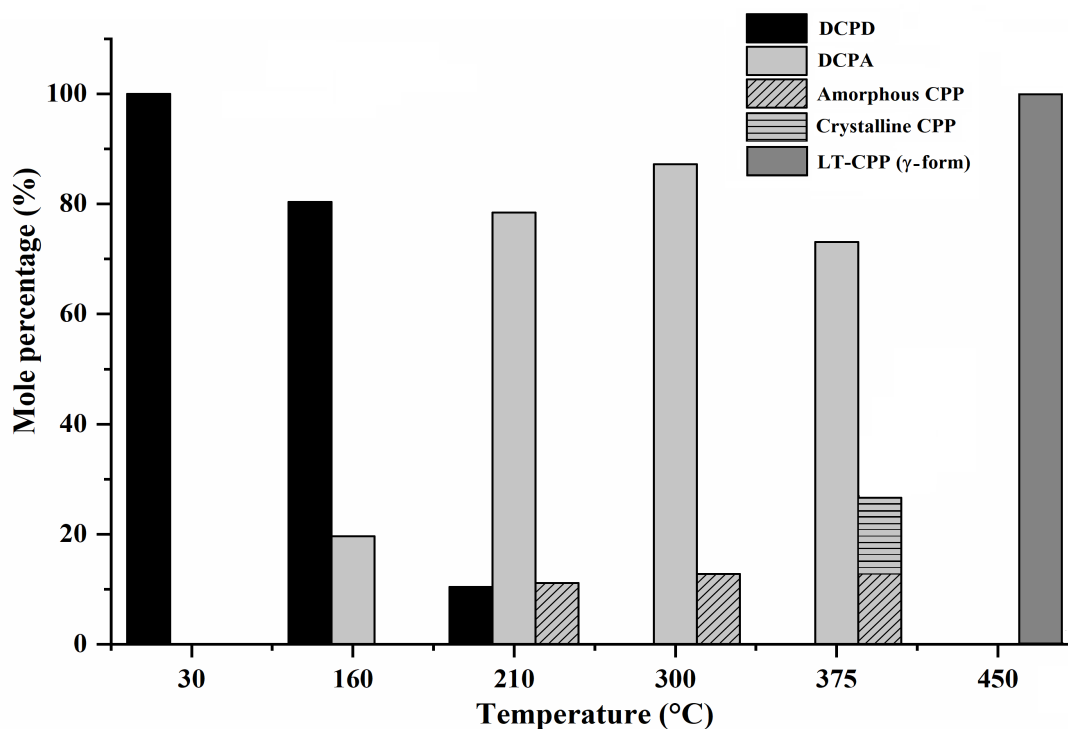


Figure III- 6 : Mole percentage of products formed from commercial DCPD versus temperature

III.2.4. SEM-EDX analysis

The phases obtained after in situ HT-XRD analysis of the DCPD at different temperatures were further subject to SEM-EDX examination to explore the microstructure and texture of the resulted products. **Fig. III-7** displays the micrographs of SEM analysis. As can be seen from **Fig. III-7(a)**, the morphology of commercial DCPD particles is dominated by plate-shaped crystals superimposed showing the sheet structure of DCPD as reported for other sources of DCPD [227, 228]. This microstructure persists even for DCPA crystals (**Fig. III-7(b)**), when DCPD is heated up to 210 °C. At 375 °C (**Fig. III-7(c)**), the flat plate morphology of DCPD disappears completely in favor of large particles of different sizes asserting the presence of CPP phase, as shown generally in CPP materials [229, 230]. The texture of the particles becomes well organized when the heating temperature reaches 450 °C indicating the appearance of the LT-CPP phase (γ-CPP) (**Fig. III-7(d)**). By heating up to 650 °C (**Fig. III-7(e)**), the γ-CPP microstructure changes and appears to be dominated by small particles of the HT-CPP allotropic form (β-CPP). The SEM results are found in good agreement with those obtained by HT-XRD, FTIR spectroscopy and thermal analyzes.

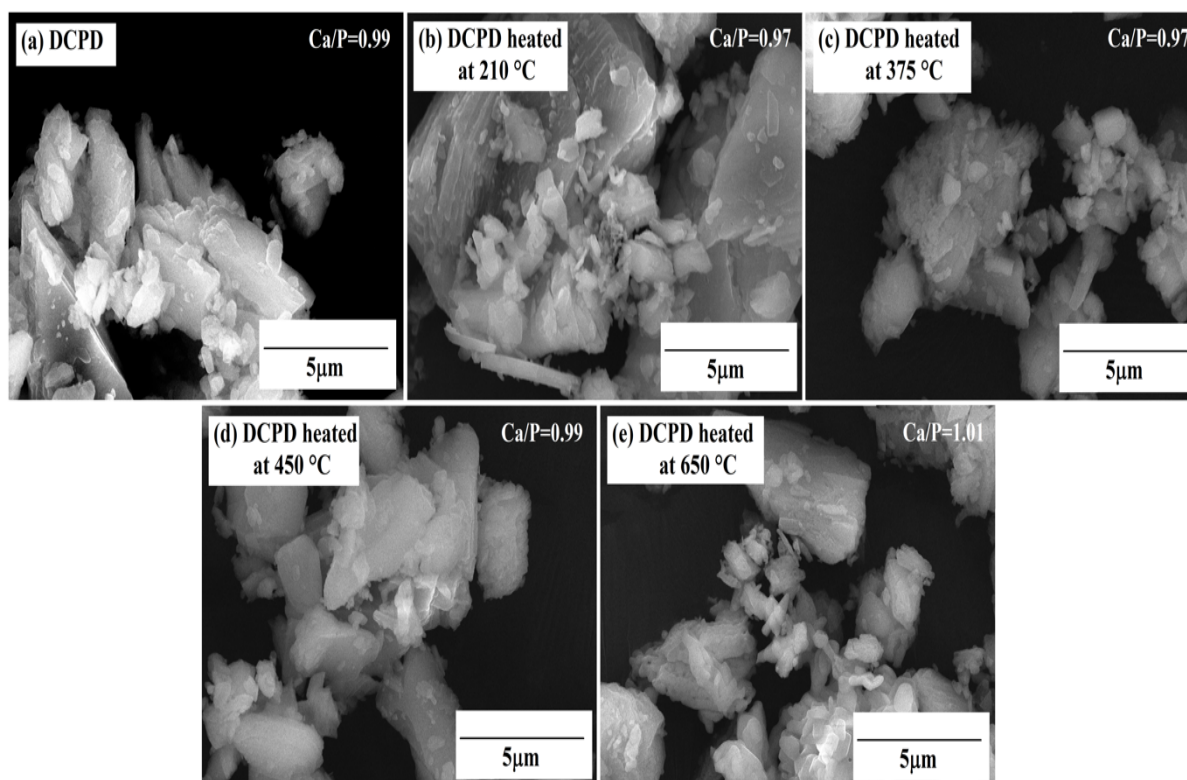


Figure III- 7 : SEM-EDX images of the DCPD versus temperature

Conclusion

Calcium phosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, DCPD) is an important material used in medical industry and modern technologies. The thermal dehydration of DCPD was subject of numerous previous studies due to the complexity of its mechanism process especially, the intermediate phases that can occur during heating. However, some controversies still remain about the nature and composition of the amorphous phase encountered during the thermal process. In this report, we have undertaken the thermal dehydration of DCPD using in situ HT-XRD experiments. The XRD results showed the presence of an amorphous intermediate product, which appeared at low dehydration temperature ($T < 210\text{ }^\circ\text{C}$) and becomes clearly visible at the temperature of $375\text{ }^\circ\text{C}$. The characterization of the resulted products at different dehydration steps by FTIR spectroscopy indicated that the amorphous phase exhibited a vibration band at 740 cm^{-1} which attributed to $\delta(\text{P-O-P})$ of pyrophosphate species. This IR band disappeared at the temperature more than $375\text{ }^\circ\text{C}$ and a new vibration band emerged at 725 cm^{-1} due to the formation of crystalline calcium pyrophosphate, in good agreement with XRD results. The thermal process of DCPD using TG-DTA showed the complex nature of the degradation reaction. Indeed, five

processes are involved and all are attributed to elimination of water molecules at different degrees. The thermal reaction equations corresponding to each degradation step were proposed according to the results of HT-XRD, FTIR, TG-DTA analyzes and SEM-EDX observations. An exothermic effect appeared at 535 °C was assigned to γ -CPP \longrightarrow β -CPP allotropic forms. The results obtained in the present work made it possible to remove the ambiguity regarding the identification of the amorphous phase formed during thermal degradation of DCPD and showed that the pure DCPA could not be obtained from DCPD material.

Acknowledgements

This research was supported financially by the Mohammed V University, Morocco and by the Hassan II Academy of Science and Technology, Morocco. The authors thank the technical staff of the analysis and characterization platform, FSR Rabat, for their assistance in the experimentation.

References

- [197] N. Eliaz, N. Metoki, Calcium phosphate bioceramics: a review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications, *Materials* 10(4) (2017)334.
- [198] J. Wang, H. Yao, G. Liu, G. Jin, G. Chen, A. Qin, P. Zhu, Transparent nano hydroxyapatite coated platform for bone cell imaging, *Materialia* 12(2020)100745.
- [199] S. Saxena, W. Chang, A. Fakhrzadeh, N.S. Murthy, W. Zhang, J. Kohn, P.C. Yelick, Calcium phosphate enriched synthetic tyrosine-derived polycarbonate–dicalcium phosphate dihydrate polymer scaffolds for enhanced bone regeneration, *Materialia* 9(2020)100616.
- [200] A.H. Touny, M.M. Saleh, Fabrication of biphasic calcium phosphates nano whiskers by reflux approach, *Ceram. Int.* 44(14)(2018)16543-16547.
- [201] M.M. Mirković, T.L. Pašti, A.M. Došen, M.Z. Čebela, A.A. Rosić, B.Z. Matović, B.M. Babić, Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite, *RSC Adv.* 6(15)(2016)12219-12225.
- [202] A.F.T. El-Din, E.A. Elshehy, M.O.A. El-Magied, A.A. Atia, M.E. El-Khouly, Decontamination of radioactive cesium ions using ordered mesoporous monetite, *RSC Adv.* 8(34)(2018)19041-19050.
- [203] Z. Benzekri, K.E. Mejdoubi, S. Boukhris, B. Sallek, B. Lakhri, A. Souizi, Dicalcium phosphate dehydrate DCPD as a highly efficient and reusable catalyst for Knoevenagel condensation, *Synth. Commun.* 46(5)(2016)442-451.

- [204] C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J.Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz, M. Ziyad, Oxidative dehydrogenation of propane over chromium-loaded calcium-hydroxyapatite, *Appl. Catal. A: Gen.* 356(2)(2009)201-210.
- [205] M. Bahidsky, M. Hronec, Direct hydroxylation of aromatics over copper-calcium-phosphates in the gas phase, *Catal. Today* 99(1-2)(2005)187-192.
- [206] M. Sánchez-Paniagua López, B. López-Ruiz, A sensitive glucose biosensor based on brushite, a biocompatible cement, *Electroanal.* 23(1)(2011)280-286.
- [207] J.M. Lausier, C.W. Chiang, H.A. Zompa, C.T. Rhodes, Aging of tablets made with dibasic calcium phosphate dihydrate as matrix, *J. Pharm. Sci.* 66(11)(1977)1636-1637.
- [208] L. Medvecky, R. Stulajterova, M. Giretova, J. Mincik, M. Vojtko, J. Balko, J. Briancin, Effect of tetracalcium phosphate/monetite toothpaste on dentin remineralization and tubule occlusion in vitro, *Dent. Mater.* 34(3)(2018)442-451.
- [209] A.M. Kaushal, V.R. Vangala, R. Suryanarayanan, Unusual effect of water vapor pressure on dehydration of dibasic calcium phosphate dihydrate, *J. Pharm. Sci.* 100(4)(2011)1456-1466.
- [210] M.C. Ball, M.J. Casson, Dehydration of calcium hydrogen phosphate dihydrate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1)(1973)34-37.
- [211] R.L. Frost, S.J. Palmer, Thermal stability of the 'cave' mineral brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Mechanism of formation and decomposition, *Thermochim. Acta* 52(1-2)(2011)14-17.
- [212] M. Landín, R.C. Rowe, P. York, Structural changes during the dehydration of dicalcium phosphate dihydrate, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2(3)(1994)245-252.
- [213] V.S. Joshi, M.J. Joshi, FTIR spectroscopic, thermal and growth morphological studies of calcium hydrogen phosphate dihydrate crystals, *Cryst. Res. Technol.* 38(9)(2003)817-821.
- [214] E.J. Duff, Orthophosphates. XIII. Thermal decomposition of secondary calcium orthophosphate (CaHPO_4) and secondary calcium orthophosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 21(8)(1971)233-235.
- [215] I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlet, Quantitative phase analysis. In R.E. Dinnebier and S.J.I. Billinge, Eds., *Powder Diffraction: theory and practice*, (2008)298-331.
- [216] P.T. Williams, S. Besler, D.T. Taylor, The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition, *Fuel* 69(12)(1990)1474-1482.
- [217] K. Rubini, E. Boanini, A. Bigi, Role of aspartic and polyaspartic acid on the synthesis and hydrolysis of brushite, *J. Funct. Biomater.* 10(1)(2019)11.

- [218] C. Drouet, C. Largeot, G. Raimbeaux, C. Estournès, C. Dechambre, C. Combes, C. Rey, Bioceramics: spark plasma sintering (SPS) of calcium phosphates, *Adv. Sci. Tech.* 49 (2006)45-50.
- [219] M. Švecová, V. Bartůněk, Facile synthesis of monetite nanoparticles from basic raw materials, *Ceram. Int.* 44(13)(2018)16079-16082.
- [220] A. Hirsch, I. Azuri, L. Addadi, S. Weiner, K. Yang, S. Curtarolo, L. Kronik, Infrared absorption spectrum of brushite from first principles, *Chem. Mater.* 26(9)(2014)2934-2942.
- [221] R. Jayasree, T.S. Kumar, R. Venkateswari, R.P. Nankar, M. Doble, Eggshell derived brushite bone cement with minimal inflammatory response and higher osteoconductive potential, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 30(10)(2019)113.
- [222] R.L. Kohale, S.J. Dhoble, Optical performance of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ pyrophosphate phosphor synthesized via modified solid-state diffusion, *J. Mol. Struct.* 1170(2018)18-23.
- [223] Z. Zyman, M. Epple, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov, O. Prymak, K. Loza, Peculiarities in thermal evolution of precipitated amorphous calcium phosphates with an initial Ca/P ratio of 1:1, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 28(3)(2017)52.
- [224] A.D. Anastasiou, M. Nerantzaki, A.P. Brown, Drug loading capacity of microporous β -pyrophosphate crystals, *Mater. Des.* 168(2019)107661.
- [225] Y. Chen, C. Shen, S. Rashid, S. Li, B.A. Ali, J. Liu, Biopolymer-induced morphology control of brushite for enhanced defluorination of drinking water, *J. Colloid Interface Sci.* 491 (2017)207-215.
- [226] H. Schlack, A. Bauer-Brandl, R. Schubert, D. Becker, Properties of Fujicalin, A new modified anhydrous dibasic calcium phosphate for direct compression: Comparison with dicalcium phosphate dihydrate, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 27(8)(2001)789-801.
- [227] H. Nosrati, D. Quang Svend Le, R. Zolfaghari Eameh, C.E. Bunger, Characterization of the precipitated dicalcium phosphate dehydrate on the graphene oxide surface as a bone cement reinforcement, *J. Tissues Mater.* 2(1)(2019)33-46.
- [228] E. Şahin, M. Çiftçioğlu, Monetite promoting effect of citric acid on brushite cement setting kinetics, *Mater. Res. Innov.* 18(3)(2014)138-145.
- [229] J.P. Maity, T.J. Lin, H.P.H. Cheng, C.Y. Chen, A.S. Reddy, S.B. Atla, C.C. Chen, Synthesis of brushite particles in reverse microemulsions of the biosurfactant surfactin, *Int. J. Mol. Sci.* 12(6)(2011)3821-3830.

[230] Z.Z. Zyman, A.V. Goncharenko, D.V. Rokhmistrov, Phase evolution during heat treatment of amorphous calcium phosphate derived from fast nitrate synthesis, *Process. Appl. Ceram.* 11(2)(2017)147-153.

Chapitre IV:

**Complex thermal kinetic study of calcium phosphate biomaterial
CaHPO₄ using the asymmetric deconvolution approach**

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Springer, IF: 4.626)

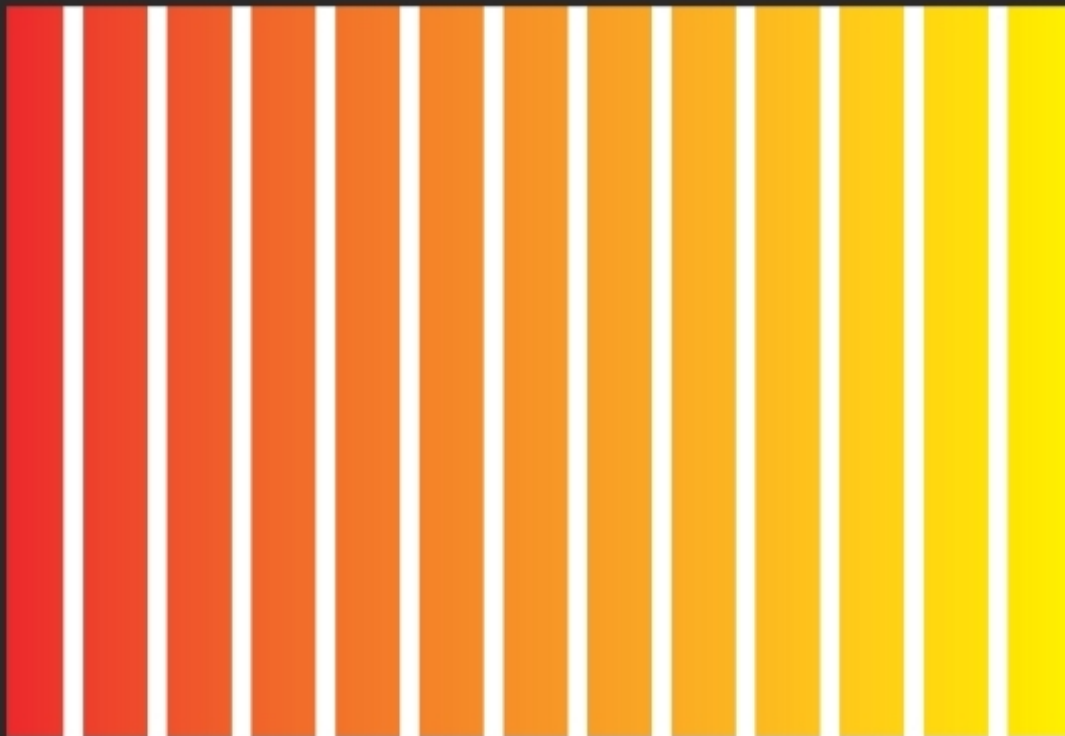
M. El Hazzat, A. Sifou, S. Arsalane, Journal of thermal analysis and calorimetry, (2022)

Volume 135 • Number 6 • March

2 0 1 9

Journal of **THERMAL
ANALYSIS
and CALORIMETRY**

550 600 650 700 750 800 850 900 950 1000 1100 1200 1300°C



WWW.AKADEMIAI.COM



AKADÉMIAI KIADÓ

 Springer

Sommaire du chapitre IV

Abstract	124
Introduction	125
IV.1. Material and methods	126
IV.1.1. Material	126
IV.1.2. Characterization	126
IV.2. Results and discussion	131
IV.2.1. In situ high-temperature XRD analysis.....	131
IV.2.2. FTIR spectroscopy	132
IV.2.3. TG/DTA techniques	133
IV.2.4. SEM analysis.....	135
IV.2.5. Particle size distribution (PSD).....	136
IV.2.6. Kinetic study	137
IV.2.6.1. Peak deconvolution of multi-step processes	138
IV.2.6.2. Estimation of activation energy E_a for isolated processes	140
IV.2.6.3. Determination of the reaction model $f(\alpha)$ and pre-exponential factor A	142
Conclusion	145
References	146

Complex thermal kinetic study of calcium phosphate biomaterial CaHPO₄ using the asymmetric deconvolution approach

Mouatamid El Hazzat, Aicha Sifou and Said Arsalane*

Laboratory of Nanomaterials, Nanotechnologies and Environment, Mohammed V University in Rabat, Faculty of Sciences, Avenue Ibn Battouta, BP:1014, 10000 Rabat, Morocco.

*Corresponding author: pr.saidarsalane@gmail.com

Abstract

The complex dehydroxylation kinetic of calcium phosphate biomaterial CaHPO₄ was investigated using non-isothermal thermogravimetry/differential thermal analysis and multi-peak fitting method, under air flow at different heating rates. The overlapped kinetic curves were separated into two independent steps by the asymmetric Fraser-Suzuki function and the thermal characteristics with kinetic parameters were determined. For each step, the activation energy E_a was evaluated using model-free isoconversional methods of differential Friedman (Fr) and, integral Ozawa-Flynn-Wall (OFW) and Kissinger-Akahira-Sunose (KAS). The E_a calculations showed close values for integral methods by comparison with results of the differential Fr. The best fit of experimental kinetic curves was achieved by considering the KAS activation energy and Johnson-Mehl-Avrami (JMA(n)) as the adequate function model with a nucleation-growth mechanism. Both dehydroxylation steps of biomaterial were attributed to the microstructure heterogeneity including two kinds of particle size and shape as was confirmed by dynamic light scattering (DLS) analysis and SEM microscopy.

Keywords Calcium phosphate · DCPA biomaterial · Multi-step kinetics · Thermal analysis · Dehydroxylation reaction

Introduction

Calcium phosphate-based biomaterials gained much interest in recent decades because of their several medical applications, in particular as bone substitutes [1, 231]. Among them, hydroxyapatite (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HAp) plays an important role owing to its chemical and structural similarity to human hard tissues and also for its osteoconductive ability, making it a suitable candidate for bone regeneration applications [231, 232]. However, this formulation of calcium phosphate system shows some disadvantages due to its limited in vivo bioresorption of human bones [233, 234]. According to recent findings, dibasic calcium phosphate anhydrous CaHPO₄, also called Monetite or DCPA biomaterial has the best resorption application in the calcium phosphate system [235, 236]. This property is related to the greater solubility of DCPA and to its simple conversion into HAp in physiological medium [236]. Besides, DCPA is also used in toothpastes, food processing industry and emulsifier [237]. In environmental catalysis, synthesized DCPA functionalized with chitin and modified with copper nanoparticles showed a promising catalyst support for the reductive degradation of colorants at ambient temperature [238] and a potential candidate for antibacterial applications [239]. The effectiveness of the DCPA material in various technological applications is largely based on its physicochemical properties such as texture, chemical composition and particle size [240, 241], this is why it continues to attract the attention of specialists and the medical industry.

DCPA could be provided in two ways either wet synthesis or solid-state reaction. The wet synthesis, include hydrothermal processes [58], crystallization from solutions [242], precipitation from microemulsion [243], and microwave-assisted method [244]. In solid-state, the DCPA is obtained by heating dibasic calcium phosphate dihydrate (CaHPO₄ · 2H₂O, Brushite or DCPD) between 100 and 300 °C [37], but recently it has been shown that the thermal protocol leads to an impure product [245].

Despite the efforts made to better understand the properties of DCPA biomaterial, some ambiguity still remain regarding the evolution of the material under temperature stress, especially the thermal kinetics. In fact, the DCPA exhibits a one-step irreversible process, consisting in the formation of calcium diphosphate (γ-Ca₂P₂O₇, γ-CPP) at high temperature [69, 246]. Earlier, Wikholm et al. [246] examined the dehydroxylation of DCPA between 25 and 750 °C and they reported a one step process for the conversion reaction into γ-CPP, with an activation energy of 204.8 kJ mol⁻¹. Later, Mulongo-Masamba et al. [69] studied the

dehydroxylation kinetics of synthesized DCPA using simultaneous TG/DTA techniques. These authors showed a single step of the thermal process characterized by an Avrami Erofeev nuclei growth mechanism with an activation energy of $299.4 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. The dehydroxylation of DCPA has also been reported as a multistep mechanism involving two reactions but without any discussion or detailed thermokinetic study [52, 247, 248].

In this context, the complex kinetics of commercial DCPA biomaterial under non-isothermal conditions were initiated in order to clarify the different stages that may exist during the dehydroxylation reaction and to compare the kinetic results with those comprising a single-step process. In the present study, a multi-peak fitting method has been applied to complex thermal curves to isolate the overlapping steps using the asymmetric Fraser-Suzuki function. For each reaction step, kinetic parameters were estimated by the non-isothermal model-free of integral methods such as Kissinger-Akahira-Sunose (KAS), Ozawa-Flynn-Wall (OFW) and the differential Friedman (Fr) method to evaluate the activation energy and, “nonlinear regression” with the Šesták-Berggren function ($SB(C, n, m)$) as the reaction model to determine the solid-state reaction mechanism.

IV.1. Material and methods

IV.1.1. Material

Commercial dibasic calcium phosphate anhydrous (DCPA, CaHPO₄, $\geq 98 \text{ wt.}\%$) powder was purchased from Sigma-Aldrich (USA) and served as received. Before use, the material purity was checked by X-ray diffraction and thermogravimetric analysis.

IV.1.2. Characterization

In situ high-temperature X-ray powder diffraction (HT-XRD) patterns were obtained using an X-ray diffractometer (Shimadzu-6100, Japan) equipped with a 3 kW X-ray generator (Cu(K α) radiation, $\lambda = 0.15419 \text{ nm}$) and one-dimensional detector. The X-ray diffraction patterns were recorded in the range 10° to $55^\circ 2\theta$ with a scan speed of 2° min^{-1} in steps of 0.02° . High-temperature experiments were conducted using a variable temperature accessory (model: HA-1001). The powder was placed in a rectangular alumina sample holder and then subjected to a controlled temperature program (25, 250, 412, 435 and 520°C), in static air at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. The powder was maintained for 5 min at each final temperature before data acquisition.

The Fourier transform infrared (FTIR) analysis was performed using a Jasco FT/IR 4600 (Germany) instrument equipped with an attenuated total reflectance Jasco ATR PRO ONE attachment, which contains a single-reflection diamond crystal. The FTIR spectra were taken between 4000-400 cm⁻¹ with 64 scans and at a resolution of 4 cm⁻¹. The measurements were carried out at ambient conditions on the phases obtained after each selected temperatures.

The microstructure was explored using scanning electron microscopy (SEM, Thermo Fisher Quattro ESEM) combined with a field emission gun and an energy dispersive X-ray spectrometer (ESEM-FEG-EDX). Before examination, the powder sample was deposited on thin films of amorphous carbon and coated with gold (2 nm).

The particle size distribution of the DCPA powder was evaluated at ambient temperature by dynamic light scattering (DLS) using a Zeta-sizer ZS instrument (Malvern, UK) operating with 633 nm He-Ne laser. Samples were prepared by dispersing small amounts of dried powder in 100 % deionized water followed by ambient sonication for 10 min. Triplicate runs were taken from the particle suspensions applying refractive index of 1.50 for calcium phosphate particles and of 1.33 for the dispersant.

Thermo-analytical (TA) measurements were carried out using a simultaneous non-isothermal thermogravimetry analysis (TG) and differential thermal analysis (DTA) on a Setaram LabsysTM Evo (France) instrument. Synthetic air (ALPHAGAS, $\chi = 99.99\%$) was used as a purge gas with a flow rate of 60 mL min⁻¹. An alumina crucible was filled with about 8 mg of powder sample and heated at different heating rates: $\beta = 5, 10, 15$ and 20 °C min⁻¹ from room temperature up to 600 °C. For each recording, triplicate non isothermal runs for the selected heating rate were performed under the same conditions in order to ensure the good reproducibility of the experiments.

IV.1.3. Theoretical basis of the kinetic study

The main objective of studying the kinetics of most solid-state reactions is to predict the different steps that can occur during the thermal transformations. In solid phosphate-based systems, many thermal processes are complex and include several overlapping sub-reactions. According to the latest recommendations of international confederation for thermal analysis and calorimetry (ICTAC), the complete resolution of the kinetic study consists of the determination of the kinetic triplet for each separated process, i.e. E_a is the apparent activation

energy, A is the pre-exponential factor, $f(\alpha)$ represents the mathematical description of the mechanism to be assumed for the process [189].

Usually in a single-step heterogeneous reaction, the overall reaction rate normalized under non-isothermal conditions (constant heating rate $\beta=dT/dt$) is expressed in equation (1) as follows:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} = k(T) f(\alpha) \quad (1)$$

Where t is the instantaneous time of the reaction process, α represents the extent of conversion, $k(T)$ denotes the dependence of the rate constant on temperature T , and $f(\alpha)$ describes the reaction model. By extending this relationship to a partially overlapping multi-step reaction process, the overall reaction rate is expressed using the weighed sum of the normalized reaction rates of the component reaction steps by considering the contribution χ_j of each reaction step, as shown in equation (2):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{n=1}^j \chi_j \frac{d\alpha_j}{dt} = \sum_{n=1}^j \chi_j k_j(T) f_j(\alpha_j), \quad \sum_{n=1}^j \chi_j = 1 \quad (2)$$

Subscript j distinguishes different pseudo-components involved in the complex reaction process and each component has its proper $k(T)$ and $f(\alpha)$. If the Arrhenius law assumption is valid, then the rate coefficient $k(T)$ can be represented as follows:

$$k(T) = A e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

Thus, for a single pseudo-component reaction process, the kinetic equation of the j^{th} pseudo-component becomes equation (4).

$$\frac{d\alpha_j}{dt} = A_j e^{-\frac{E_j}{RT}} f_j(\alpha_j) \quad (4)$$

Where A_j , E_j , R , and T are the pre-exponential factor, the activation energy, universal gas constant and instantaneous temperature, respectively.

Identification of pseudo components by peak deconvolution

In complex solid-state reactions, the complete kinetic study of the overall processes is challenging and consists of the separation of partially overlapped processes into individual ones. The full-scale nonlinear optimization of a set of the suggested kinetic equations (known as multivariate kinetic analysis) [164] can be used to separate and solve the complex thermal

reactions. Alternatively, an interesting way to analyze complex kinetics of materials is the mathematical deconvolution using appropriate functions. The most popular is based on the Fraser-Suzuki equation because it takes into account the effect of the asymmetry of the thermal peaks and it is valid if the partially overlapped processes are independent [188, 192]; equation (5).

$$y = a_0 e \left[-\ln 2 \left[\frac{1}{a_3} \ln \left(1 + 2a_3 \frac{x-a_1}{a_2} \right) \right]^2 \right] \quad (5)$$

Where a_0 , a_1 , a_2 , and a_3 are: amplitude, position, half width and shape (asymmetry) of the curve, respectively.

This function is suitably applied on reaction rate, da/dt , as a function of temperature (or time) in order to separate the complex thermal processes. Subsequently, the already separated contributing processes are independently studied by thermokinetics to evaluate the kinetic parameters.

Kinetic triplets analysis

To estimate the kinetic parameters; particularly the activation energy when kinetics follows a single expression such as (equation 4); various methods can be considered. The simplest is certainly the Friedman’s differential method [168], based on the logarithmic form of equation (4):

$$\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,\beta} \right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (6)$$

At α constant, the plot of $\ln[(d\alpha/dt)_{\alpha,\beta}]$ vs. $1/T_{\alpha,\beta}$, leads to a set of straight lines whose slope gives E_α . Besides, the integral methods are also used for investigation of kinetic study. Integral methods are relatively less sensitive to data noise as compared to differential isoconversional methods and commonly offer consistent E measurements. In order to determine reliable E_α vs. α value, a generalized integral isoconversional method can be presented through the following mathematical formula [249]:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_\alpha^b} \right) = \text{Const} - \frac{aE_\alpha}{RT_\alpha} \quad (7)$$

Where a and b are the constants which depend on the temperature integral approximation [159]. For various integral isoconversional methods, a and b take specific values, for example (a , b)

= (1, 2) in the case of Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) method [250, 251] and $(a, b) = (1.052, 0)$ for Ozawa-Flynn-Wall (OFW) method [155]. The E_a at a particular conversion α is estimated from the slope of $\ln(\beta/T_a^b)$ vs. $(1/T_a)$.

For the function $f_j(\alpha)$ at each reaction step j , an empirical kinetic model that accommodates different types of the physico-geometrical reaction mechanisms and those that deviate is needed to obtain the sophisticated fit for the apparent shape of the separated kinetic data. The Šesták-Berggren model ($SB(C, n, m)$) [175, 189, 252] is the typical example of such empirical kinetic model with the high flexibility needed for the fitting, as follows:

$$f(\alpha) = C(1 - \alpha)^n \alpha^m \quad (8)$$

The most appropriate parameters, C_j , n_j , m_j and A_j of the respective reaction steps are optimized simultaneously by the nonlinear least square analysis [172, 252]. However, it is recognized that the simultaneous optimization of a large number of parameters has great risk on the reliability of the kinetic calculation. Therefore, it is always required to set the appropriate initial values of all the parameters [172], in order to avoid any mutually dependent variations of the kinetic parameters. The values of (E_{aj}) were substituted from the results of the preliminary kinetic approaches using the isoconversional analyses. The initial C , n and m parameters in the SB model were set to $SB(1, 1, 0)$, which is the first-order kinetic model. Then, the values of A_j were initially approached by graphically comparing the experimental and calculated kinetic curves. Under these parameters, the optimization computation was performed by nonlinear regression to minimize the sum of squares of the differences between the experimental and calculated kinetic curves (RSS), as follows in equation (9):

$$RSS = \sum_1^N \left(d\alpha/dt_j^{exp} - d\alpha/dt_j^{th} \right)^2 \quad (9)$$

Unlike the most common mechanisms in solid-state reactions (Table 1), the SB kinetic model is an empirical equation without physical meaning. Nevertheless, some researchers have found that equation (8) can describe any kinetic model in Table IV-1 just by selecting the proper C , n and m parameters [175, 253]. Consequently, the reliable reaction model can be determined by fitting the resulting $SB(C, m, n)$ equation to the different $f(\alpha)$ functions using a nonlinear regression.

Table IV- 1: Algebraic expressions of $f(\alpha)$ function for the most frequently cited mechanisms in solid state reactions and their equivalent Šesták-Berggren equation [175]

<i>Reaction Models</i>	<i>Symbol</i>	<i>f(α)</i>	<i>g(α)</i>	<i>Equivalent Šesták-Berggren equation</i>
1. Reaction nth order model (Nucleation/Decay):				
First-order	F1	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$	$(1-\alpha)$
2. Phase boundary controlled reaction:				
Contracting area	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	$(1-\alpha)^{1/2}$
Contracting volume	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-\alpha)^{2/3}$
3. Diffusion mechanism:				
Two-dimensional diffusion	D2	$1/-\ln(1-\alpha)$	$\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$	$0.973(1-\alpha)^{0.425}\alpha^{-1.008}$
Three-dimensional diffusion	D3	$3(1-\alpha)^{2/3}/2(1-\alpha)^{1/3}$	$(1-(1-\alpha)^{1/3})^2$	$4.431(1-\alpha)^{0.951}\alpha^{-1.004}$
4. Nucleation and growth mechanism:				
Avrami–Erofeev	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2.079(1-\alpha)^{0.806}\alpha^{0.515}$
Avrami–Erofeev	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$3.192(1-\alpha)^{0.748}\alpha^{0.693}$

IV.2. Results and discussion

IV.2.1. In situ high-temperature XRD analysis

Figure IV-1 shows the XRD diagrams of commercial DCPA subjected to in situ variable temperature programs from ambient up to 520 °C. The XRD pattern of untreated powder (T=25 °C) is assigned to the crystalline monophase DCPA (space group $\overline{P1}$), in accordance with the standard reference data (JCPDS card No. 70-360). Indeed, the commercial DCPA is characterized by two intense diffraction peaks at 26.4° and 30.2° 2θ, corresponding to (200) and (120) planes. However, the synthesized DCPA generally exhibits a single maximum reflection at 26.4° 2θ attributed to a privileged orientation of the crystallites along the (200) plane and leading to a microstructure with regular morphology as previously reported in the literature [69]. The DCPA heated to 250 °C shows no apparent change in the XRD diagram, this is because the structure is stable at this temperature. A further increase in temperature up to 412 °C causes the disappearance of principle diffraction peaks of powder DCPA and the concomitant appearance of the first variety of calcium diphosphate $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ($\gamma\text{-CPP}$). The transformation of DCPA into $\gamma\text{-CPP}$ is complete when the analysis temperature reaches 520 °C.

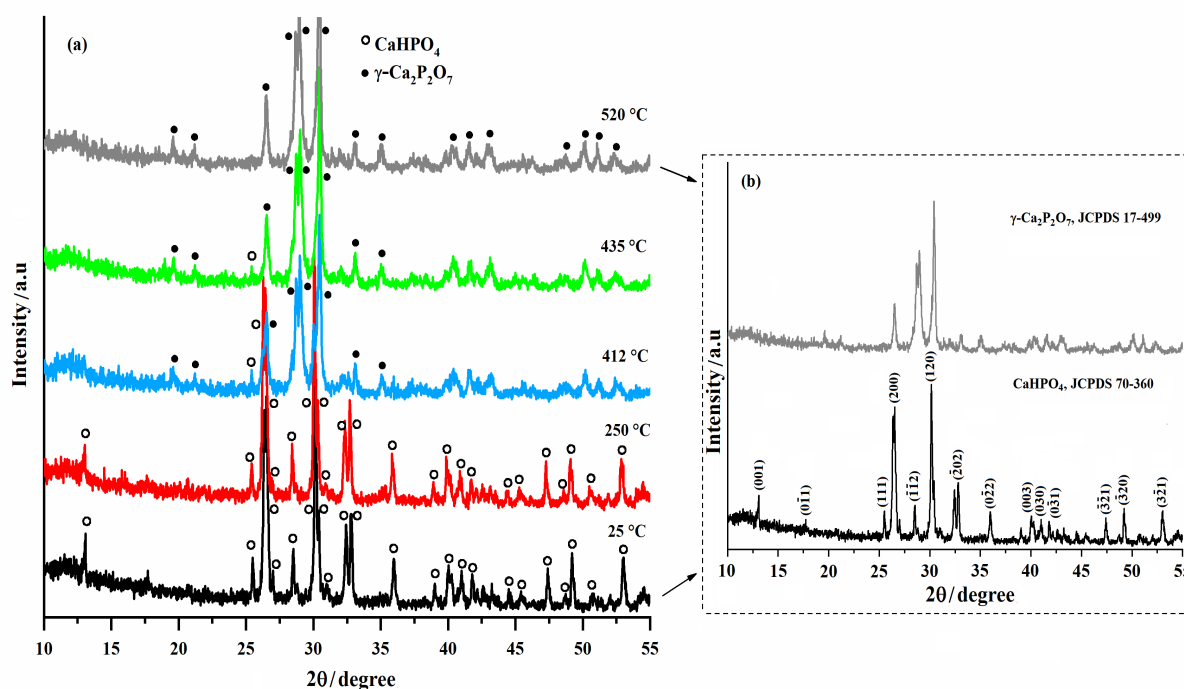
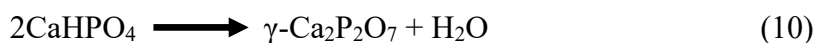


Figure IV- 1 : XRD patterns of commercial DCPA and its calcinations products (a) XRD profiles of pure phases of DCPA and γ -CPP (b)

IV.2.2. FTIR spectroscopy

The adopted operating procedure is similar to that used for XRD measurements. In fact, the samples collected after each explored temperature were subjected to analysis by FTIR-ATR spectroscopy and the results obtained are shown in Figure IV-2. Untreated commercial material exhibited a similar FTIR profile to those reported of DCPA [254, 255]. The FTIR spectrum is dominated by the internal modes of $[\text{PO}_4]^{3-}$ tetrahedra indicating the presence of monophosphate species linked together by hydrogen bonds in accordance with the structural features [48]. Therefore, the vibrational bands observed at 990, 1055 and 1129 cm^{-1} are assigned to P-O stretching whereas the bands at 880, 556 and 529 cm^{-1} are attributed to the P-O(H) stretching of the $[\text{HPO}_4]^{2-}$ and P-O bending, respectively [13, 255]. The bands at 1350 and 1392 cm^{-1} are due to the P-O-H in plane bending and, the bands at 1644, 2327, 2813 and 3173 cm^{-1} correspond to the bending and stretching modes of three distinguished types of hydrogen bonds in the crystal structure of DCPA [13, 255]. During the heat treatment, the condensation reaction of the $[\text{PO}_4]^{3-}$ tetrahedra takes place giving rise to P-O-P bridges by the apparition of a new IR band at 721 cm^{-1} , ascribed to characteristic band of calcium diphosphate $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [69, 256].

The dehydration-condensation (dehydroxylation) reaction is accompanied by the release of H_2O molecules, as shown in equation (10):



According to the FTIR spectra analysis, the dehydroxylation reactions begin at 250 °C and become complete at 520 °C. Between temperatures 250 and 520 °C, there is the presence of a biphasic system consisting of DCPA and calcium diphosphate γ -CPP in agreement with the XRD results.

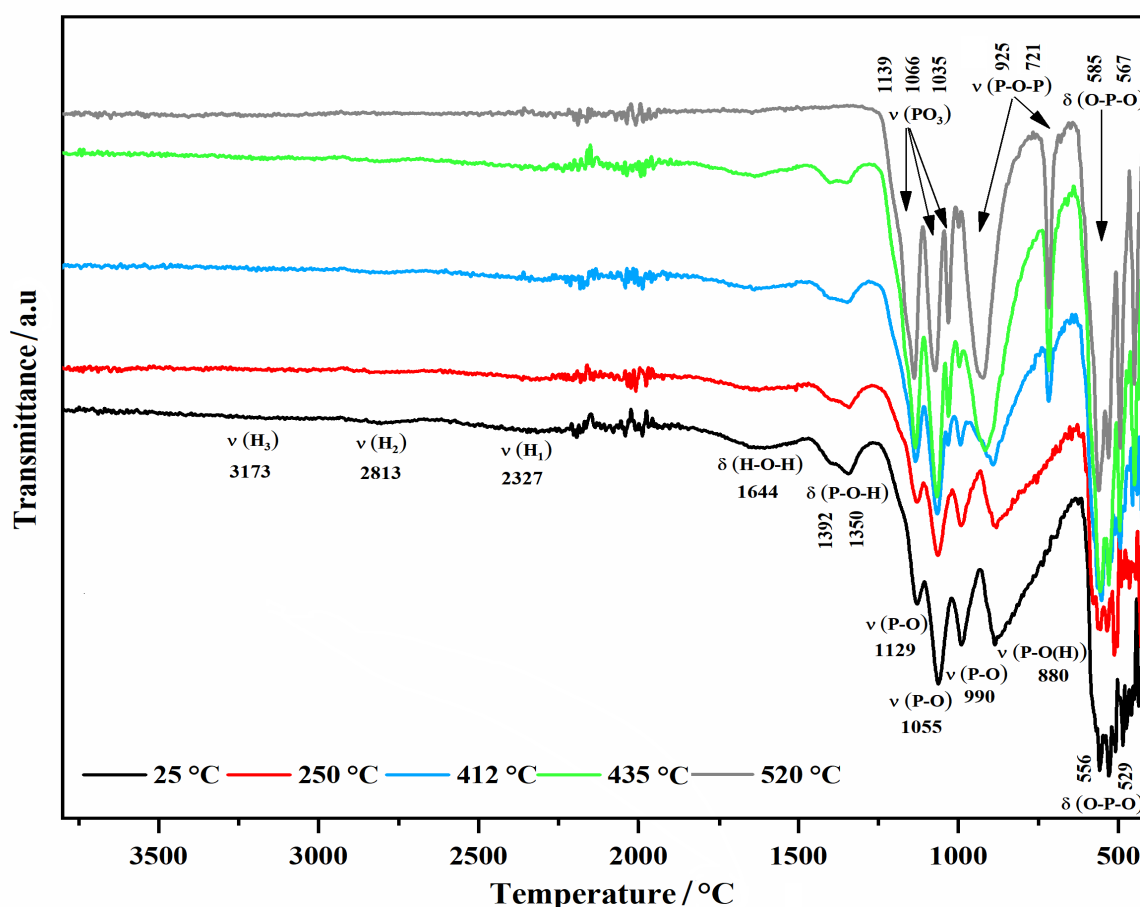


Figure IV- 2 : FTIR spectra of DCPA and its calcinations products

IV.2.3. TG/DTA techniques

The structural changes of DCPA were subsequently studied using thermal analysis techniques. Typical TG, DTG and DTA profiles obtained between 25 and 600 °C at the heating rate of 10 °C min^{-1} are depicted in Figure IV-3. Three endothermic DTA effects were recorded as a function of temperature which corresponding in TG curve to two mass loss regions. The first

region that appeared in the temperature range of 30 and 325 °C with a maximum DTG curve at 100 °C can be attributed to the loss of physical adsorbed water molecules, as reported for many homologous materials [248, 254]. The second part; located between 325 and 550 °C; constitutes the principal mass loss of the material. According to equation (10), it corresponds to total dehydration-condensation of $[\text{PO}_4]^{3-}$ tetrahedra and the formation of diphosphate species $[\text{P}_2\text{O}_7]^{4-}$ by the loss of 6.60 % per mass of water molecules (6.61 % theoretical value). In the DTG profile, the mass loss is accompanied by the overlap of unusual two peaks with maxima at 412 °C and 435 °C, respectively. Such a thermal behavior has already been observed for some synthesized DCPA biomaterials as indicated in Table IV-2.

Table IV- 2 : Comparison of the thermal behavior of the different DCPA phosphates

<i>Reagents</i>	<i>Thermal characteristics of DCPA</i>			<i>References</i>
	<i>First peak</i>	<i>Technique</i>	<i>Second peak</i>	
Solutions of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	369 °C	DSC	405 °C	[52]
Solutions of CaCl_2 and NaH_2PO_4	332 °C	DTA	414 °C	[248]
Solutions of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and KH_2PO_4	365 °C	DSC	434 °C	[254]
Solutions of CaCO_3 and H_3PO_4	467 °C	DTA	-----	[69]
Commercial DCPA (Sigma-Aldrich)	410 °C	DTA	437 °C	This study

On the other hand, the thermal study conducted by Mulongo-Masamba et al. [69] showed that DCPA prepared from aqueous solutions of CaCO_3 and H_3PO_4 displays a single irreversible endothermic DTA peak at 467 °C (Table IV-2). This difference in thermal curves is certainly related to the microstructure nature of the DCPA powder. According to the same authors, the presence of a single DTA signal indicates a relatively regular particle size of the DCPA material. While the appearance of two DTA peaks reflects heterogeneity in morphology and size of particles. It is well known that DCPA phosphate material adopts many shapes, the most popular of which are plate-like crystals and/or rod shaped, according to processing conditions. In our case, the existence of two DTA peaks indicates a heterogeneous texture characterized by two or more particle distributions. By comparison with the results of Table IV-2, the DTA peaks of commercial DCPA shifted to high temperatures, certainly due to the nature of particles. In the literature, the influence of particle size on thermal processes has recently been studied in detail for some reactions [257-259]. A strong dependence of the activation energy and process

complexity on the particle size distribution has been found [257-259]. In Selenium-Tellurium glassy system [259], the existence of a regular particle size exhibits a simple thermal behavior while for two different fraction sizes, there is an apparent secondary process. These thermal results will be confirmed later by other analytical techniques.

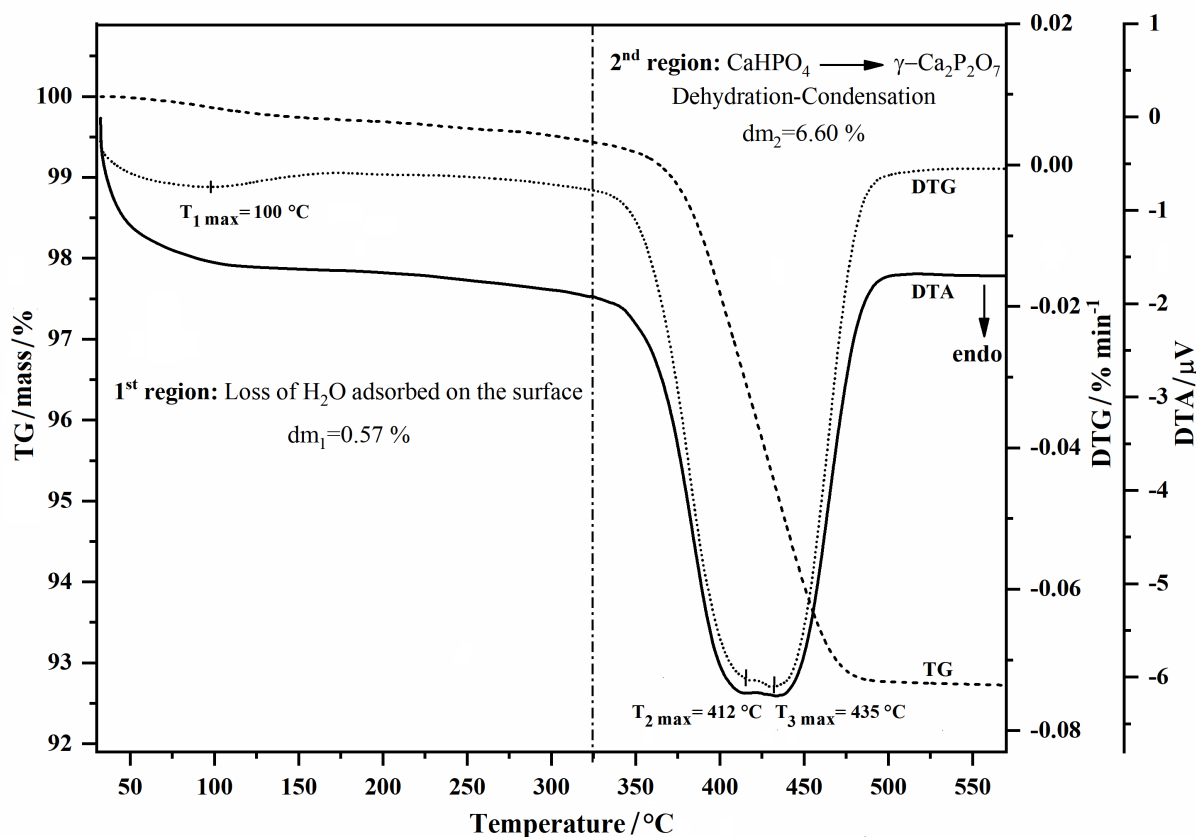


Figure IV- 3 : Thermal profiles TG, DTG, and DTA of DCPA biomaterial at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

IV.2.4. SEM analysis

The microstructural evolution of the DCPA biomaterial during thermal stress was examined by SEM analysis. Figure IV-4 illustrates some images obtained after treatment at 25, 412, 435 and 520 °C. The morphology of commercial DCPA (Figure IV-4(a)) is characterized by a heterogeneous distribution of particles which can be divided into two size categories. Some particles present dimensions smaller than $3\text{ }\mu\text{m}$ while others consist of large dimensions of blocks greater than $5\text{ }\mu\text{m}$. This particle distribution complicates the dehydroxylation of DCPA as seen in the thermal analysis of Figure IV-3. The difference in particle size disappears as the temperature increases, as indicated in Figure IV-4(b, c and d). The microstructure becomes slightly compact and more orderly showing the transformation of DCPA into $\gamma\text{-CPP}$, in good

agreement with the above characterization results.

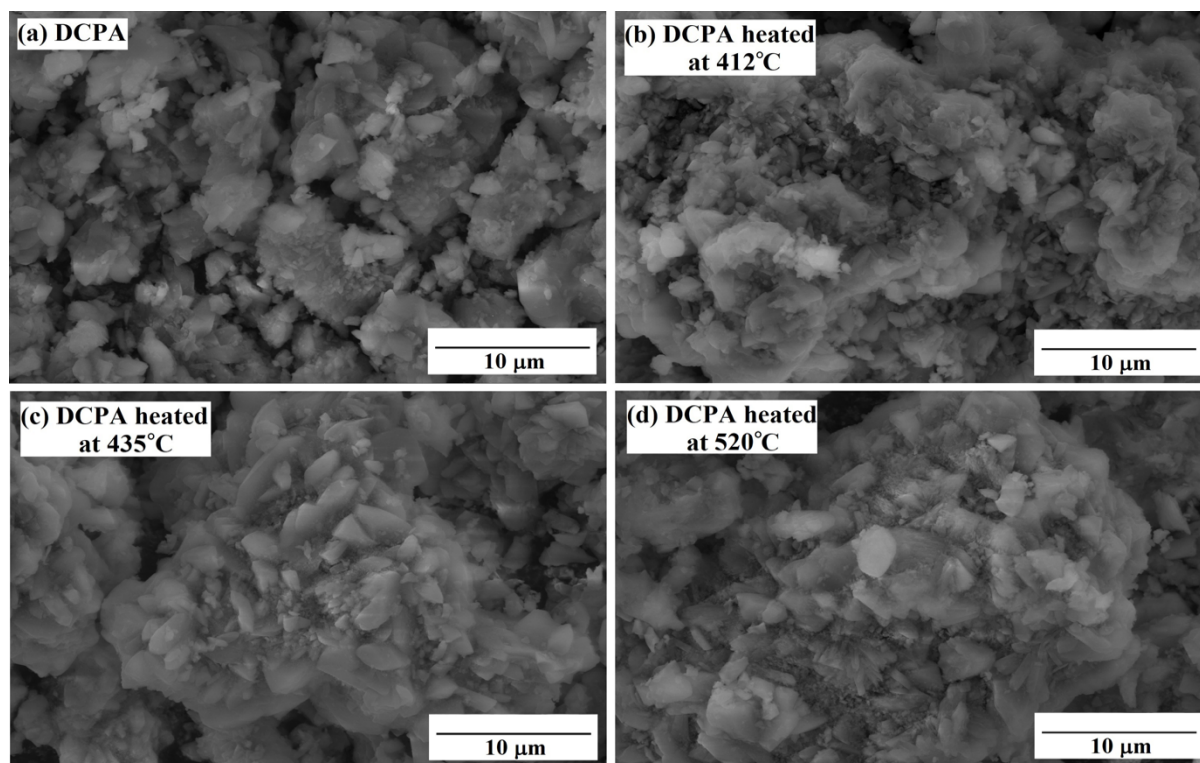


Figure IV- 4 : SEM images of DCPA collected after different heat treatment

IV.2.5. Particle size distribution (PSD)

The particle size distribution of commercial DCPA was measured in aqueous suspension by dynamic light scattering (DLS) technique in order to confirm the presence of a heterogeneous microstructure. The analytical result given in Figure IV-5 shows that the DCPA powder was poly-dispersed and possessed two narrow particle size distributions between 1.3 and 6.5 μm with a poly-dispersity index (PDI) equal to 0.286. Differences in particle size with two narrow peaks are contributed to the agglomeration of the smaller particles to form the larger ones [260]. The experimental values of average DCPA particle diameter and PSD are illustrated in Table IV-3. The mean particle size is 4.92 μm , close to those previously reported [261, 262]. However, based on PSD intensity, 70 % of particles have an average diameter of 2.48 μm whereas 30 % present size of about 5.36 μm . These results are in accordance with the assumption made above and confirm that the particle size distribution of the DCPA powder may be responsible for the occurrence of two stages during the thermal transformation of DCPA into γ -CPP.

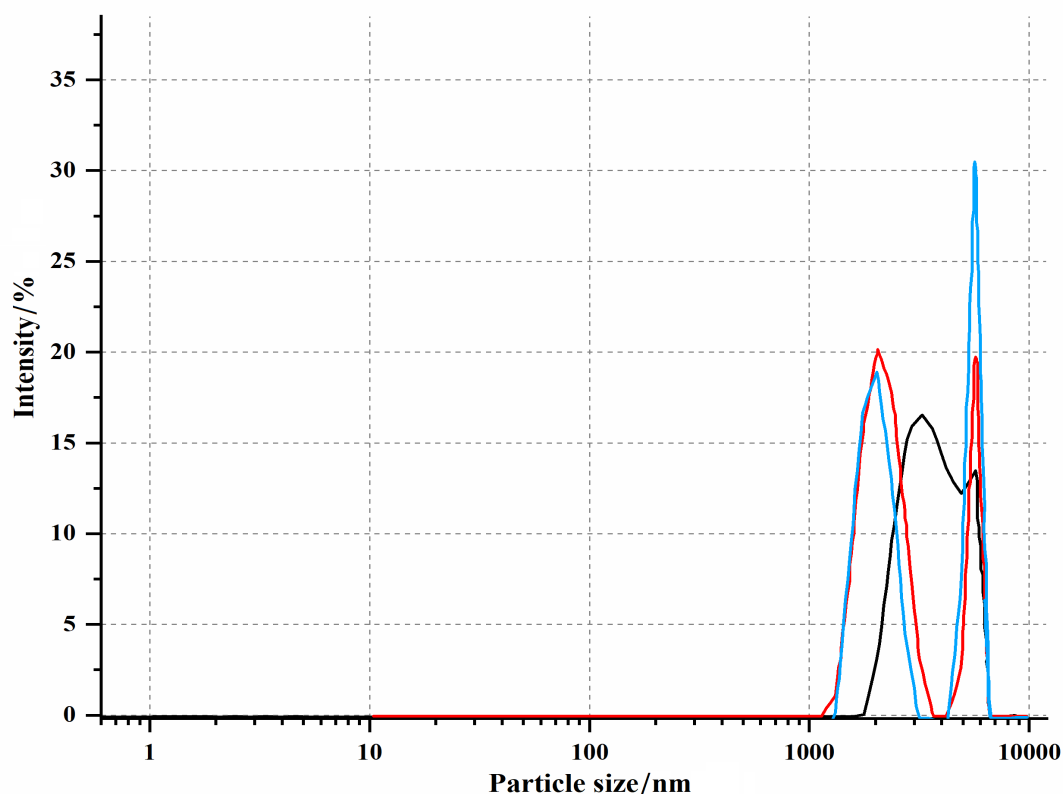


Figure IV- 5 : Size distribution of particles in DCPA biomaterial

Table IV-3 : Average DLS particle size and particle size distribution of commercial DCPA

<i>Size measurements</i>	<i>DCPA suspension</i>
DLS average particle size (d, μm)	4.92
<i>DLS particle size distribution (Intensity)</i>	
Peak 1: d, μm (Int, %)	2.48 (70)
Peak 2: d, μm (Int, %)	5.36 (30)

IV.2.6. Kinetic study

Figure IV-6 presents a complete set of non-isothermal (α -T) and ($d\alpha/dt$ -T) curves constructed from the experimental TG data, corresponding to the thermal dehydroxylation of commercial DCPA in air flow and under linear heating rates of 5, 10, 15 and 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As illustrated in Figure IV-6, the thermal curves showed similar trend for all heating rates explored. The ($d\alpha/dt$ -T) profiles are characterized by a complex behavior formed by two partially overlapped peaks. The maxima of the $d\alpha/dt$ profiles shift to higher temperatures as the heating rate increases and this is related to heat transfer phenomena, frequently observed in TG experiments of solid materials [236]. According to the recommendations of the ICTAC committee, the complex

thermal behavior should be separated into simple processes before determining the kinetic triplet [189]. In the literature, the most popular method for this purpose is the multi-peak fitting approach based on mathematical deconvolution using the asymmetric Fraser-Suzuki function [188, 192]. This procedure has recently been applied in many complex thermal reactions in solid-state, among others, thermal decomposition of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [264], the multi-step dehydration of $\text{Mn}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [256] and the complex decomposition of boric acid H_3BO_3 [266].

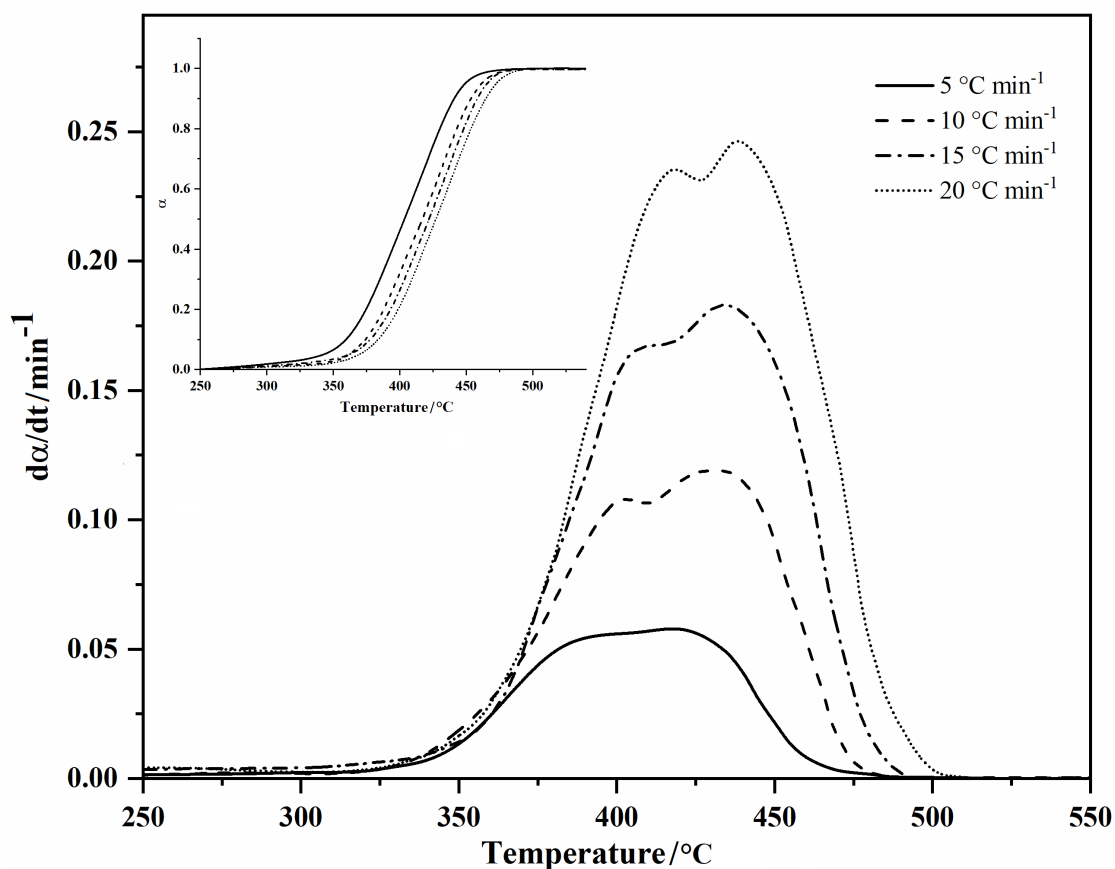


Figure IV- 6 : (α -T) and ($d\alpha/dt$ -T) profiles at different heating rates of commercial DCPA

IV.2.6.1. Peak deconvolution of multi-step processes

The separation of the complex thermal dehydroxylation reaction of commercial DCPA was achieved using the mathematical deconvolution approach. The asymmetric function of Fraser-Suzuki was applied to the experimental data $d\alpha/dt$, for all heating rates and the results shown in Figure IV-7 is an example of the peak deconvolution curve obtained at 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As can be seen from Figure IV-7, the decomposition of the experimental curve can be carried out

successfully into two independent peaks with excellent correlation coefficient value R^2 and low value of residue ($< 2\%$). The first peak is located between 295 and 470 °C with a maximum of 405 °C and involves 65% of all processes. The second peak occurs in 375-485°C region with a maximum at 445 °C and contributes to 35% of the total area.

This distribution of peaks is in agreement with the results obtained by the DLS technique. Referring to the above characterization results of commercial DCPA, the separate peaks can be ascribed to the existence of two components of fraction size particles of DCPA material. The first process is attributed to particles with dimension of 2.48 μm while the second one is assigned to large particles with diameter of 5.36 μm , in accordance with several reference reports [261, 262].

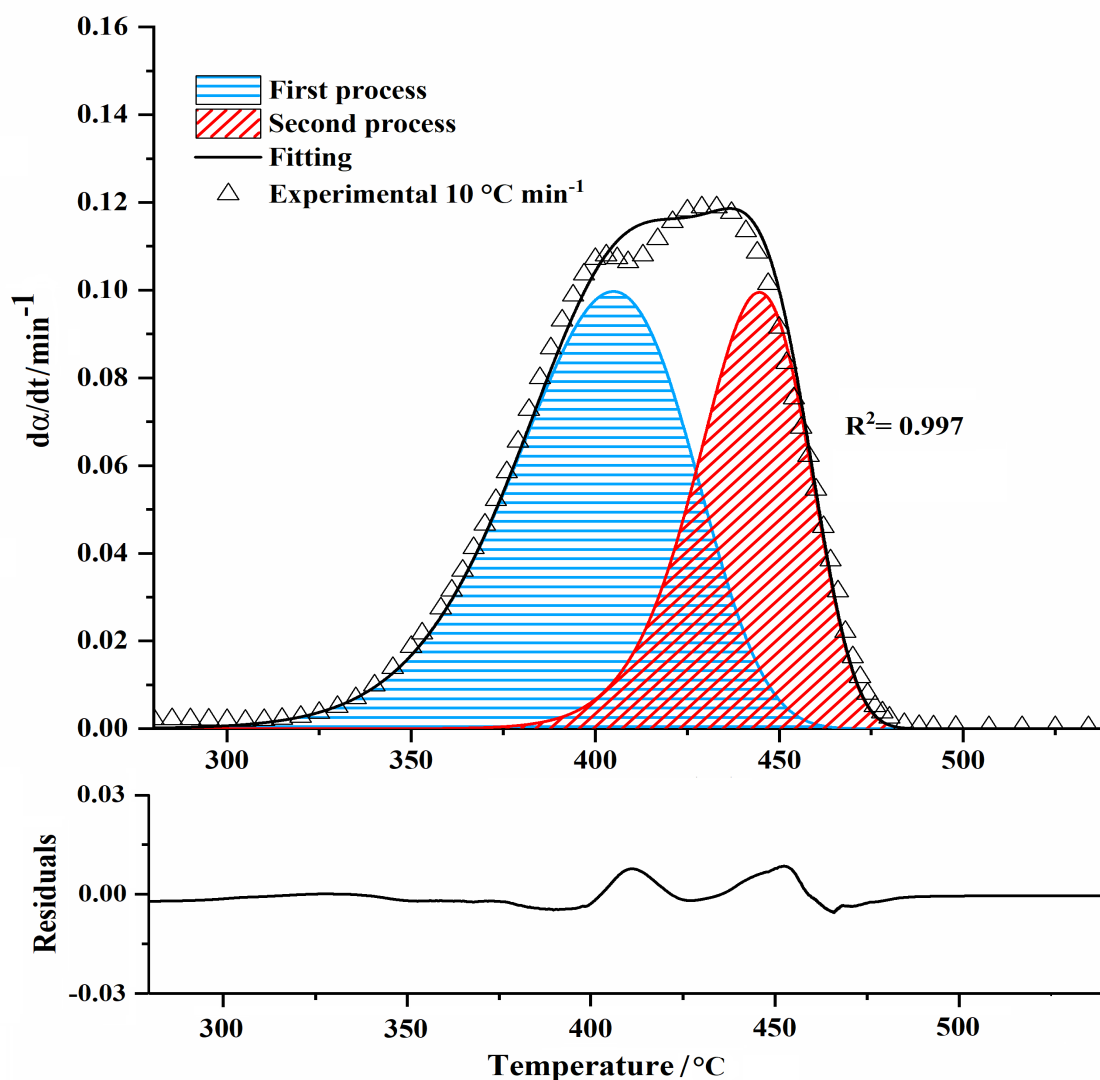


Figure IV- 7 : Deconvolution procedure of experimental kinetic curve at 10 °C min⁻¹

The deconvolution curves ($d\alpha/dt$ -T) for the other explored heating rates as well as their respective thermal characteristics are shown in Figure IV-8 and Table IV-4. As we pointed out above, the thermal kinetic curves of commercial DCPA (Figure IV-8(a) and (b)) present similar evolution and show a slight shift towards high temperatures when the heating rates is increased due to heat transfer effects [263]. Based on results of the Figure IV-8, the kinetic parameters for each step are evaluated using the isoconversional method, and nonlinear regression combined with the Šesták-Berggren model.

Table IV- 4: Thermal characteristics of the two processes of DCPA dehydroxylation

$\beta/^\circ\text{C min}^{-1}$	First process region	Peak maximum	Second process region	Peak maximum
5	285-455	393.7	365-470	432.5
10	295-470	404.8	375-485	444.6
15	300-475	411.6	380-490	450.4
20	310-482	415.0	390-495	455.8

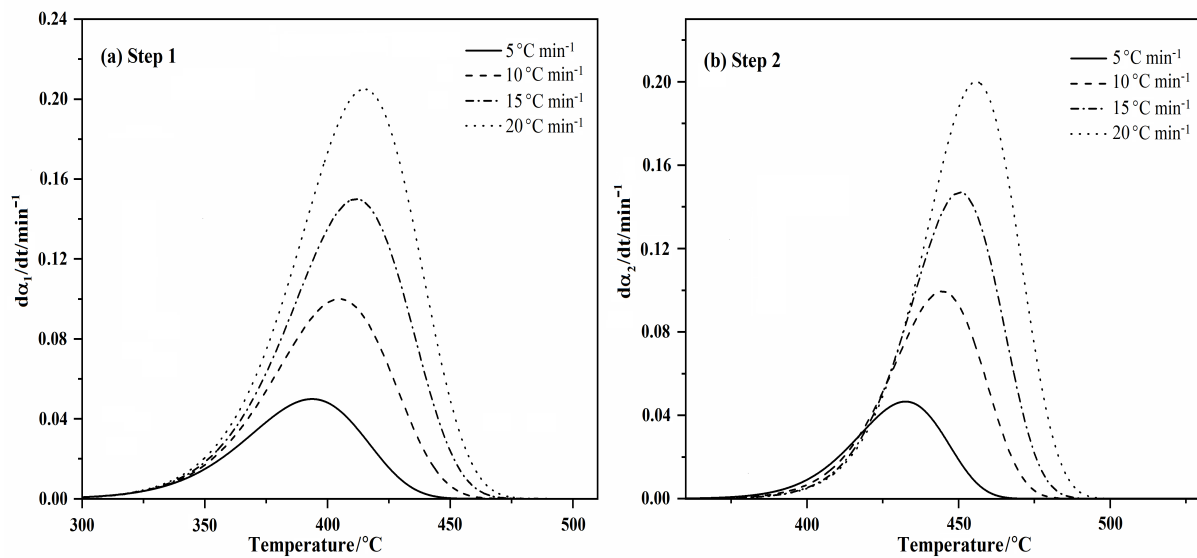


Figure IV- 8 : Set of $d\alpha/dt$ kinetic curves obtained at different heating rates

IV.2.6.2. Estimation of activation energy E_a for isolated processes

The activation energy E_a vs. α ; with α normalized between [0-1]; is determined for each separated step from the isoconversional model-free of differential Fr and, integral methods of OFW and KAS. Figure IV-9 shows the E_a calculations results for the dehydroxylation processes of commercial DCPA by using the conversion between 0.2 and 0.8. As can be seen from Figure

IV-9, the activation energy is almost invariable for the two isolated processes indicating that the reaction mechanisms involved in this conversion range is simple. The calculated average values of the activation energy E_a for each step are displayed in Table IV-5. It should be noted that for the both isolated processes, E_a values calculated from the integral methods of OFW and KAS are very close while that of differential Fr method is slightly higher. This result has been frequently encountered when estimating the activation energy of many solids. The discrepancy in the energy values is due to the difference in methods when handling the experimental data from TG. Indeed, it has been reported that the E_a calculated from Friedman method is more sensitive to experimental noise generated by the differential calculations [267]. It is believed that the activation energy estimated by the integral methods is more accurate than the others. In what follows, we consider the activation energy values estimated from KAS method. In this case, the mean value E_a calculated are $(E_a)_1 = 227.3 \pm 6.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $(E_a)_2 = 240.9 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, for the first and second process respectively. The evaluated E_a values are lower than that found by Mulongo-Masamba et al. on the thermal study of the synthesized DCPA material ($E_a = 299.4 \pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) [69]. This energy deviation could be due to the difference in the microstructure between the two DCPA materials as well as to the difference in shape and particle size distribution involved in the thermal process. A similar behavior was also observed in the thermokinetic analysis of the dehydration of goethite $\alpha\text{-FeOOH}$ to hematite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [268]. In fact, it has been shown that the presence of large particles of goethite induces a complex behavior characterized by the occurrence of two overlapped dehydration processes.

Table IV- 5: Average values of E_a for each thermal step

$E \text{ (Fr)}/$ kJ mol^{-1}	First step			Second step		
	$E \text{ (OFW)}/$ kJ mol^{-1}	$E \text{ (KAS)}/$ kJ mol^{-1}	$E \text{ (Fr)}/$ kJ mol^{-1}	$E \text{ (OFW)}/$ kJ mol^{-1}	$E \text{ (KAS)}/$ kJ mol^{-1}	
242.3 ± 6.6	226.7 ± 6.8	227.3 ± 6.9	265.0 ± 1.2	240.2 ± 2.1	240.9 ± 2.1	

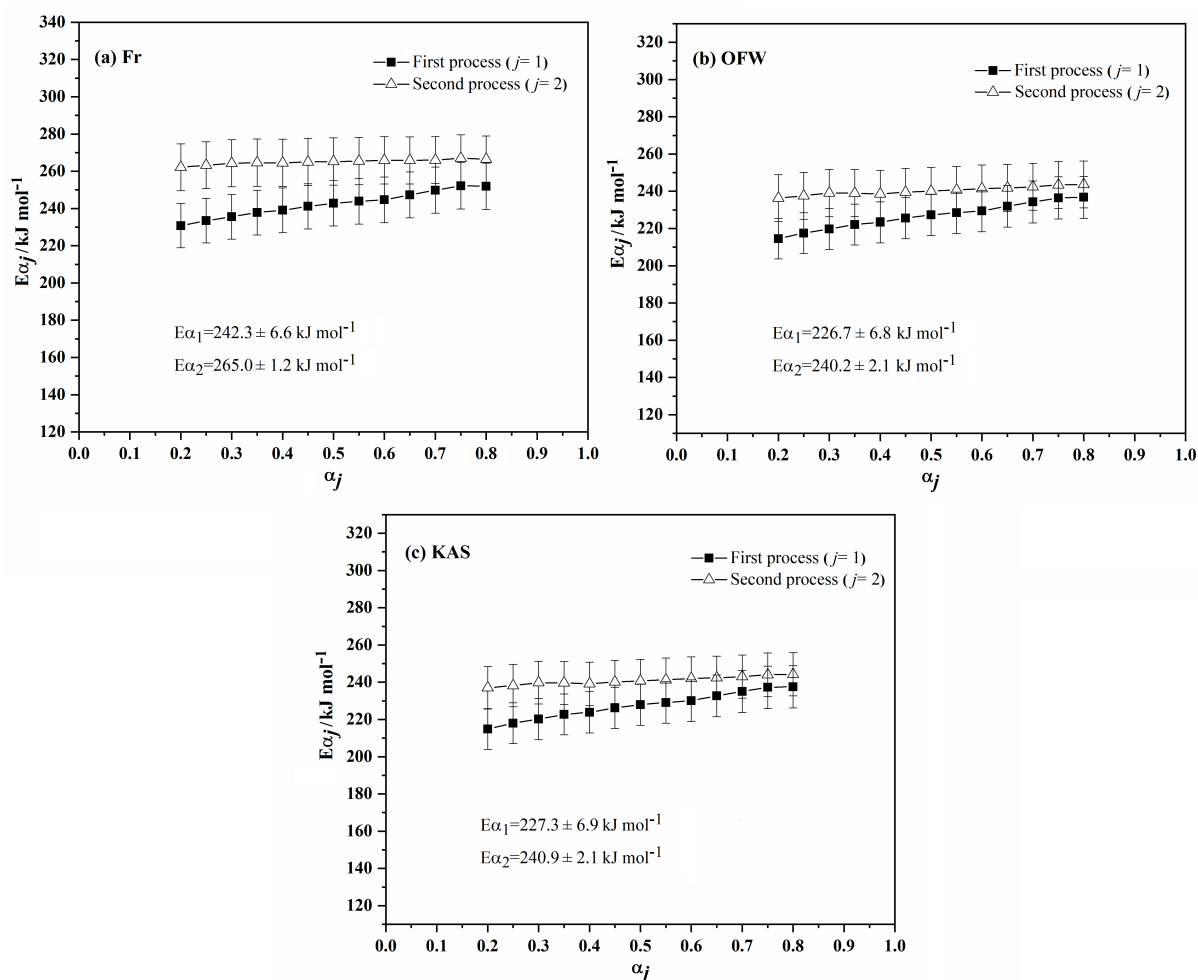


Figure IV- 9 : Apparent activation energies of processes using differential Fr method (a) and, integral methods of OFW (b) and KAS (c)

IV.2.6.3. Determination of the reaction model $f(\alpha)$ and pre-exponential factor A

The kinetic parameters $f(\alpha)$ and A of each thermal process were estimated from equation (4) using the nonlinear regression and the initial parameters of $SB(C, n, m)$ model function. The best fit with minimal RSS was achieved using the apparent activation energy E_a from KAS method and the parameters listed in Table IV-6. The optimized values of parameters are almost invariant for all the heating rates explored. The average pre-exponential factors A_j deduced were found to be equal to $1.063 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1}$ ($\ln A_1 = 39.20$) for the first process, and $7.189 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$ ($\ln A_2 = 38.81$) for the second process. The obtained values of A_j are lower than those calculated previously for the synthesized DCPA [69], indicating the formation of “loose” complex, for both steps of the dehydroxylation process [269]. An example of fit between the observed and calculated curves at $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, for each reaction step is shown in Figure IV-10. As shown in

Figure IV-10, the correlation coefficient for the two reaction steps exceeds 0.99, which means that the fit is very satisfactory.

Table IV- 6: Optimization of $f_j(\alpha_j)$ and A_j for each step of thermal process of commercial DCPA

Step	$\beta/^\circ\text{C min}^{-1}$	A_j/min^{-1}	$f_j(\alpha_j) = C(1-\alpha)^n \alpha^m$			RSS
			C	n	m	
1	5	$1.037 \cdot 10^{17}$	0.824	1.310	-0.305	0.004
	10	$1.037 \cdot 10^{17}$	0.830	1.300	-0.300	0.009
	15	$1.068 \cdot 10^{17}$	0.822	1.300	-0.300	0.022
	20	$1.112 \cdot 10^{17}$	0.870	1.300	-0.290	0.047
	Average	$1.063 \cdot 10^{17}$	0.836	1.302	-0.298	
2	5	$6.610 \cdot 10^{16}$	1.220	0.970	0.150	0.001
	10	$7.090 \cdot 10^{16}$	1.219	0.980	0.165	0.005
	15	$7.453 \cdot 10^{16}$	1.250	0.985	0.187	0.009
	20	$7.604 \cdot 10^{16}$	1.250	0.990	0.190	0.018
	Average	$7.189 \cdot 10^{16}$	1.234	0.981	0.173	

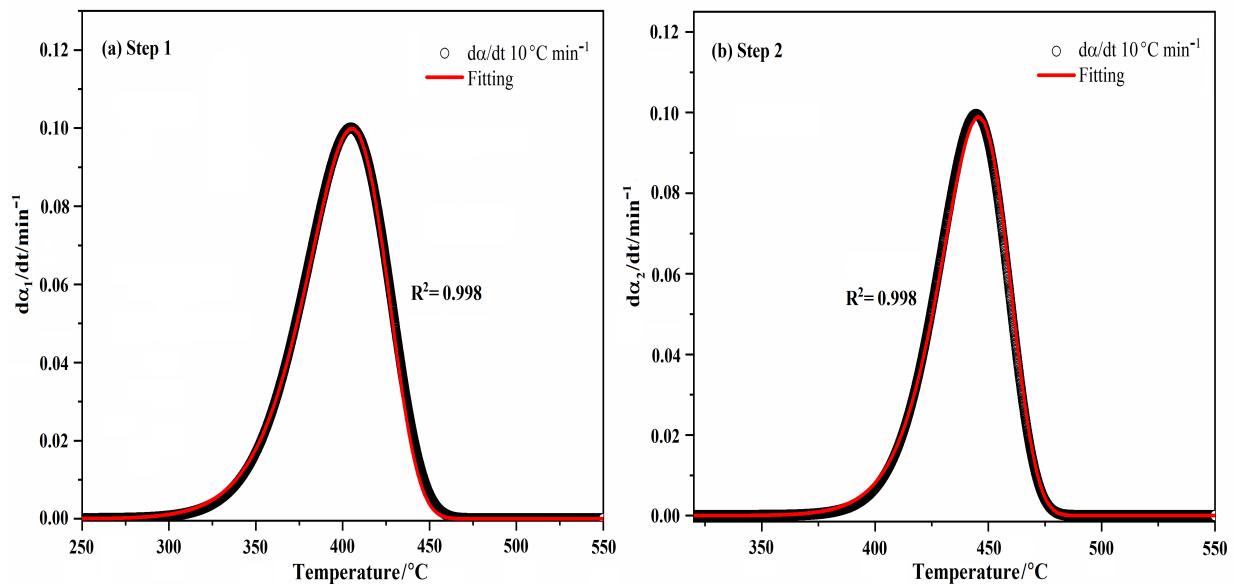


Figure IV- 10 : Reconstructed curves by using the $SB(C, n, m)$ model based on activation energies from KAS method at $10^\circ\text{C min}^{-1}$

As already stated earlier, an explicit relationship exists between $SB(C, n, m)$ model and most common mechanisms in solid state reactions. Accordingly, the $f(\alpha)$ expression of $SB(C, n, m)$ model was simulated by $f(\alpha)$ expressions of different kinetic models in Table IV-1. The plots

$f_j(\alpha_j) = SB(C, m, n)$ versus α are shown in Figure IV-11, which clearly indicates the difference in the rate behaviors between the first and second reaction steps. In the first reaction step, the curve exhibits a concaved shape which is characteristic of the deceleration process. The curve is perfectly fitted using a model for nucleation and growth (JMA (n<1)) [270, 271]. On the other hand, the second step indicates initial acceleration and subsequent deceleration with the maximum rate at $\alpha=0.15$ and is empirically expressed by JMA (n=1.19). The rate behavior of the dehydroxylation of DCPA with a nucleation and growth mechanism was also reported by Mulongo-Masamba et al. [69] for the synthesized DCPA. This thermal behavior can be explained by the presence of pseudo one-dimensional nucleation and growth mechanism, controlled by the diffusion of the particles at surface during the thermal dehydroxylation of commercial DCPA.

The kinetic equations involved during the dehydroxylation process can then be formulated as:

$$1^{st} \text{ step: } \frac{d\alpha_1}{dt} = 1.063 \times 10^{17} e^{\left(-\frac{227363}{RT}\right)} 0.750(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/0.750} \quad (11) \text{ 2}^{nd}$$

$$\text{step: } \frac{d\alpha_2}{dt} = 7.189 \times 10^{16} e^{\left(-\frac{240905}{RT}\right)} 1.190(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/1.190} \quad (12)$$

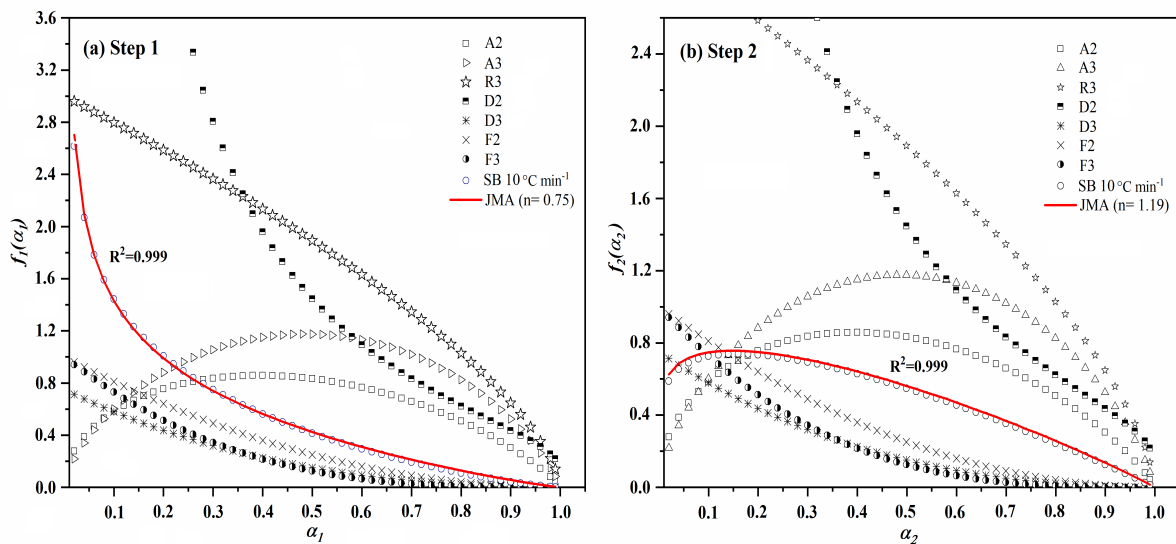


Figure IV- 11 : The plot $f_j(\alpha_j)=SB(C, m, n)$ versus α for each step of the thermal process of commercial DCPA

The validity of JMA model for both reaction steps was tested by inspecting the linearity of the double logarithmic plot of $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ as a function of reciprocal temperature $1/T$ [272]. The results obtained (Figure IV-12) show that experimental data over the explored conversion range

and at each heating rate are closely fitted to a straight line and have a correlation coefficient greater than 0.99 indicating that the JMA mechanism is the best model for describing the thermal dehydroxylation of commercial DCPA.

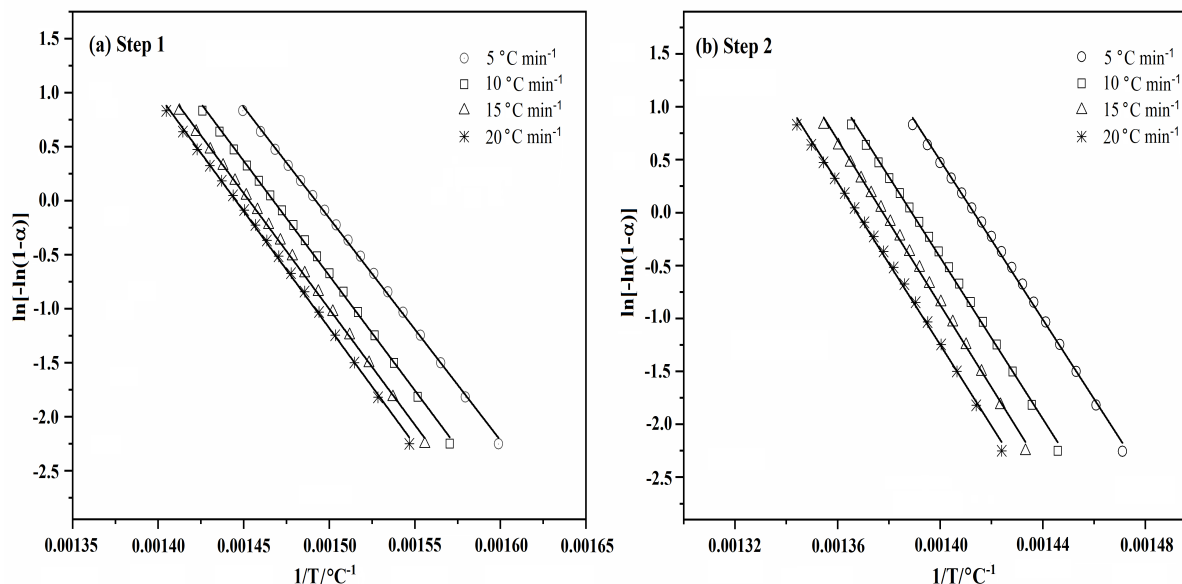


Figure IV- 12 : Applicability test of the JMA model for the first (a) and second (b) step of the dehydroxylation process of commercial DCPA

Conclusion

The thermal dehydroxylation kinetics of the commercial DCPA biomaterial was studied under air flow using the simultaneous TG/DTA technique. Kinetic profiles ($d\alpha/dt-\alpha$) obtained in non-isothermal conditions showed complex behaviors characterized by the occurrence of partially overlapped processes. According to the latest ICTAC recommendations, the complex profiles of commercial DCPA were deconvoluted into two independent processes using the asymmetric Fraser-Suzuki function. Energy calculations using integral methods of KAS and OFW yielded close values over the whole conversion range examined, but the differential Fr method provided slightly deviant results. Kinetic parameters (Ea_j , A_j , $f_j(\alpha_j)$) were estimated using the accurate KAS activation energy and Šesták-Berggren function ($SB(C, n, m)$) as the reaction model.

For each individual step, the nonlinear regression method gave the average kinetic values as follows:

Step 1: $Ea_1 = 227.3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A_1 = 1.063 \cdot 10^{17} \text{ min}^{-1}$, $n = 0.750$

Step 2: $Ea_2 = 240.9 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A_2 = 7.189 \cdot 10^{16} \text{ min}^{-1}$, $n = 1.190$

For both processes, the best fit was obtained using JMA(n) model governed by the pseudo one-dimensional nucleation and growth mechanism, controlled by the diffusion at the surface of particles during the thermal dehydroxylation process. The deep examination reaction products by HT-XRD and IR spectroscopy revealed the presence of biphasic phases with γ -CPP as only new product upon heating without any intermediates. At 520 °C, the thermal dehydroxylation of DCPA became complete. The complexity of the dehydroxylation process was found dependent on the microstructure of DCPA biomaterial. Indeed, the appearance of two independent thermal processes indicates the presence of two powder fractions with different sizes and morphologies as was confirmed by DLS measurements, SEM microscopy and the kinetic study. Therefore, the first process is assigned to particles with an average size of 2.48 μm and the second process is related to large particle sizes (5.36 μm).

In this work, we have shown that the complexity of thermal processes is not exclusively due to the diversity of the reaction mechanisms but rather to the existence of different particle sizes constituting the material.

Acknowledgements

The authors thank the CNRST-UATRS laboratories for their assistance in the SEM microscopy analyzes and the physicochemical analysis platform for thermal measurements.

References

- [231]. S.V. Dorozhkin, Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomedical engineering, biology and medicine, *Materials* 2(4)(2009)1975-2045.
- [232]. P. Feng, S. Peng, C. Shuai, C. Gao, W. Yang, S. Bin, A. Min, In situ generation of hydroxyapatite on biopolymer particles for fabrication of bone scaffolds owning bioactivity, *ACS Appl. Mater. Inter.* 12(41)(2020)46743-46755.
- [233]. M.P. Da Silva, J.H.C. Lima, G.A. Soares, C.N. Elias, M.C. De Andrade, S.M. Best, I.R. Gibson, Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium, *Surf. Coat. Tech.* 137(2-3)(2001)270-276.
- [234]. Z. Sheikh, Y.L. Zhang, F. Tamimi, J. Barralet, Effect of processing conditions of dicalcium phosphate cements on graft resorption and bone formation, *Acta Biomater.* 53(2017)526-535.

- [235]. F. Tamimi, D. Le Nihouannen, H. Eimar, Z. Sheikh, S. Komarova, J. Barralet, The effect of autoclaving on the physical and biological properties of dicalcium phosphate dihydrate bioceramics: Brushite vs. monetite, *Acta Biomater.* 8(8)(2012)3161-3169.
- [236]. F. Tamimi, J. Torres, C. Kathan, R. Baca, C. Clemente, L. Blanco, E.L. Cabarcos, Bone regeneration in rabbit calvaria with novel monetite granules, *J. Biomed. Mater. Res. A.* 87(4)(2008)980-985.
- [237]. L. Medvecky, R. Stulajterova, M. Giretova, J. Mincik, M. Vojtko, J. Balko, J. Briancin, Effect of tetracalcium phosphate/monetite toothpaste on dentin remineralization and tubule occlusion in vitro, *Dent. Mater.* 34(3)(2008)442-451.
- [238]. R. Mulongo-Masamba, M. El Hazzat, A. El Hamidi, M. Halim, S. Arsalane, New functional β -chitin/calcium phosphate as promising support of copper nanocatalyst for the reductive degradation of methylene blue, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16(12)(2019)8117-8128.
- [239]. R. Mulongo-Masamba, A. El Hamidi, A. Bouyahya, M. Halim, S. Arsalane, A novel hybrid β -chitin/calcium phosphate functionalized with copper nanoparticles for antibacterial applications, *J. Environ. Chem. Eng.* 6(5)(2018)6399-6406.
- [240]. S. Chen, K. Grandfield, S. Yu, H. Engqvist, W. Xia, Synthesis of calcium phosphate crystals with thin nacreous structure, *CrystEngComm.* 18(6)(2016)1064-1069.
- [241]. F. Lebre, R. Sridharan, M.J. Sawkins, D.J. Kelly, F.J. O'Brien, E.C. Lavelle, The shape and size of hydroxyapatite particles dictate inflammatory responses following implantation, *Sci. Rep.* 7(1)(2017)1-13.
- [242]. G.R. Sivakumar, E.K. Girija, S. Narayana Kalkura, C. Subramanian, Crystallization and characterization of calcium phosphates: brushite and monetite, *Cryst. Res. Technol.* 33(2) (1998)197-205.
- [243]. X.D. Kong, X.D. Sun, J.B. Lu, F.Z. Cui, Mineralization of calcium phosphate in reverse microemulsion, *Curr. Appl. Phys.* 5(5)(2005)519-521.
- [244]. M.G. Ma, Y.J. Zhu, J. Chang, Monetite formed in mixed solvents of water and ethylene glycol and its transformation to hydroxyapatite, *J. Phys. Chem. B.* 110(29)(2006)14226-14230.
- [245]. M. El Hazzat, A. El Hamidi, M. Halim, S. Arsalane, Complex evolution of phase during the thermal investigation of Brushite-type calcium phosphate CaHPO₄•2H₂O, *Materialia* 16(2021)101055.
- [246]. N.W. Wikholm, R.A. Beebe, J.S. Kittelberger, Kinetics of the conversion of monetite to calcium pyrophosphate, *J. Phys. Chem.* 79(8)(1975)853-856.

- [247]. R.A. Vargas, M. Mosquera, Phase transitions in CaHPO₄ and BaHPO₄ above room temperature, *Rev. Mex. Fis.* 39(3)(1992)450-455.
- [248]. M.S. Djošić, V.B. Mišković-Stanković, Z.M. Kačarević-Popović, B.M. Jokić, N. Bibić, M. Mitrić, J. Stojanović, Electrochemical synthesis of nanosized monetite powder and its electrophoretic deposition on titanium, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 341(1-3)(2009)110-117.
- [249]. M.A. Arshad, A. Maaroufi, R. Benavente, G. Pinto, Thermal degradation mechanisms of epoxy composites filled with tin particles, *Polym. Compos.* 38(8)(2017)1529-1540.
- [250]. H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29(11)(1957)1702-1706.
- [251]. T. Akahira, T. Sunose, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, *Res. Rep. Chiba. Inst. Technol.* 16(1971)22-31.
- [252]. S. Iwasaki, S. Kodani, N. Koga, Physico-Geometrical kinetic modeling of the thermal decomposition of magnesium hydroxide, *J. Phys. Chem. C.* 124(4)(2020)2458-2471.
- [253]. J. Málek, J.M. Criado, Is the Šesták-Berggren equation a general expression of kinetic models? *Thermochim Acta.* 175(2)(1991)305-309.
- [254]. E. Mhla, P.G. Koutsoukos, Heterogeneous crystallization of calcium hydrogen phosphate anhydrous (monetite), *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 513(2017)125-135.
- [255]. R. Mulongo-Masamba, A. El Hamidi, M. Khachani, M. Halim, S. Arsalane, Synthesis and characterization of new β -chitin/calcium phosphate (DCPA) based composite using natural resources for environmental application, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 520(2017)686-693.
- [256]. B.C. Cornilsen, R.A. Condrate Sr, The vibrational spectra of β -Ca₂P₂O₇ and γ -Ca₂P₂O₇, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41(4)(1979)602-605.
- [257]. Z. Cui, Y. Xue, L. Xiao, T. Wang. Effect of particle size on activation energy for thermal decomposition of Nano-CaCO₃. *J. Comput. Theor. Nanosci.* 10(2013)569-572.
- [258]. J. Arcenegui-Troya, P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, L.A. Pérez-Maqueda. Relevance of particle size distribution to kinetic analysis: The case of thermal dehydroxylation of Kaolinite. *Processes* 9(10)(2021)1852.
- [259]. R. Svoboda, Kinetic analysis of particle-size based complex kinetic processes, *J. Non Cryst. Solids* 533(2020)119903.

- [260]. S. Joughehdoust, S. Manafi, Determination of microstructural parameters of nanocrystalline hydroxyapatite prepared by mechanical alloying method, AIP Conf. Proc. 1400(1)(2011)486-491.
- [261]. V. Uskokovic, S.S. Batarni, J. Schweicher, A. King, T.A. Desai, Effect of calcium phosphate particle shape and size on their antibacterial and osteogenic activity in the delivery of antibiotics in vitro, ACS Appl. Mater. Inter. 5(7)(2013)2422-2431.
- [262]. H.H. Xu, M.D. Weir, L. Sun, Nanocomposites with Ca and PO₄ release: effects of reinforcement, dicalcium phosphate particle size and silanization, Dent. Mater. 23(12) (2007)1482-1491.
- [263]. M. El Hazzat, A. Sifou, S. Arsalane, A. El Hamidi, Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method, J. Therm. Anal. Calorim. 140(2020)657-671.
- [264]. M. Khachani, A. El Hamidi, M. Kacimi, M. Halim, S. Arsalane, Kinetic approach of multi-step thermal decomposition processes of iron (III) phosphate dihydrate FePO₄·2H₂O, Thermochim. Acta 610(2015)29-36.
- [265]. C. Sronsri, B. Boonchom, Thermal kinetic analysis of a complex process from a solid-state reaction by deconvolution procedure from a new calculation method and related thermodynamic functions of Mn_{0.90}Co_{0.05}Mg_{0.05}HPO₄·3H₂O, T. Nonferr. Metal. Soc. 28(9)(2018)1887-1902.
- [266]. C. Huber, S.S. Jahromy, F. Birkelbach, J. Weber, C. Jordan, M. Schreiner, M. Harasek, F. Winter, The multistep decomposition of boric acid, Energy Sci. Eng. 8(5)(2020)1650-1666.
- [267]. M.J. Starink, Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral, J. Mater. Sci. 42(2)(2007)483-489.
- [268]. E. Füglein, Über den Einfluss der Partikelgröße auf das thermische Verhalten anorganischer Pulver, Z. Anorg. Allg. Chem. 634(11)(2008)2039.
- [269]. H.F. Cordes, Preexponential factors for solid-state thermal decomposition, J. Phys. Chem. 72(6)(1968)2185-2189.
- [270]. M. Avrami, Kinetics of phase change. I General theory, J. Chem. Phys. 7(12)(1939)1103-1112.
- [271]. H. Tanaka, N. Koga, A.K. Galwey, Thermal dehydration of crystalline hydrates: microscopic studies and introductory experiments to the kinetics of solid-state reactions,

J.Chem. Educ. 72(3)(1995)251.

[272]. V. Šatava, Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces, Thermochim. Acta 2(5)(1971)423-428.

Chapitre V:

**Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum:
application of peak deconvolution and Model-Free
isoconversional method**

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry (Springer, IF: 4.626)

M. El Hazzat, A. Sifou, S. Arsalane, A. El Hamidi, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 140(2019)657-671.

Volume 135 • Number 6 • March

2 0 1 9

Journal of **THERMAL
ANALYSIS
and CALORIMETRY**

550 600 650 700 750 800 850 900 950 1000 1100 1200 1300°C



WWW.AKADEMIAI.COM



AKADÉMIAI KIADÓ

 Springer

Sommaire du chapitre V

Abstract	155
Introduction	156
V.1. Materials and methods	158
V.1.1. Materials	158
V.1.2. Characterization methods.....	158
V.1.3. Kinetics of solid-state reactions	159
V.1.3.1. Peak deconvolution procedure	161
V.1.3.2. Determination of the activation energy E_a	161
V.1.3.3. Determination of reaction model $f(\alpha)$	162
V.1.3.4. Kinetic modeling using nonlinear regression.....	163
V.1.3.5. Estimation of the thermodynamic parameters.....	163
V.2. Results and discussion	164
V.2.1. Thermal behavior of synthetic gypsum.....	164
V.2.2. XRD analysis	165
V.2.3. FTIR spectroscopy	166
V.2.4. In situ high-temperature XRD	168
V.2.5. Thermal kinetic study	169
V.2.5.1. Thermal behavior as a function of heating rate.....	169
V.2.5.2. Separation of complex processes by peak deconvolution.....	170
V.2.5.3. Estimation of apparent activation energy E_a	172
V.2.5.4. Determination of reaction model.....	173
V.2.5.5. Thermodynamic parameters	177
Conclusion	177
References	178

Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method

Mouatamid El Hazzat, Aicha Sifou, Said Arsalane and Adnane El Hamidi*

Laboratory of Nanomaterials, Nanotechnologies and Environment, Center of Materials, University of Mohammed V, Faculty of Sciences, Avenue Ibn Battouta, BP:1014, 10000 Rabat, Morocco.

*Corresponding author: adnane_el@gmail.com

(Received 16 May 2019, Accepted 1 October 2019)

Highlights

- Multistep dehydration kinetics of gypsum was performed by thermal analysis under N₂.
- Deconvolution procedure was used to separate the overlapped dehydration processes.
- Kinetic triplets were calculated by isoconversional Model-Free and Malek procedures.
- Both gypsum dehydration steps follow nucleation and growth mechanism (JMA(n)).
- Thermodynamic parameters showed the organized nature of the activated complex.

Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method***Abstract***

In this work, we have reinvestigated the thermal degradation kinetics of synthetic gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) using a novel approach based on peak deconvolution followed by the application of Model-Free isoconversional method. Gypsum was prepared using wet chemical route and characterized by conventional X-ray diffraction (XRD), In situ high-temperature X-ray diffraction (HT-XRD), infrared spectroscopy (IRTF-ATR), simultaneous thermal gravimetry, and differential thermal technique (TG/DTA). The physicochemical analysis showed that gypsum thermally degrades into calcium sulfate anhydrite ($\gamma\text{-CaSO}_4$; anhydrite III) via an intermediate phase formed by calcium hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; bassanite). HT-XRD analyses revealed the difference between the bassanite and anhydrite III phases, although they have a similar structure. The thermal kinetics of gypsum indicated a complex behavior of overall process mechanism consisting of overlapping contributions, which were separated into two individual ones using a mathematical deconvolution of Fraser Suzuki function. The separate thermal processes were analyzed using Model-Free isoconversional and Malek's methodology. The kinetic results showed that both processes may be represented by Johnson-Mehl-Avrami (JMA(n)) equation which corresponds to nucleation and growth mechanisms, with $n > 1$. The first process corresponding to the partial dehydration of gypsum into bassanite was carried out by a two-dimensional JMA mechanism, while the second process, attributed to the complete dehydration of gypsum, was performed according to a three-dimensional JMA. Calculations of thermodynamic parameters have shown that the dehydration process of gypsum is accompanied by endothermic effects and requires heat, in agreement with the thermal analysis data.

Keywords: Gypsum; thermal Kinetics; Peak deconvolution; Model-Free; Complex thermal processes.

Introduction

Gypsum of chemical formula $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, also called calcium sulfate dihydrate, is a versatile material used in several sectors of activity such as cement industry, plaster manufacturing, agriculture [273, 274]. It is also found in the formulation of many useful products like paper, glass and paints [275, 276]. Gypsum production is carried out in two different ways: Natural gypsum, which comes from deposits and synthetic gypsum which is a by-product of chemical treatments of natural phosphate (phosphogypsum) or Flue Gas Desulfurization (FGD) [277]. Recently, synthetic gypsum production is highly developed due to environmental restrictions imposed by the legislation of modern society. Owing to the industrial interest of gypsum, several researches were focused on its dehydration mechanism as a function of temperature and water vapor pressure $P_{\text{H}_2\text{O}}$. It has been shown that the thermal dehydration of gypsum undergoes a two-steps process at high $P_{\text{H}_2\text{O}}$, with the formation of an intermediate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ (bassanite)) which subsequently converts to anhydrite ($\gamma\text{-CaSO}_4$ (anhydrite III)), when the temperature increases [278-280]. In contrast, a single step is observed at negligible water vapor pressure, where gypsum is directly transformed to anhydrite III without the occurrence of an intermediate phase [280, 281]. In view of the above, the effect of $P_{\text{H}_2\text{O}}$ should be taken into account during the thermal kinetic study of gypsum, and the rate controlling process should be described as a function of the reaction rate constant $k(t)$, the conversion function $f(\alpha)$ and the pressure effect $f(P)$. Under conditions where the water pressure cannot be controlled as in the case of thermal gravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) experiments, the factor $f(P)$ must be included in the reaction rate constant $k(t)$ which will therefore be considered as an apparent constant [282]. Regarding the mechanism of thermal dehydration of gypsum, the debate still persists and many controversies are reported in the literature with the most mechanisms proposed are nucleation and growth [281, 283-285], phase boundary [284-287] and diffusion [285, 288], depending on the nature of the gypsum used. In this context, Carbone et al. [281] studied the kinetics of gypsum dehydration under reduced water pressure using energy dispersive X-ray diffraction (EDXD) and indicated an Avrami Erofeev nuclei growth mechanism for a single step of the dehydration process. Afterward, Lou et al. [283] examined the dehydration behavior of synthetic gypsum (FGD) by TG-DSC analysis as a function of $P_{\text{H}_2\text{O}}$. In non-isothermal conditions, they suggested a boundary control mechanism at negligible $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (gypsum into anhydrite III), while a nucleation

and growth model is followed at high P_{H_2O} (gypsum into bassanite). Ball and Norwood [285] had previously studied dehydration of synthetic gypsum between 80 and 152 °C at a controlled P_{H_2O} . They reported that the dehydration reaction is dominated by both a nucleation and phase boundary mechanisms in the temperature range 80-110 °C but at temperature greater than 110 °C, the dehydration process is controlled by a diffusion mechanism. Hudson et al. [289] found the dehydration of natural gypsum occurred in four stages depending on the conversion degree α . The first one; in the range of α values between 0 and 0.2; corresponds to a three dimensional diffusion with an activation energy of $88 \pm 18 \text{ kJ mol}^{-1}$. For α values between 0.2 and 0.5, a first order mechanism was followed with the corresponding activation energy of $97.9 \pm 4.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Gypsum dehydration was dominated by a nucleation and nuclei growth model with an activation energy of $97.2 \pm 20.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ within the conversion degree range 0.5-0.7. The last step corresponds to a nucleation and growth mechanism with an activation energy of $93.6 \pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Putnis et al. [290] studied the dehydration of gypsum at negligible P_{H_2O} by combined TG and in situ IR spectroscopy. TG analysis indicated an apparently continuous water loss with an activation energy value of 90.3 kJ mol^{-1} during the whole process, whereas IR spectroscopy demonstrated the existence of three phases (gypsum, bassanite and anhydrite III) with nucleation mechanism of each dehydration process.

According to the literature, most of the methods used to determine the dehydration kinetics are fitting methods, based on the numerical approaches. These methods lead to inaccuracies in particular for complex reactions and as a result are not valid in the case of complex dehydration of gypsum. A judicious alternative to the resolution of complex solid-state kinetics can be applied taking into account the latest recommendation of the international confederation committee for thermal analysis and calorimetry (ICTAC), which advocates the separation of complex reactions into individual processes prior to kinetic study [164, 291]. This procedure has been successful for many complex solid state processes such as oil shale degradation and dehydration of some inorganic materials [264, 292].

The present research aims to reinvestigate the dehydration mechanism of synthetic gypsum under nitrogen using Model-Free isoconversional method and Malek's methodology. As the thermal degradation of the gypsum showed a complex behavior; characterized by an overlapping of processes; the detailed determination of the kinetic parameters was carried out based on the recommendation of the ICTAC committee using a recent developed method of

peak deconvolution to separate the individual's process. To our knowledge no similar studies have been previously reported. Besides, the thermodynamic parameters of activated complex (ΔS^* , ΔH^* and ΔG^*); for each individual process; were evaluated and discussed on the basis of thermal analysis data.

V.1. Materials and methods

V.1.1. Materials

Reagents

Commercial calcium chloride anhydrous (CaCl_2 , ≥ 98 wt.%) and sulfuric acid (H_2SO_4 , $d = 1.84 \text{ g cm}^{-3}$, 95-98 wt.%) were purchased from Sigma-Aldrich. All the reagents were of analytical grade and were used without any purification.

Synthesis

Gypsum was prepared by wet chemical synthesis using a precipitation process at a temperature below $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A given amount of CaCl_2 solution is added to the equimolar solution of H_2SO_4 (1M) until the formation of a white precipitate. The mixture was stirred for 2 h, then filtered using Whatman N° 41 filter and washed with hot distilled water. The recovered product was rinsed with ethanol and acetone to remove traces of water. At last, the filter cake was dried at $60 \text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h, as reported by Song et al. [293]. FTIR, XRD and TG/DTA analyses were used to check the purity of the final product.

V.1.2. Characterization methods

Thermal analysis (TG/DTA)

The simultaneous thermal gravimetry and differential thermal analysis (TG/DTA) measurements were performed with a LabsysTM Evo Setaram apparatus (France), under nitrogen atmosphere, with a flow rate of 45 ml min^{-1} . To ensure the accuracy of results, the thermal analysis system was firstly calibrated for temperature reading with reference metals of 99.99 % purity. It is also essential to calibrate the balance for buoyancy effects to allow quantitative estimation of mass changes by using high quality copper sulfate pentahydrate. Samples of about 8 mg were accurately weighted (Shimadzu microbalance) in alumina crucible ($100 \text{ } \mu\text{l}$), and analyzed in the temperature range of 30 to $500 \text{ }^\circ\text{C}$ with different heating rates 3 , 5 , 7.5 and $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Measurements were carried out in triplicate to ensure reproducibility

of experimental data.

X-ray diffraction analysis

Powder X-ray diffraction (XRD) experiments were carried out using a Shimadzu 6100 diffractometer equipped with a monochromatic Cu(K α) radiation ($\lambda=0.15419$ nm) and operated at 40 kV and 30 mA. The diagrams were collected at ambient temperature in a range from 5 to 60° (2 θ) with scanning speed of 2° (2 θ min⁻¹). For in situ high-temperature XRD (HT-XRD), a controlled temperature accessory (model: HA-1001) was connected to the diffractometer described before and the analysis conditions adopted are taken identical to those of conventional analyzes. The heat treatment of the samples is carried out at the heating rate of 10 °C min⁻¹ and the XRD diagrams are collected after 1 h of heating at the chosen final temperature. Identification and purity control of the samples were carried out by comparing the experimental patterns to those belonging to the standard files of the international center for diffraction data (ICDD).

Infrared spectroscopy (FTIR/ATR)

FTIR spectra were recorded on a Jasco FT/IR 4600 spectrometer equipped with the Jasco ATR PRO ONE module (diamond crystal). The samples were scanned in the range 4000–400 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. The FTIR spectra were interpreted using the Jasco software database.

V.1.3. Kinetics of solid-state reactions

Non-isothermal TG experiments record changes in the sample mass as a function of temperature under a specified gaseous environment and at a constant heating rate. The resulting weight loss can be converted into conversion degree as follows:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty} \quad (1)$$

Where m_0 is the initial weight of the sample, m_t is the sample weight at time, and m_∞ is the final weight corresponding to the end of the conversion.

The generalized form of solid-state kinetic equation is written as [294]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (2)$$

Where da/dt denotes the conversion rate of kinetic process (min^{-1}), A is the pre-exponential factor (min^{-1}), E is the apparent activation energy (kJ mol^{-1}), R is the gas constant ($8.3144 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T is the absolute temperature (K), and $f(\alpha)$ stands for a kinetic model. Table V-1 summarizes the main conversion functions $f(\alpha)$ and their physical meanings.

Table V- 1 : Algebraic expressions of $f(\alpha)$ function for the most frequently cited mechanisms in solid state reactions and their characteristics [149, 195-197]

Reaction Models	Symbol	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$	$z(\alpha)$
1. Reaction nth order model (Nucleation/Decay):				
First-order	F1	$(1-\alpha)^1$	$-\ln(1-\alpha)$	α_p^∞ depends on exponents
Second-order	F2	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$	
Three-halves order	F3/2	$(1-\alpha)^{3/2}$	$2[(1-\alpha)^{-1/2}-1]$	
Third-order	F3	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$	
2. Phase boundary controlled reaction:				
Contracting area	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$	0.750
Contracting volume	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$	0.704
3. Diffusion mechanism:				
One-dimensional diffusion	D1	$1/2\alpha$	α^2	0.834
Two-dimensional diffusion	D2	$1/-\ln(1-\alpha)$	$[(1-\alpha)\ln(1-\alpha)]+\alpha$	
Three-dimensional diffusion	D3	$3(1-\alpha)^{2/3}/[2(1-(1-\alpha)^{1/3})]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	
Ginstling–Brounstein	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$1-(2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$	
4. Nucleation and growth mechanism:				
Avrami–Erofeev	A2	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	0.632
Avrami–Erofeev	A3	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	
Avrami–Erofeev	A4	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$	

For a constant heating rate, $\beta = \frac{dT}{dt}$, the reaction rate might be expressed as:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (3)$$

The standard Eq. (3) can be rearranged by giving Eq. (4):

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (4)$$

The subsequent integrated form of Eq. (4) leads to the following expression:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_i} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_i} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} dT \quad (5)$$

Where $g(\alpha)$ is the integral form of the reaction model function, and T_0 is the initial decomposition temperature.

When substituting the term E/RT by x , the integral from of Eq. (5) becomes:

$$\mathbf{g}(\boldsymbol{\alpha}) = \frac{AE}{\beta R} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx = \frac{AE}{\beta R} \mathbf{p}(x) \quad (6)$$

The term $p(x)$ of Eq. (6) is called the temperature integral and has no analytical solution. However, several mathematical approximations were proposed in the literature [298, 299].

V.1.3.1. Peak deconvolution procedure

For complex processes involving simultaneous or successive chemical reactions, it is necessary to separate the overlapped thermal curves into individual contributors, by referring to the recent recommendation of the ICTAC committee [19,20]. The separation of overlapped thermal curves can be performed using a recent mathematical procedure based on peak deconvolution involving statistical functions [188, 300]. Several deconvolution functions were proposed in the literature with the most commonly used are Weibull, Gaussian, Lorentzian, and Frazer Suzuki [188, 301, 302]. In the present work, the Frazer Suzuki function is applied in agreement with the recent suggestion of Perejon et al. [188], for the deconvolution of complex processes, since its asymmetrical property enables to fit major kinetic curves. The Frazer Suzuki function can be expressed as follows:

$$y = a_0 e \left[-\ln 2 \left[\frac{1}{a_3} \ln \left(1 + 2a_3 \frac{x-a_1}{a_2} \right) \right]^2 \right] \quad (7)$$

Where a_0 , a_1 , a_2 , and a_3 are: amplitude, position, half width and shape (asymmetry) of the curve, respectively.

V.1.3.2. Determination of the activation energy Ea

After peak deconvolution of thermal curves, the activation energy for each individual peak can be determined by the isoconversional method without prior knowledge of the reaction model $f(\alpha)$ as suggested by the Model-Free.

Friedman method

The differential isoconversional method proposed by Friedman (Fr) [168] is the logarithmic form of Eq. (2) as shown in the following equation:

$$\ln \left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,\beta} \right] = \ln[Af(\alpha)] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (8)$$

At α constant, the plot of $\ln[(d\alpha/dt)_{\alpha,\beta}]$ vs. $1/T_{\alpha,\beta}$, leads to a set of straight lines whose slope gives E_{α} .

Kissinger, Akahira and Sunose (KAS) method

The KAS method is based on Murray and White's approximation to approach the temperature integral $p(x)$ [251], which is in the form:

$$p(x) = \frac{\exp(-x)}{x^2} \quad (9)$$

Hence, using Eqs. (6) and (9), the following KAS equation is obtained:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T_{\alpha,\beta}^2} \right) = \ln \left[\frac{AR}{E_{\alpha}g(\alpha)} \right] - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (10)$$

The plot of $\ln(\beta/T^2)$ vs. $(1/T)$, for a constant α , should be straight line whose slope can be used to calculate the activation energy values E_{α} .

Flynn Wall Ozawa (FWO) method

The FWO method is a widely employed integral isoconversional method that is obtained using the Doyle's approximation of the temperature integral $p(x)$ [155]:

$$\ln p(x) = -5.331 - 1.052x \quad (11)$$

Therefore, using Eqs. (6) and (11), one can get the FWO expression:

$$\ln\beta = \ln \left[\frac{AE_{\alpha}}{R} \right] - g(\alpha) - 5.3305 - 1.052 \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha,\beta}} \quad (12)$$

Thus, at α constant, the plot of $\ln(\beta)$ vs. $1/T$ recorded at several heating rates, should be a straight line whose slope is used to evaluate E_{α} . The main advantage of isoconversional methods is that a continuous dependence of activation energy on the reacted fraction α is obtained. Such dependence can allow the detection of complex processes [165].

V.1.3.3. Determination of reaction model $f(\alpha)$

Once the activation energy has been estimated by the methods given above, it is possible to determine the kinetic model in order to better describe the transformation mechanism. Hence, the kinetic model corresponding to the gypsum dehydration was evaluated using the Malek

procedure, which deals with the shape of the special functions $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$, expressed in Eqs. (13) and (14), to determine the exact reaction mechanism of the dehydration process [297].

$$y(\alpha) = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) e^x \quad (13)$$

$$z(\alpha) = p(x) \left(\frac{d\alpha}{dt}\right) \quad (14)$$

The functions $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ are normalized within [0,1] interval, and plotted to find out the suitable kinetic model. The nature and shape of $y(\alpha)$ vs. α as well as the value of the parameter α_p^∞ , which is the conversion degree corresponding to the maxima of $z(\alpha)$ plots, enable to identify the appropriate reaction mechanism illustrated in Table V-1.

V.1.3.4. Kinetic modeling using nonlinear regression

In order to obtain a complete kinetic evaluation of the gypsum dehydration mechanism, the other kinetic parameters such as the pre-exponential factor A and the exact reaction model parameter n were determined, using a nonlinear regression, which is based on minimizing the difference between experimental and calculated data using Eq. (15) [164].

$$S = \sum_1^N \left(\frac{d\alpha}{dt}_i^{exp} - \frac{d\alpha}{dt}_i^{th} \right)^2 \quad (15)$$

Where $\frac{d\alpha}{dt}_i^{exp}$ and $\frac{d\alpha}{dt}_i^{th}$ are the experimental and calculated reaction rates.

V.1.3.5. Estimation of the thermodynamic parameters

The thermodynamic parameters of the dehydration process can be calculated using the fundamental theory of the activated complex (transition state) of Eyring [195]. According to this theory, the pre-exponential expression can be written as:

$$A = \left(\frac{e \cdot \chi \cdot K_b \cdot T_p}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^*}{R} \right) \quad (16)$$

Where $e = 2.7183$ is the Neper number, χ is the transition factor, which is unity for monomolecular reactions, K_b is the Boltzmann constant, h is the Plank constant, and T_p is the temperature at the maximum peak of DTA curves.

Taking the logarithm and rearrangement of Eq. (16), we obtain the change of entropy of the activated complex ΔS^* :

$$\Delta S^* = R \cdot \ln \left(\frac{A \cdot h}{e \cdot \chi \cdot K_b \cdot T_p} \right) \quad (17)$$

Since

$$\Delta H^* = E\alpha - R \cdot T_p \quad (18)$$

Where, $E\alpha$ is the activation energy evaluated from the KAS method.

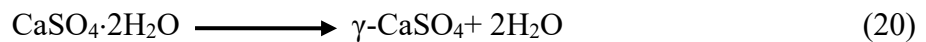
The changes of Gibbs free energy ΔG^* of the activated complex can be calculated using the well know thermodynamic equation:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_p \cdot \Delta S^* \quad (19)$$

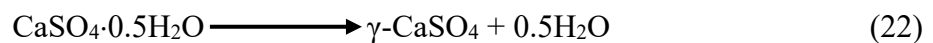
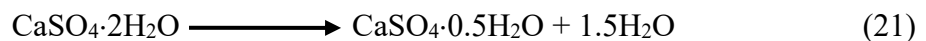
V.2. Results and discussion

V.2.1. Thermal behavior of synthetic gypsum

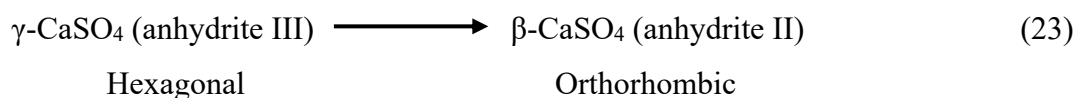
The thermal curves of the as prepared gypsum obtained under nitrogen flow at $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ are illustrated in Figure V-1. The TG curve shows a total mass loss of 20.7% in the temperature range between 120 and 180 $^\circ\text{C}$, which corresponds to the loss of two molecules of structural water (theoretical mass loss is equal to 20.9%), according to the Eq. (20).



As can be seen in Figure V-1, the DTG involves two overlapped processes, assigned to two endothermic effects in the DTA curve. Referring to the literature, the first major peak observed at about 140 $^\circ\text{C}$, which accounts for 75% of the total mass loss, is attributed to the partial dehydration of the gypsum giving calcium sulfate hemihydrate bassanite, while the second peak at 155 $^\circ\text{C}$, corresponding to 25% of the total mass loss is ascribed to the complete dehydration of the gypsum to produce soluble anhydrite ($\gamma\text{-CaSO}_4$, anhydrite III) [303, 304]. The equations related to the subsequent reactions are:



An exothermic effect appears above 350 $^\circ\text{C}$ and assigned to the phase transition of $\gamma\text{-CaSO}_4$ into β form [304].



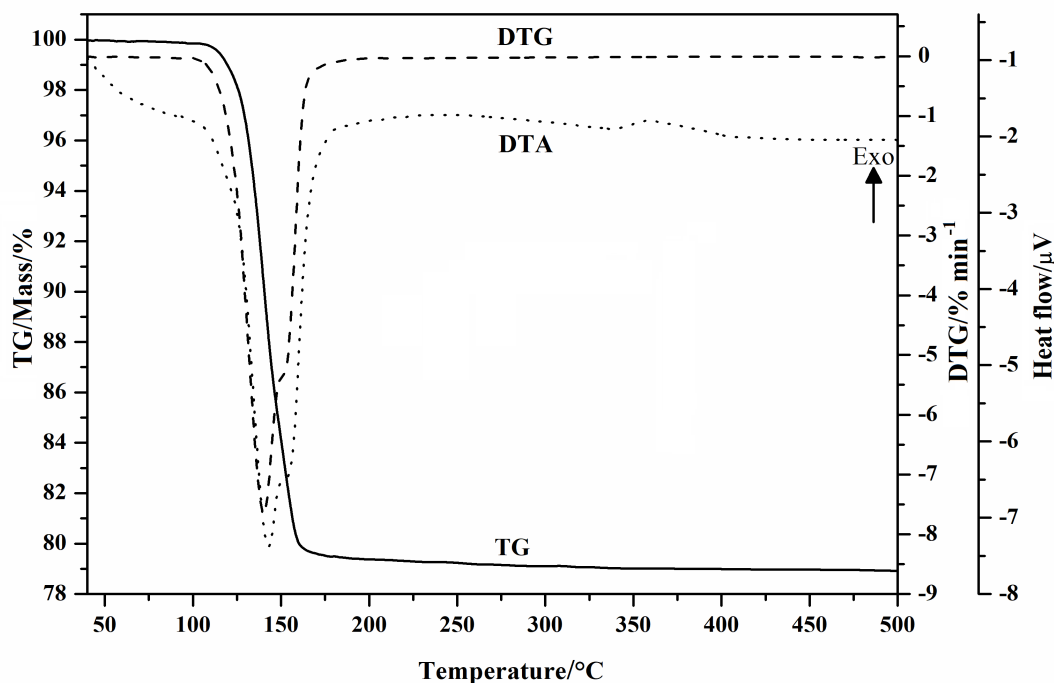


Figure V- 1 : Thermal curves of the as prepared gypsum under nitrogen flow at $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$

V.2.2. XRD analysis

In order to confirm the thermal reactions involved during dehydration of gypsum, a conventional X-ray diffraction analysis was performed on the phases obtained after different pretreatment temperatures (25, 140, 250, 325 and 450 °C) for 1h and the results are shown in Figure V-2. The XRD powder pattern of the prepared gypsum corresponds well to standard formula $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with JCPDS file No. 70-0982. Gypsum crystallizes in the monoclinic system with space group $I2/a$ and its structure consists of corrugated chains of SO_4^{2-} tetrahedra and Ca^{2+} dodecahedra interconnected along the c direction by two kinds of water molecules. As for the XRD analysis of the sample treated at 140 °C for 1 h, the diagram obtained presents a great similarity to that of bassanite form $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ which belongs to trigonal structure (Space group $P3_1$) (JCPDS file No. 41-0224). At this step, gypsum loses 1.5 molecules of water as indicated by the Eq. (21) inducing a structural reorganization to form bassanite. According to TG/DTA results, continued dehydration of gypsum to 250 °C leads to anhydrite III ($\gamma\text{-CaSO}_4$) by removing the remaining water molecules as shown in Eq. (22). However, the XRD diagram obtained after preheating at 250 °C shows no difference with respect to the structure of bassanite. In fact, Anhydrite III has a great structural similarity to Bassanite with hexagonal crystal structure and space group $P6_222$. The 0.5 water molecules, in the stable structure of

bassanite, are located in large channels and their complete elimination does not cause any visible change, apart from a slight difference in the unit cell parameters of anhydrite III. This finding was also reported in several previous studies [99, 305]. In addition, anhydrite III is known as a metastable variety in the ambient atmosphere and absorbs moisture rapidly to form compounds close bassanite [281, 306]. Then, the above Eq. (22) is a reversible reaction and depends closely on the temperature and the reaction environment. At 450 °C, anhydrite III is transformed into the stable orthorhombic form (anhydrite II, β -CaSO₄), as indicated by the Eq. (23).

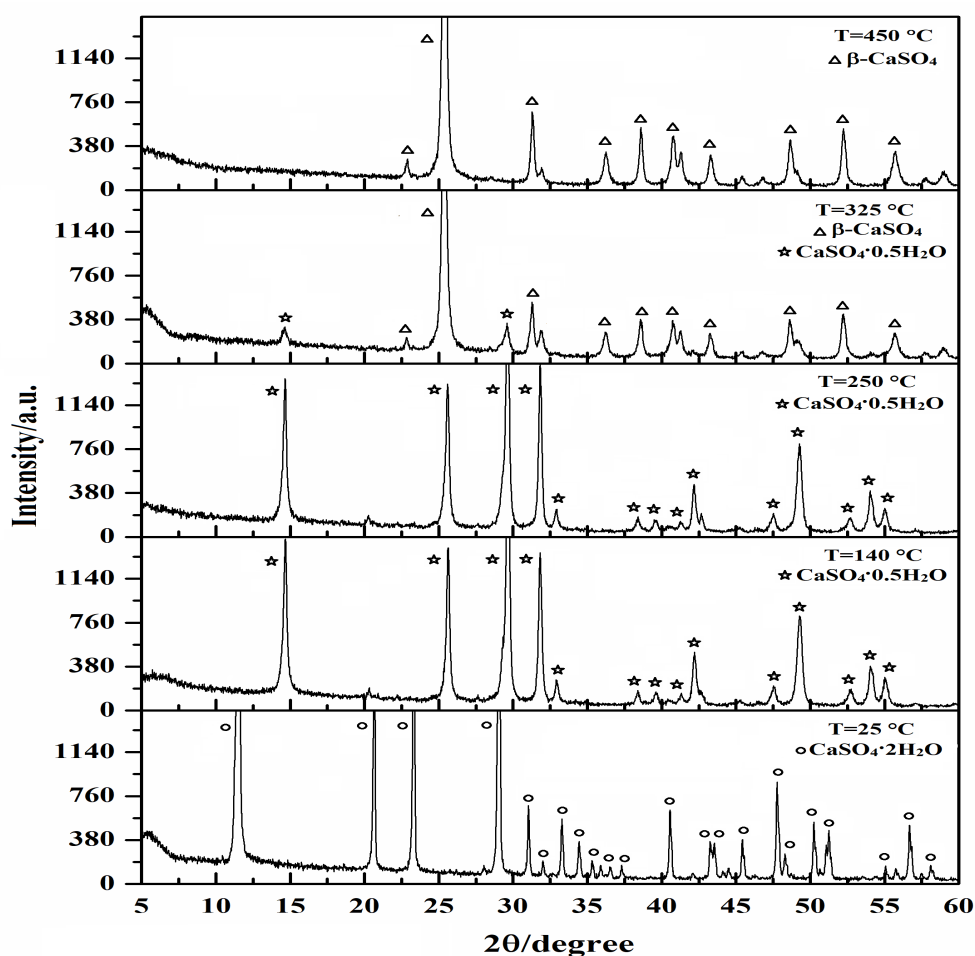


Figure V- 2 : XRD patterns of gypsum heated at different temperatures

V.2.3. FTIR spectroscopy

Figure V-3 represents the FTIR spectra of gypsum and its dehydrated forms at 140, 250, 325 and 450 °C. As can be seen, the IR spectrum of gypsum shows two stretching absorption bands of water molecules at 3500 and 3395 cm⁻¹, associated with two bending bands at 1682

and 1618 cm^{-1} . These bands indicate the presence of two distinct types of water molecules in the gypsum structure. The first type of water, which appeared at low frequency, is connected with sulfate ions through hydrogen bonding, while the second is directly linked to calcium ions [118, 307]. In the case of gypsum preheated at $140\text{ }^{\circ}\text{C}$, the stretching water bands shift to high frequency due to the decrease of the hydration degree and the structural reorganization of the sample. The doublet of bending water turns into a single band at 1618 cm^{-1} . Only the bands of water molecules associated with sulfate ions persist. This finding indicates that gypsum lost hydration molecules and turned into bassanite, in agreement with the XRD results. After preheating at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, the gypsum exhibits similar IR absorption bands as the hemihydrate form (bassanite). This reinforces the observations drawn from the XRD and indicates that anhydrite III is unstable under ambient atmosphere and rapidly turns into subhydrates, in agreement with previous works [108, 308]. The other vibrations bands at low frequency are assigned to different modes of sulfate groups as shown in Figure V-3. After heat treatment at 450°C , the characteristic bands of H_2O entirely disappeared, in accordance with the transformation of gypsum into stable anhydrite II.

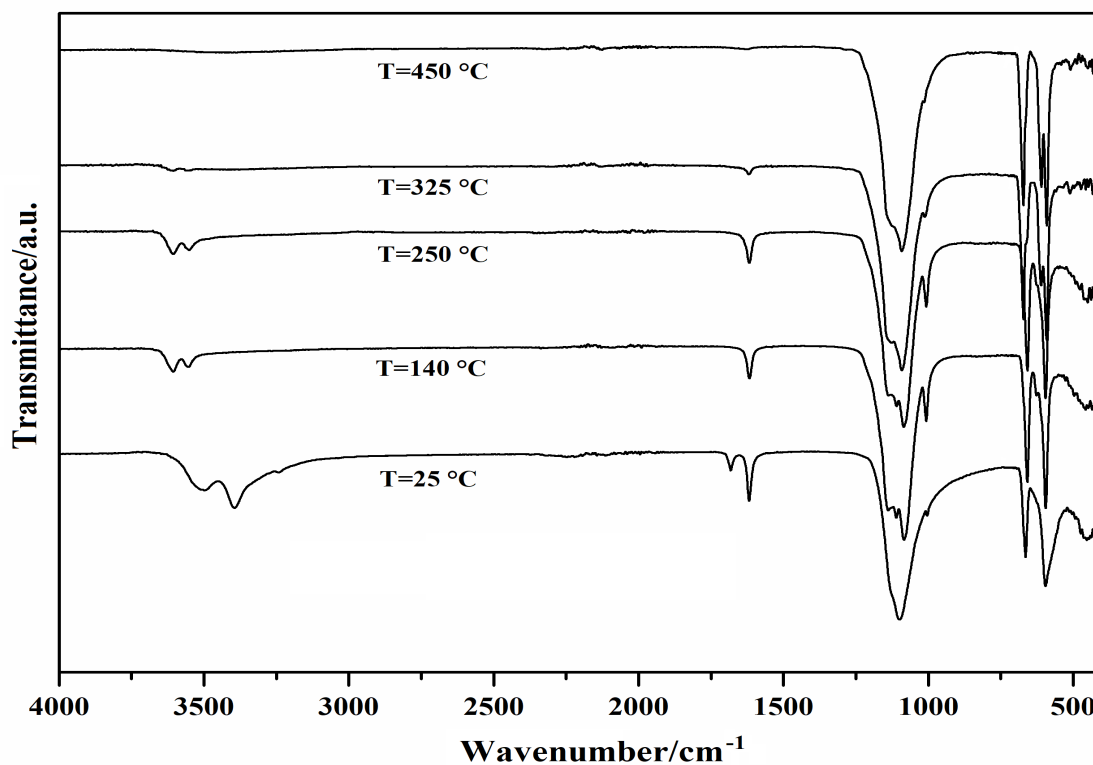


Figure V- 3 : FTIR spectra of gypsum and its dehydration products obtained at different temperatures

V.2.4. In situ high-temperature XRD

In order to solve the ambiguity on the phases resulting from the dehydration of gypsum, especially the presence of the unstable anhydrite III (γ -CaSO₄), in situ high temperature XRD was performed at 140 and 250 °C under heating rate of 10 °C min⁻¹, and the results are depicted in Figure V-4.

As can be seen from Figure V-4(a), the distinction between bassanite and anhydrite III is not obvious in XRD patterns, as the most pronounced reflections of each phase are superimposed. The only difference can be made by close examination of the patterns in the angular range of 28 and 34°2 θ (Figure V-4(b)). Indeed, the peak reflections of anhydrite III are shifted towards low angles with respect to those of bassanite. Similar findings were also obtained by other workers [309]. The low-angle shift of the anhydrite III reflections could be explained by the total loss of 0.5 moles of water and the concomitant breakdown of the hydrogen bonds of the bassanite structure, which causes a slight increase in the volume of the unit cell of anhydrite III [310].

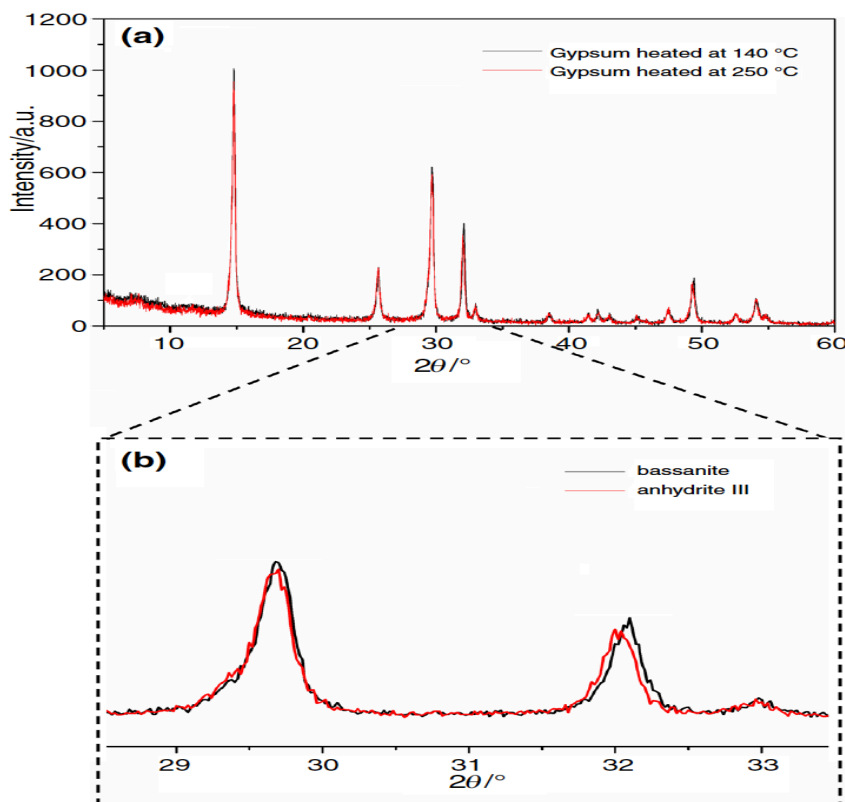


Figure V- 4 : In situ XRD patterns of gypsum at 140 and 250 °C (a), expanded region 28-34°2 θ (b)

V.2.5. Thermal kinetic study

V.2.5.1. Thermal behavior as a function of heating rate

Figure V-5 shows TG and DTG curves of gypsum under nitrogen atmosphere at heating rates of 3, 5 and 7.5 °C min⁻¹, respectively. The dehydration behavior of gypsum under explored heating rates is similar with the increase of the temperature. It is characterized by an apparent change in the slope of the weight loss curves indicating the presence of at least two processes. The first slope corresponds to a percentage of weight loss of about 75% and the second to 25% of the total weight loss. Concomitantly, the DTG curves exhibits the same trends by the appearance of two overlapped stages showing the complexity of the dehydration reaction. Their maxima move at high temperatures with increasing heating rates, as indicated in the thermal characteristics of gypsum (Table V-2). In fact, the shifting of thermal curves towards high temperatures with heating rates is frequently observed in solid state kinetics and this is due to the heat transfer that occurs within the sample and the decrease in exposure time as the heating rate increases [311, 312].

Table V- 2 : Thermal characteristics of gypsum at different heating rates β

$\beta/^\circ\text{C min}^{-1}$	Total process		First peak	Second peak
	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{offset}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}/^\circ\text{C}$
3	108.28	135.99	121.78	131.78
5	111.17	145.04	128.96	139.6
7.5	117.28	152.88	134.04	146.97

According to the obtained physicochemical characterization results, the first stage with 75% of total mass loss corresponds to the conversion of gypsum to bassanite as indicated in Eq. (21), while the second stage which accounts for 25% of total mass loss is assigned to transformation of bassanite into anhydrite III (Eq. (22)). This result is in agreement with previous reports [304, 313].

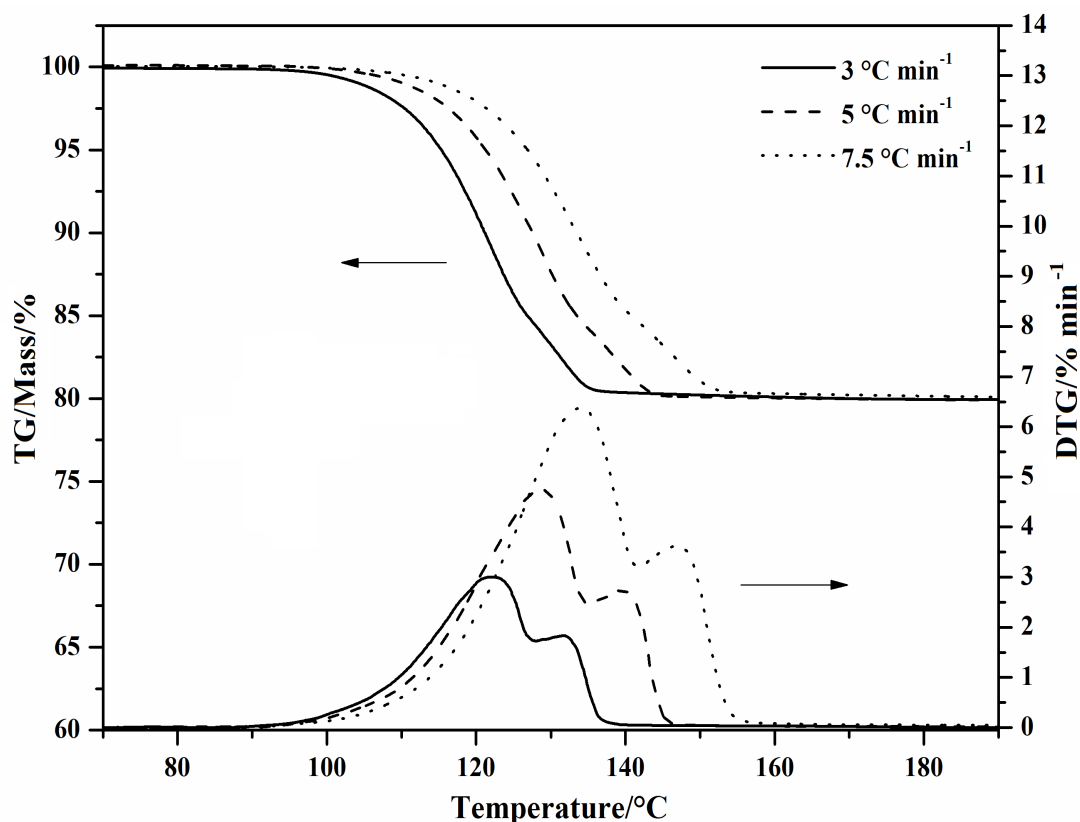


Figure V- 5 : Kinetic curves of gypsum at different heating rates

V.2.5.2. Separation of complex processes by peak deconvolution

As above mentioned, the thermal dehydration of gypsum is complex and involves overlapping reactions that cannot be directly analyzed, in accordance with the latest ICTAC recommendations [164, 291]. Consequently, the appropriate deconvolution function of Fraser Suzuki was applied to separate the overlapping da/dt curves into individual stage as shown in Figure V-6. Hence, the experimental data of thermal curve at 3 °C min^{-1} have been accurately fitted by Frazer Suzuki function with small value of residual, lower than ± 0.03 . For other heating rates, the same deconvolution procedure was performed and leads to two distinct processes (Figure V-7). Subsequently, each individual step should be analyzed independently using the isoconversional approach combined with the Malek procedure.

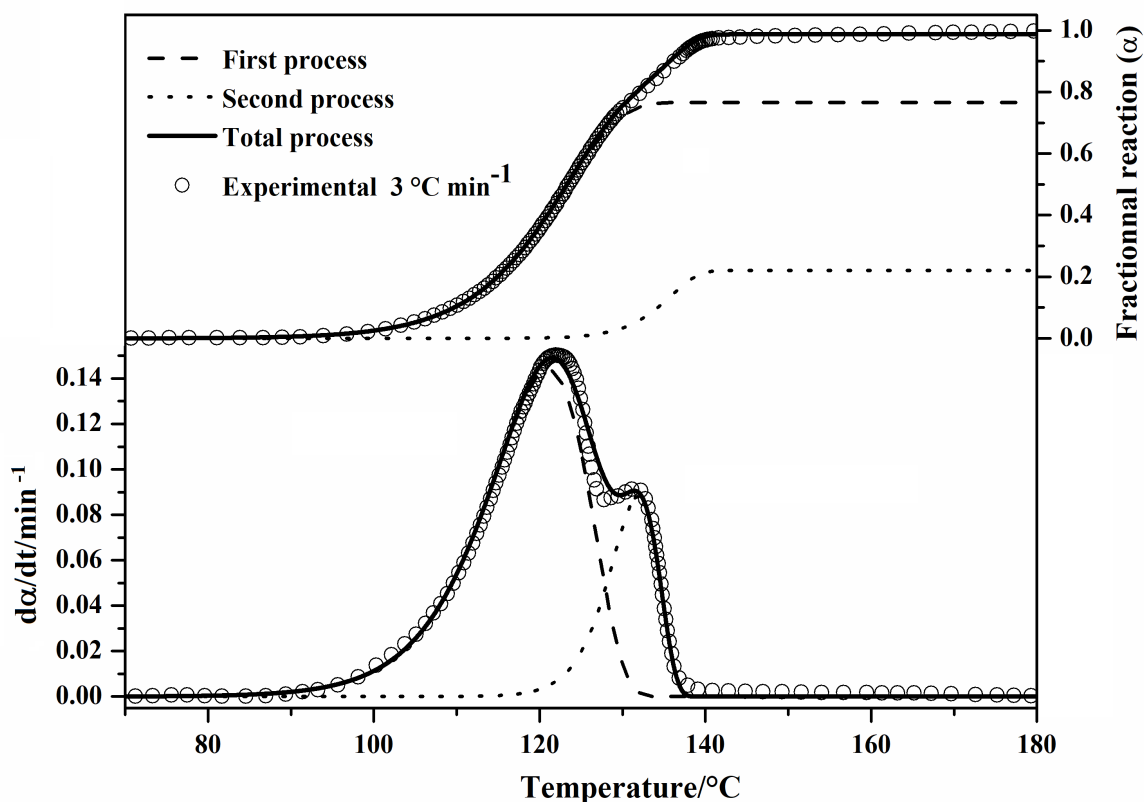


Figure V- 6 : Typical da/dt and α curves of gypsum (circle) at heating rate of $3^\circ \text{C min}^{-1}$ and their corresponding Frazer Suzuki functions (dash and dot lines)

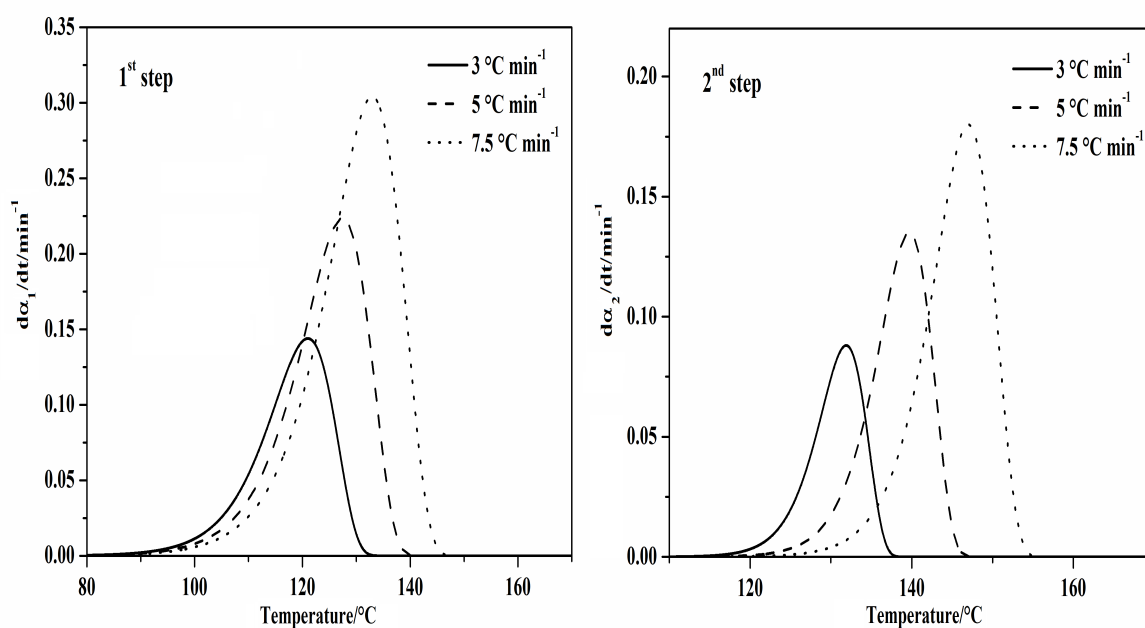


Figure V- 7 : $da/dt = f(T)$ curves for separate processes at different heating rates

V.2.5.3. Estimation of apparent activation energy Ea

The estimation of apparent activation energy for each individual step of the thermal dehydration of gypsum sample were obtained using isoconversional Fr, KAS and FWO methods, as indicated by Eqs. (8), (10) and (12), in α interval ranged between 0.2 and 0.8 with step of 0.05. Figure V-8 represents the dependency of activation energy versus conversion degree for each dehydration step.

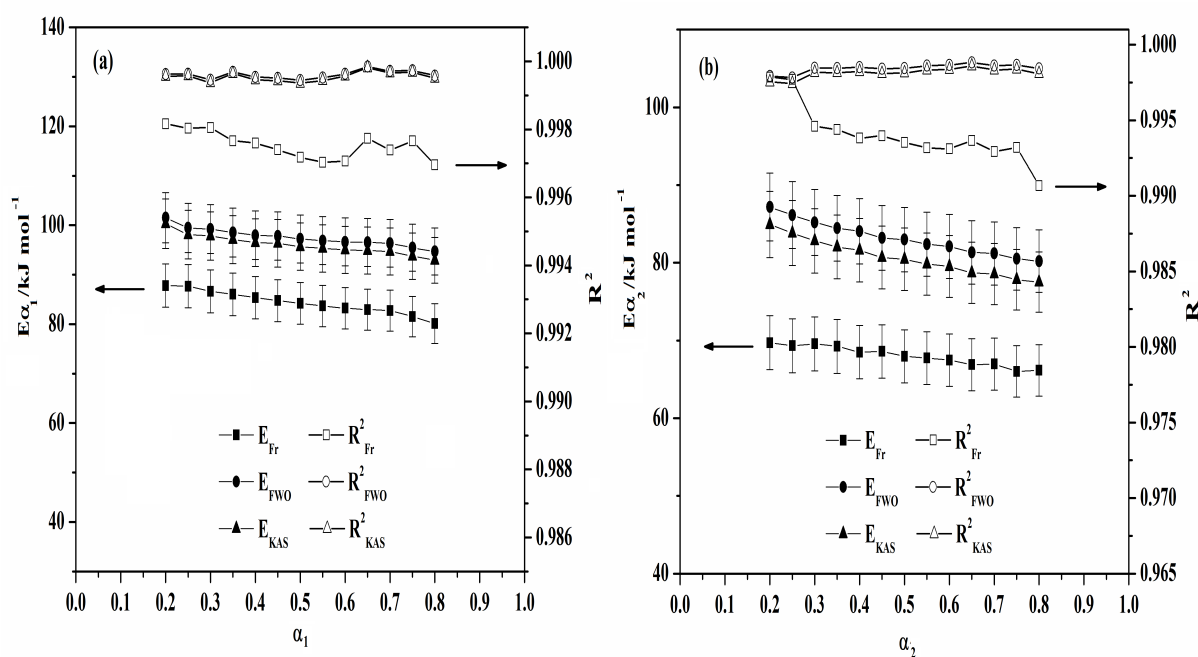


Figure V- 8 : The dependency of activation energy vs. α for the first (a) and second step (b) of the dehydration of gypsum

As shown in Figure V-8, the ($E\alpha$ - α) curves show similar trends for both steps and no change in Ea was observed in the range of the explored conversion degrees. This tendency of $Ea\alpha$, in which the variation does not exceed 10%, reflects that each step involves a single simple process. Thus, the average Ea values for the two steps are summarized in Table V-3.

Table V- 3 : Values of calculated $E\alpha$ for the first and second step of thermal dehydration of gypsum

Conversion degree (α)	1 st step			2 nd step		
	E (Fr)/ kJ mol ⁻¹	E (FWO)/ kJ mol ⁻¹	E (KAS)/ kJ mol ⁻¹	E (Fr)/ kJ mol ⁻¹	E (FWO)/ kJ mol ⁻¹	E (KAS)/ kJ mol ⁻¹
0.2	87.798	101.499	100.287	69.718	87.166	84.923
0.25	87.660	99.449	98.103	69.331	86.136	83.826
0.3	86.649	99.219	97.839	69.569	85.188	82.817
0.35	86.030	98.537	97.102	69.246	84.449	82.030
0.4	85.359	97.972	96.491	68.497	84.063	81.614
0.45	84.753	97.839	96.334	68.606	83.181	80.678
0.5	84.189	97.223	95.671	67.963	82.977	80.455
0.55	83.666	96.895	95.311	67.749	82.398	79.839
0.6	83.218	96.637	95.026	67.473	82.104	79.522
0.65	82.950	96.513	94.883	66.886	81.332	78.703
0.7	82.737	96.354	94.700	66.969	81.200	78.557
0.75	81.528	95.453	93.738	66.028	80.511	77.824
0.8	80.128	94.687	92.917	66.167	80.211	77.500
Average	84.359±2.223	97.560±1.747	96.031±1.897	68.016±1.216	83.147±2.077	80.638±2.21

As can be seen in Table V-3, $E\alpha$ values obtained by KAS and FWO methods are very close to each other, for both steps. While the values of $E\alpha$ obtained by Fr method are found significantly, lower with respect to those of the integral methods. This may be due to experimental noise produced by the Fr method during the data collection and to numerical differentiation calculations which sometimes become unstable [160, 314]. Thus, for the first step, which corresponds to the transformation of gypsum into bassanite, the apparent activation energy evaluated at 96.03 ± 1.89 kJ mol⁻¹ using KAS method is comparable to results obtained by Ball and Norwood [285] and Putnis et al.[290]. Moreover, other reports suggested the activation energy values of the gypsum dehydration process within the range of 84-97 kJ mol⁻¹ [315-317]. On the other hand, the KAS method average $E\alpha$ value corresponding to the bassanite→anhydrite III transformation, which was evaluated at 80.63 ± 2.21 kJ mol⁻¹, is in excellent agreement with the early investigation of Ballirano et al.[281] and Kontogeorgos and Founti [318], who reported activation energies equal to 75.2 kJ mol⁻¹ and 83 kJ mol⁻¹, respectively.

V.2.5.4. Determination of reaction model

Owing to the independence of the activation energy on the reacted fraction for both steps of gypsum dehydration, Malek methodology was applied to the isolated processes by plotting the

special functions $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ vs. α as shown in Figure V-9. The maxima α_m , α_p^∞ and α_p corresponding to the functions $y(\alpha)$, $z(\alpha)$ and da/dt respectively are listed in Table V-4.

Table V- 4 : Characteristic conversion degrees α_m , α_p and α_p^∞ of the first and second gypsum dehydration processes

$\beta/^\circ\text{C min}^{-1}$	First step			Second step		
	α_m	α_p	α_p^∞	α_m	α_p	α_p^∞
3	0.647	0.647	0.655	0.627	0.627	0.633
5	0.641	0.641	0.655	0.630	0.632	0.636
7.5	0.644	0.644	0.656	0.630	0.630	0.636
<i>Average</i>	0.644	0.644	0.655	0.629	0.629	0.635

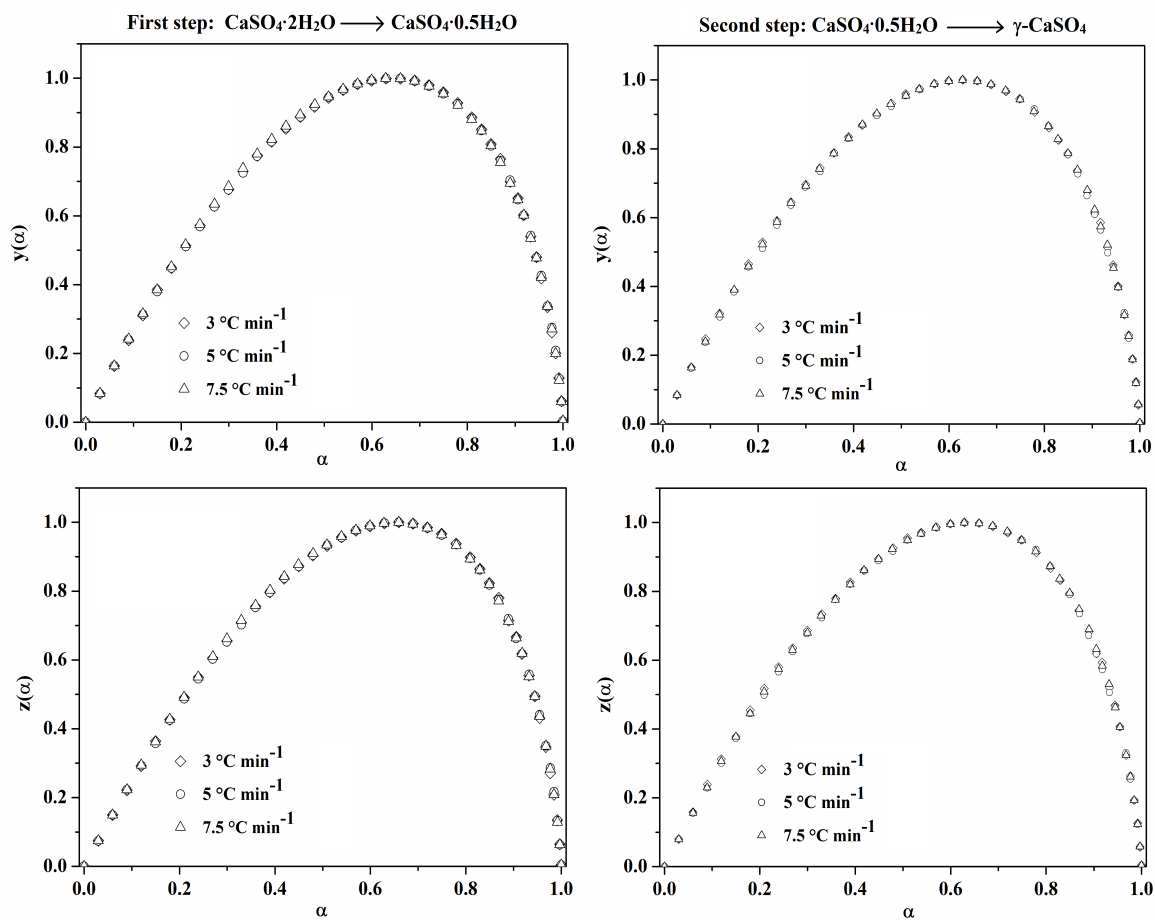


Figure V- 9 : Characteristic functions $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ for the two dehydration steps of gypsum

The obtained plots of $y(\alpha)$ and $z(\alpha)$ for both investigated processes of gypsum dehydration are found independently of the heating rate. On the other hand, it can be observed that the average maxima α_p^∞ of $z(\alpha)$ of the two processes were equal to 0.655 and 0.635, respectively. Based on Malek's methodology, these values indicate that the best reaction model describing the dehydration processes of gypsum, for the first and second steps, is that related to the Johnson-Mehl-Avrami (JMA(n)) equation, with $n > 1$. Indeed, this reaction model represents the nucleation/growth mechanism, expressed by the following $f(\alpha)$ function:

$$f(\alpha) = n(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/n} \quad (24)$$

Accordingly, the separated peaks of gypsum dehydration were fitted using the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) model (Eq. (24)) and the average activation energy obtained from KAS isoconversional Model-Free. The pre-exponential factor A as well as the reaction order n were determined using nonlinear regression between the experimental and fitting curves, for each heating rate (Eq. (15)) and the calculation results are summarized in Table V-5.

As can be seen from Figure V-10, a good agreement was found between the experimental and reconstructed curves and, confirms the validity of the obtained kinetic parameters for each gypsum dehydration step. The average pre-exponential factors were found to be $9.47 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$ and $1.52 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$ for the first and second gypsum dehydration steps, respectively. These obtained values are consistent with the frequency factors of many dehydration/dehydroxylation solid state kinetics [319] and indicates the formation of "loose" complex during the dehydration mechanism [320, 321].

On the other hand, the values of the JMA model parameter n , estimated for the first and second steps of the gypsum dehydration were found equal to 2.16 and 3.72, respectively. Thus, during the first step, nuclei of the new bassanite phase forms and grows two dimensionally ($n=2.16$), in agreement with the results obtained by Vakhlu et al. [322] and Kontogeorgos and Founti [282]. For the second dehydration step in which the removal of 0.5 moles of water molecules occurs to obtain anhydrite III, the bulk three-dimensional nucleation and growth mechanism ($n = 3.72$) was found, which is approximately similar to the results obtained by Kontogeorgos and Founti [282] using differential scanning calorimetry (DSC) measurements. Similar behaviours commonly observed in many thermal dehydration processes [323]. Hence, Wada et al. [324] studied dehydration kinetics of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ and found a two-step nucleation and growth

mechanism with JMA parameters equal to 2 and 4.7. Besides, the dehydration process of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was described by a two-step nucleation and growth mechanism with JMA parameters $n = 1.2$ and 2.3 [264]. The kinetic equations involved during gypsum dehydration process can be formulated as follows:

$$\text{First process: } \frac{d\alpha_1}{dt} = 9.47 \times 10^{11} e^{\left(-\frac{96031}{RT}\right)} 2.16(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/2.16} \quad (25)$$

$$\text{Second process: } \frac{d\alpha_2}{dt} = 1.52 \times 10^9 e^{\left(-\frac{80638}{RT}\right)} 3.72(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/3.72} \quad (26)$$

Table V- 5 : Pre-exponential factors and reaction order for each step of gypsum dehydration vs. heating rate

$\beta/^\circ\text{C min}^{-1}$	First step		Second step	
	A/min ⁻¹	n	A/min ⁻¹	n
3	9.7910^{11}	2.20	1.6210^9	3.71
5	9.5010^{11}	2.20	$1.56 10^9$	3.75
7.5	9.1310^{11}	2.10	$1.40 10^9$	3.71
Average	9.4710^{11}	2.16	1.5210^9	3.72

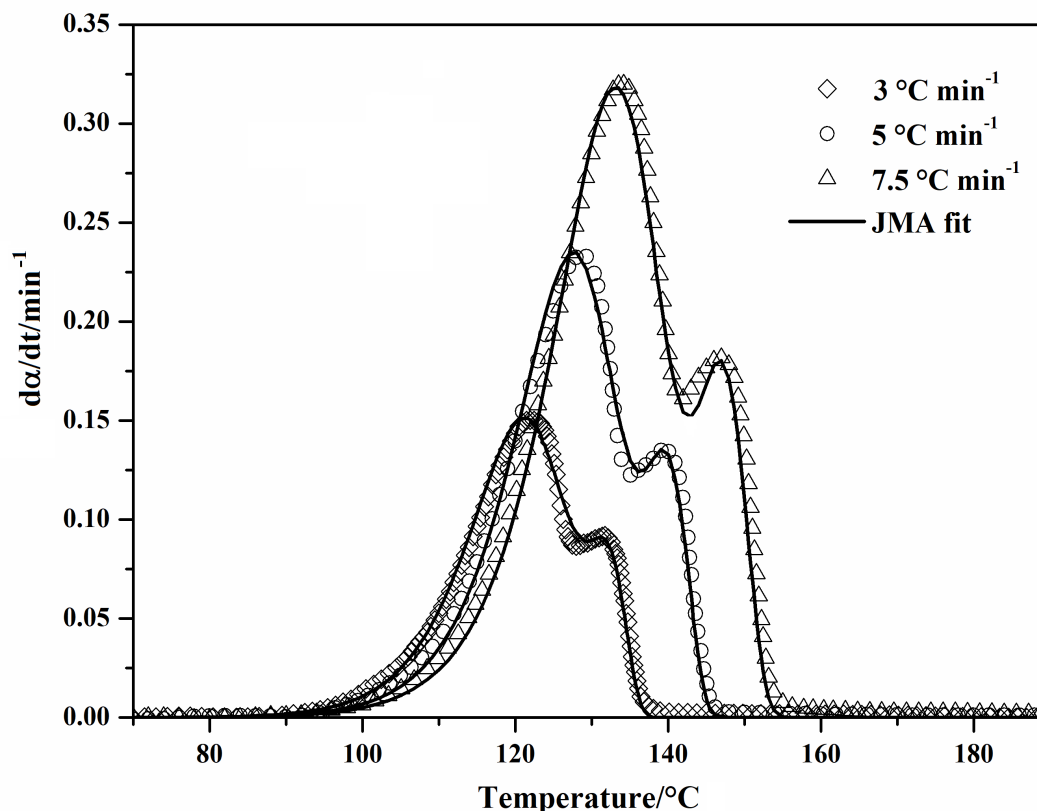


Figure V- 10 : Experimental and reconstructed curves for the dehydration process of gypsum

V.2.5.5. Thermodynamic parameters

In order to calculate the thermodynamic parameters of gypsum dehydration processes, the transition state theory was adopted. The values of ΔS^* , ΔH^* and ΔG^* were calculated using Eqs. (17) to (19) and the obtained results are depicted in Table V-6. The values of entropy ΔS^* draw conclusions about the degree of arrangement and complexity of the activated complex compared to the initial material. The calculated values of entropy ΔS^* for the first and second step of gypsum dehydration were found -26.4 and -80.1 J mol⁻¹ K⁻¹ respectively. The negative values indicate that the dehydration process occurs slowly, and the activated complex obtained is more structured or organized than the initial gypsum [325]. On the other hand, the positive values of enthalpy ΔH^* are in good agreement with the two endothermic effects observed in DTA curves. In addition, the positive values of Gibbs free energy ΔG^* , for all stages, indicate the non-spontaneous character of gypsum dehydration.

Table V- 6 : Thermodynamic parameters for the first and second step of gypsum dehydration

β / °C min ⁻¹	1 st step			2 nd step		
	$\Delta H^*/$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S^*/$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta G^*/$ kJ mol ⁻¹	$\Delta H^*/$ kJ mol ⁻¹	$\Delta S^*/$ J mol ⁻¹ K ⁻¹	$\Delta G^*/$ kJ mol ⁻¹
3	92.74	-26.01	103.02	77.35	-79.42	109.50
5	92.69	-26.41	103.30	77.29	-79.91	110.26
7.5	92.64	-26.84	103.57	77.25	-80.93	111.20
Average	92.69	-26.42	103.29	77.30	-80.09	110.32

Conclusion

Gypsum (calcium sulfate dihydrate) is a raw material used for many purposes. For that, we have undertaken the synthesis and characterization of gypsum to study in detail its thermal degradation kinetics using the simultaneous TG/DTA and high temperature XRD techniques. Under the effect of temperature, gypsum was decomposed into anhydrite III with the presence of bassanite as intermediate phase. The mechanism of the gypsum degradation was revealed complex and involved overlapping processes that need to be separated. In this regard, a novel approach based on the latest recommendations of the ICTAC committee was carried out using mathematical function of Fraser Suzuki to separate the overlapped processes. Results of the peak deconvolution procedure lead to two isolated processes, for each heating rate. The thermal kinetics of gypsum using Model-Free isoconversional procedure and Malek's methodology showed that the two processes were governed by JMA(n) mechanism. The first process, which

assigned to the degradation of gypsum into bassanite followed two-dimensional mechanism with kinetic parameters ($E_a = 96.03 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 9.47 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}$) while the second process, which corresponded to the formation of anhydrite III was performed by three-dimensional mechanism with kinetic parameters ($E_a = 80.63 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 1.52 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$). The determination of the thermodynamic parameters is in agreement with the results of the kinetic study. The degradation of gypsum is a non-spontaneous reaction since it presents a positive Gibbs free energy value.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the staff of the physicochemical analysis platform of the Faculty of Sciences (University Mohammed V-Rabat) for their close collaboration and discussions.

References

- [273] L. Scheinherrová, M. Doleželová, J. Havlín, A. Trník, Thermal analysis of ternary gypsum-based binders stored in different environments, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133(2018)177-188.
- [274] J. Wang, P. Yang, Potential flue gas desulfurization gypsum utilization in agriculture: A comprehensive review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 82(2018)1969-1978.
- [275] S.A Yildizel, Mechanical performance of glass fiber reinforced composites made with gypsum, expanded perlite, and silica sand, *Roman. J. Mater.* 48(2018)229-235.
- [276] Q. Zhang, P. Ma, Y. Yang, X. Pan, J. Zhang, L. Xiang, Reinforcement of recycled paint slag hybrid-filled lightweight calcium sulphate whisker/PVC foam composites, *J. Environ. Chem. Eng.* 6(2018)520-526.
- [277] K.G. Gorbovskiy, A.I. Ryashko, A.I. Kazakov, A.M. Norov, A.I. Mikhaylichenko, The influence of water-soluble impurities on thermal dehydration kinetics of phosphogypsum in self-generated atmosphere, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133(2018)1549-1562.
- [278] P. Comodi, A. Kurnosov, S. Nazzareni, L. Dubrovinsky, The dehydration process of gypsum under high pressure, *Phys. Chem. Miner.* 39(2012)65-71.
- [279] H.G. McAdie, The effect of water vapor upon the dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Can. J. Chem.* 42(1964)792-801.
- [280] E. Badens, P. Llewellyn, J.M. Fulconis, C. Jourdan, S. Veessler, R. Boistelle, F.

Rouquerol, Study of gypsum dehydration by controlled transformation rate thermal analysis (CRTA), *J. Solid State Chem.* 139(1998)37-44.

[281] M. Carbone, P. Ballirano, R. Caminiti, Kinetics of gypsum dehydration at reduced pressure: an energy dispersive X-ray diffraction study, *Eur. J. Mineral.* 20(2008)621-627.

[282] D.A. Kontogeorgos, M.A. Founti, Gypsum board dehydration kinetics at autogenous water vapour partial pressure, *Thermochim. Acta* 545(2012)141-147.

[283] W. Lou, B. Guan, Z. Wu, Dehydration behavior of FGD gypsum by simultaneous TG and DSC analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104(2011)661-669.

[284] T. Arai, N. Fujii, Controlled-rate thermal analysis kinetic study in thermal dehydration of calcium sulfate dihydrate, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 39(1997)129-143.

[285] M.C. Ball, L.S. Norwood, Studies in the system calcium sulphate-water. Part I. Kinetics of dehydration of calcium sulphate dihydrate, *J. Chem. Soc. A.* 0(1969)1633-1637.

[286] P. Ballirano, E. Melis, Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction, *Phys. Chem. Miner.* 36(2009)391-402.

[287] C.A. Strydom, J.H. Potgieter, Dehydration behaviour of a natural gypsum and a phosphogypsum during milling, *Thermochim. Acta* 332(1999)89-96.

[288] C.A. Strydom, D.L. Hudson-Lamb, J.H. Potgieter, E. Dagg, The thermal dehydration of synthetic gypsum, *Thermochim. Acta* 269(1995)631-638.

[289] D.L. Hudson-Lamb, C.A. Strydom, J.H. Potgieter, The thermal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulphate dihydrate (gypsum), *Thermochim. Acta* 282(1996)483-492.

[290] A. Putnis, B. Winkler, L. Fernandez-Diaz, In situ IR spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum, *Mineral. Mag.* 54(1990)123-128.

[291] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol, ICTAC Kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, *Thermochim. Acta* 590(2014)1-23.

[292] E.C. Moine, M. Tangarfa, M. Khachani, A. El Hamidi, M. Halim, S. Arsalane, Thermal oxidation study of Moroccan oil shale: A new approach to non-isothermal kinetics based on deconvolution procedure, *Fuel* 180(2016)529-537.

[293] X. Song, L. Zhang, J. Zhao, Y. Xu, Z. Sun, P. Li, J. Yu, Preparation of calcium sulfate whiskers using waste calcium chloride by reactive crystallization, *Cryst. Res. Technol.*

46 (2011)166-172.

[294] N. Koga, A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: The kinetic compensation effect, *Thermochim. Acta* 244(1994)1-20.

[295] S. Vyazovkin, Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: a view from a historical perspective, *Int. Rev. Phys. Chem.* 19(2000)45-60.

[296] N. Kog, J. Šesták, P. Šimon, Some Fundamental and Historical Aspects of Phenomenological Kinetics in the Solid State Studied by Thermal Analysis, *Therm. Anal. micro nano-and non-crystalline Mater Hot Top Therm. Anal. Calorim.* Dordrecht: Springer. 9(2012)1-28.

[297] J. Malek, The kinetic analysis of non-isothermal data, *Thermochim. Acta* 200(1992)257-269.

[298] C. Deng, J. Cai, R. Liu, Kinetic analysis of solid-state reactions: Evaluation of approximations to temperature integral and their applications, *Solid State Sci.* 11(2009)1375-1379.

[299] W. Tang, Y. Liu, H. Zhang, C. Wang, New approximate formula for Arrhenius temperature integral, *Thermochim. Acta* 408(2003)39-43.

[300] A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, Thermal stability of multiferroic BiFeO₃: Kinetic nature of the β - γ transition and peritectic decomposition, *J. Phys. Chem. C.* 118(2014)26387-26395.

[301] S. Bernard, K. Fiaty, D. Cornu, P. Miele, P. Laurent, Kinetic modeling of the polymer-derived ceramics route: Investigation of the thermal decomposition kinetics of poly[B-(methylamino)borazine] precursors into boron nitride, *J. Phys. Chem. B.* 110(2006) 9048-9060.

[302] B. Janković, N. Manić, D. Stojiljković, V. Jovanović, TSA-MS characterization and kinetic study of the pyrolysis process of various types of biomass based on the Gaussian multi-peak fitting and peak-to-peak approaches, *Fuel* 234(2018)447-463.

[303] D.I. Kolaitis, M.A. Founti, Development of a solid reaction kinetics gypsum dehydration model appropriate for CFD simulation of gypsum plasterboard wall assemblies exposed to fire, *Fire Saf. J.* 58(2013)151-159.

[304] D.C. Engbrecht, D.A. Hirschfeld, Thermal analysis of calcium sulfate dihydrate sources used to manufacture gypsum wallboard, *Thermochim. Acta* 639(2016)173-185.

[305] A.N. Christensen, M. Olesen, Y. Cerenius, T.R. Jensen, Formation and transformation

of five different phases in the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system: crystal structure of the subhydrate $\beta\text{-CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and soluble anhydrite CaSO_4 . *Chem. Mater.* 20(2008)2124-2132.

[306] Y. Tang, J. Gao, C. Liu, X. Chen, Y. Zhao, Dehydration pathways of gypsum and the rehydration mechanism of soluble anhydrite $\gamma\text{-CaSO}_4$, *J. Am. Chem. Soc.* 4(2019)7636-7642.

[307] R.J. Morris, Infrared spectrophotometric analysis of calcium sulfate hydrates using internally standardized mineral oil mulls, *Anal. Chem.* 35(1963)1489-1492.

[308] P.S.R. Prasad, V.K. Chaitanya, K.S. Prasad, D.N. Rao, Direct formation of the $\gamma\text{-CaSO}_4$ phase in dehydration process of gypsum: In situ FTIR study. *Am. Mineral.* 90(2005)672-678.

[309] K. Robertson, D. Bish, Constraints on the distribution of $\text{CaSO}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ phases on Mars and implications for their contribution to the hydrological cycle, *Icarus* 223(2013)407-417.

[310] P. Ballirano, E. Melis, Thermal behaviour and kinetics of dehydration in air of bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), from X-ray powder diffraction, *Eur. J. Mineral.* 21(2009)985-993.

[311] M. Hu, Z. Chen, S. Wang, D. Guo, C. Ma, Y. Zhou, J. Chen, M. Laghari, S. Fazal, B. Xiao, B. Zhang, S. Ma, Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method, *Energy Convers. Manag.* 118(2016)1-11.

[312] E.C. Moine, K. Groune, A. El Hamidi, M. Khachani, M. Halim, S. Arsalane, Multistep process kinetics of the non-isothermal pyrolysis of Moroccan Rif oil shale, *Energy* 115(2016)931-941.

[313] M. Borrachero, J. Payá, M. Bonilla, J. Monzó, The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 91(2008)503-509.

[314] N. Sbirrazzuoli, Is the Friedman method applicable to transformations with temperature dependent reaction heat?. *Macromol. Chem. Phys.* 208(2007)1592-1597.

[315] T. Fukami, S. Tahara, K. Nakasone, C. Yasuda, Synthesis, crystal structure, and thermal properties of $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *Int. J. Chem.* 15(2015)12-20.

[316] J. López-Beceiro, C. Gracia-Fernández, J. Tarrío-Saavedra, S. Gómez-Barreiro, R. Artiaga, Study of gypsum by PDSC, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109(2012)1177-1183.

[317] L.P. Sarma, P.S.R. Prasad, N. Ravikumar, Raman spectroscopic study of phase transitions in natural gypsum, *J. Raman. Spectrosc.* 29(1998)851-856.

[318] D.A. Kontogeorgos, M.A. Founti, Gypsum board reaction kinetics at elevated

temperatures, *Thermochim. Acta* 529(2012)6-13.

[319] R.D. Shannon, Activated complex theory applied to the thermal decomposition of solids, *Trans. Faraday Soc.* 60(1964)1902-1913.

[320] H.F. Cordes, Preexponential factors for solid-state thermal decomposition, *J. Phys. Chem.* 72(1968)2185-2189.

[321] Z. Chen, Q. Chai, S. Liao, X. Chen, Y. He, Y. Li, W. Wu, B. Li, Nonisothermal kinetic study: IV. Comparative methods to evaluate E_a for thermal decomposition of $KZn_2(PO_4)(HPO_4)$ synthesized by a simple route, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51(2012)8985-8991.

[322] V. Vakhlu, P.S. Bassi, S.K. Mehta, Thermoanalytical studies on gypsum dehydration, *T. Indian. Ceram. Soc.* 44(1985)29-32.

[323] N. Koga, H. Tanaka, A physico-geometric approach to the kinetics of solid-state reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids, *Thermochim. Acta* 388(2002)41-61.

[324] T. Wada, M. Nakano, N. Koga, Multistep kinetic behavior of the thermal decomposition of granular sodium percarbonate: Hindrance effect of the outer surface layer, *J. Phys. Chem. A.* 119(2015)9749-9760.

[325] B. Boonchom, Kinetics and thermodynamic properties of the thermal decomposition of manganese dihydrogenphosphate dihydrate, *J. Chem. Eng. Data.* 53(2008)1533-1538.

Conclusion générale

Les travaux décrits dans cette thèse apportent une nouvelle contribution à la cinétique de dégradation thermique des phosphates et sulfates de calcium. Il comporte également une étude physico-chimique de ces matériaux et de leurs dérivés par différentes techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) et la thermogravimétrie associée en simultané à l'analyse différentielle (ATG-ATD). L'objectif était d'atteindre le mécanisme réactionnel des matériaux examinés et d'isoler les différentes composantes susceptibles de se former lors d'un stress thermique.

Ainsi, Nous avons entrepris l'étude du comportement thermique complexe du phosphate dicalcique dihydraté ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Brushite, DCPD) en mode non-isotherme et à plusieurs vitesses de chauffe. Il est à constater que les phases qui peuvent se former au cours du processus de dégradation notamment la présence ou non d'une phase désordonnée a largement été controversé. Les résultats expérimentaux auxquels nous sommes parvenus ont montré que le processus thermique de la Brushite conduit à une formulation hétérogène, composée majoritairement d'un phosphate dicalcique anhydre (CaHPO_4 , Monétite, DCPA) et d'une phase amorphe, qui apparaît à basse température ; à environ 160 °C et qui persiste jusqu'à 375 °C. L'examen approfondi de cette phase amorphe par spectroscopie IRTF a révélé que sa composition chimique est similaire à celle du pyrophosphate de calcium désordonné ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, CPP). Il en ressort que l'obtention de la Monétite pure à partir de la dégradation thermique de la Brushite n'est pas totalement effective et conduit à un matériau biphasique présentant une phase minoritaire de type pyrophosphate de calcium désordonnée.

D'autre part, la cinétique de déshydroxylation thermique de la Monétite ; DCPA commercial ; a été abordée selon une nouvelle approche, afin de dégager avec précision les paramètres cinétiques des différents processus mis en jeu. Les profils thermiques obtenus dans des conditions non isothermes ont montré un comportement complexe caractérisé par l'apparition de processus partiellement superposés. En se basant sur les dernières recommandations du comité ICTAC, les profils complexes du DCPA ont été séparés en deux processus indépendants en utilisant un algorithme mathématique de type Fraser Suzuki. La procédure utilisée pour la détermination des énergies d'activation fait appel aux méthodes isoconversionnelles (KAS). Les valeurs de l'énergie d'activation ont été trouvées quasi-constantes dans l'intervalle de α exploré [0.2-0.8], avec une énergie moyenne estimée égale à 227.36 et 240.90 kJ mol^{-1} pour le premier et le deuxième processus respectivement. Le modèle cinétique permettant de décrire la réaction de dégradation a été obtenu par application d'une régression non linéaire en utilisant la

fonction de Šesták-Berggren, qui possède une grande flexibilité à ajuster les données cinétiques expérimentales.

Les équations de modélisation cinétique ont été proposées comme suit:

$$\text{Premier processus : } \frac{d\alpha_1}{dt} = 1.063 \times 10^{17} e^{\left(-\frac{227363}{RT}\right)} 0.750(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/0.750}$$

$$\text{Deuxième processus: } \frac{d\alpha_2}{dt} = 7.189 \times 10^{16} e^{\left(-\frac{240905}{RT}\right)} 1.190(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/1.190}$$

Dans cette partie du travail, nous avons montré que la complexité des processus thermiques de la Monétite commerciale n'est pas exclusivement due à la diversité des mécanismes réactionnels qui peuvent être mis en jeu mais plutôt à l'existence d'une texture assez hétérogène formée au moins de deux types de particules.

En ce qui concerne le sulfate de calcium synthétique ; type Gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ; une caractérisation physico-chimique détaillée a été réalisée dans le but d'examiner son comportement thermique de déshydratation. Le Gypse se décompose thermiquement en sulfate de calcium anhydre ($\gamma\text{-CaSO}_4$; Anhydrite III) via une phase intermédiaire hémihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$; Bassanite). Les analyses structurales in situ ont révélé une légère différence entre les deux phases Bassanite et Anhydrite III, bien qu'elles aient une structure similaire. D'un autre côté, la cinétique de déshydratation du Gypse a indiqué un comportement complexe consistant en deux processus qui se chevauchent. La séparation de ces processus a été réalisée en utilisant la procédure de déconvolution mathématique par la fonction de Fraser Suzuki. L'étude complète de la cinétique a ensuite été conduite sur chaque processus isolé en utilisant les méthodes isoconversionnelles (Model-Free) pour le calcul d'énergie d'activation et la procédure de Malek pour la détermination des autres paramètres du triplet cinétique. Les résultats cinétiques ont montré que les deux processus sont régis par le mécanisme de nucléation croissance JMA(n). Le premier processus, qui correspond à la dégradation du Gypse en Bassanite suit un mécanisme bidimensionnel avec $n=2.16$, tandis que le deuxième processus, qui correspond à la formation d'Anhydrite III s'effectue par un mécanisme tridimensionnel avec $n=3.72$.

Les équations de vitesses de déshydratation du Gypse peuvent s'écrire de la manière suivante :

- Premier processus avec le triplet cinétique :

$$E\alpha = 96.03 \text{ kJ mol}^{-1}, A = 9.47 \cdot 10^{11} \text{ min}^{-1}, f(\alpha) = 2.16(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/2.16}$$

$$\frac{d\alpha_1}{dt} = 9.47 \times 10^{11} e^{\left(-\frac{96031}{RT}\right)} 2.16(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/2.16}$$

- Deuxième processus avec le triplet cinétique :

$$E\alpha = 80.63 \text{ kJ mol}^{-1}, A = 1.52 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}, f(\alpha) = 3.72(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/3.72}$$

$$\frac{d\alpha_2}{dt} = 1.52 \times 10^9 e^{\left(-\frac{80638}{RT}\right)} 3.72(1 - \alpha)[- \ln(1 - \alpha)]^{1-1/3.72}$$

Les paramètres thermodynamiques (ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger et ΔG^\ddagger) du complexe activé de la déshydratation du Gypse, pour chaque processus observé ont été évalués et ont montré des valeurs positives de ΔH^\ddagger et ΔG^\ddagger , en parfait accord avec les données thermiques expérimentales. La déshydratation est une réaction endothermique et non spontanée.

Enfin, la continuité des travaux de la cinétique thermique des matériaux phosphatés et sulfatés va être orientée vers la comparaison entre les caractéristiques thermiques des matériaux synthétiques et commerciaux à travers l'examen de la texture et la morphologie des particules.

Références bibliographiques générales

- [1] S.V. Dorozhkin, Multiphasic calcium orthophosphate (CaPO₄) bioceramics and their biomedical applications, *Ceram. Int.* 42(6)(2016)6529-6554.
- [2] X. Feng, Y. Zhang, G. Wang, M. Miao, L. Shi, Dual-surface modification of calcium sulfate whisker with sodium hexametaphosphate/silica and use as new water-resistant reinforcing fillers in papermaking, *Powder Technol.* 271(2015)1-6.
- [3] F. Granados-Correa, J. Bonifacio-Martinez, J. Serrano-Gomez, Synthesis and characterization of calcium phosphate and its relation to Cr (VI) adsorption properties, *Rev. Int. De Contam. Ambient.* 26(2)(2010)129-134.
- [4] D. Stošić, S. Bennici, S. Sirotni, C. Calais, J.L. Couturier, J.L. Dubois, A. Travet, A. Auroux, Glycerol dehydration over calcium phosphate catalysts: Effect of acidic-basic features on catalytic performance, *App. Catal. A: Gen.* 447(2012)124-134.
- [5] S.R. Vasant, M.J. Joshi, A review on calcium pyrophosphate and other related phosphate nano bio-materials and their applications, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 48(2017)44-57.
- [6] A.B. Cherki, B. Remy, A. Khabbazi, Y. Jannot, D. Baillis, Experimental thermal properties characterization of insulating cork-gypsum composite, *Constr. Build. Mater.* 54 (2014)202-209.
- [7] R. Siuda, J. Kwiatek, S. Szufa, A. Obraniak, P. Piersa, L. Adrian, T.P. Olejnik, Industrial verification and research development of lime-gypsum fertilizer granulation method, *Minerals* 11(2)(2021)119.
- [8] R.J. Gettens, M.E. Mrose, Calcium sulphate minerals in the grounds of Italian paintings, *Stud. Conserv.* 1(4)(1954)174-189.
- [9] R.Z. LeGeros, Calcium phosphate-based osteoinductive materials, *Chem. Rev.* 108(11) (2008)4742-4753.
- [10] S.V. Dorozhkin, Medical application of calcium orthophosphate bioceramics, *Bio* 1(1) (2011)1-51.
- [11] A.A. Mirtchi, J. Lemaître, E. Hunting, Calcium phosphate cements: action of setting regulators on the properties of the β -tricalcium phosphate-monocalcium phosphate cements, *Biomaterials* 10(9)(1989)634-638.
- [12] C.A. Beevers, The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate, CaHPO₄·2H₂O, *Acta Cryst.* 11(4)(1958)273-277.
- [13] L. Tortet, J.R. Gavarri, G. Nihoul, A.J. Dianoux, Study of protonic mobility in CaHPO₄·2H₂O (brushite) and CaHPO₄ (monetite) by infrared spectroscopy and neutron scattering. *J. Solid State Chem.* 132(1)(1997)6-16.

- [14] D.W. Jones, J.A.S. Smith, The structure of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *J. Chem. Soc.* (1962)1414-1420.
- [15] N.A. Curry, D.W. Jones, Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate: a neutron-diffraction investigation, *J. Chem. Soc. A* (1971)3725-3729.
- [16] A.R. Kumar, S. Kalainathan, Microhardness studies on calcium hydrogen phosphate (brushite) crystals, *Mater. Res. Bull.* 45(11)(2010)1664-1667.
- [17] S. Lucas, Synthèse et comportement thermique (stabilité et frittage) de phosphates de terres rares cériques ou yttriques, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003).
- [18] L.C. Chow, Calcium phosphate cements: chemistry, properties, and applications, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 599(1999)27-37.
- [19] H.L. Madsen, G. Thorvardarson, Precipitation of calcium phosphate from moderately acid solution, *J. Cryst. Growth* 66(2)(1984)369-376.
- [20] J.C. Elliott, Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates, Elsevier (2013).
- [21] H.L. Madsen, Calcium phosphate crystallization. IV. Kinetics of heterogeneous nucleation of tetracalcium monohydrogen phosphate on brushite crystals, *Acta Chem. Scand. A* 37(1)(1983)25-29.
- [22] A. Bigi, M. Gazzano, A. Ripamonti, N. Roveri, Effect of foreign ions on the conversion of brushite and octacalcium phosphate into hydroxyapatite, *J. Inorg. Biochem.* 32(4)(1988) 251-257.
- [23] S.L. Rowles, The precipitation of whitlockite from aqueous solutions, *Bull. Soc. Chim.* (1968)1798-1802.
- [24] H.L. Madsen, Heterogeneous nucleation of calcium phosphates. II. Inhibition by cupric ions, *Acta Chem. Scand. A* 29(3)(1975)277-281.
- [25] A.T. Jensen, J. Rathlev, R.W. Haisty, Calcium dihydrogen orthophosphate 1-hydrate, *Inorg. Synth.* 4(1953)19-22.
- [26] T. Hagio, K. Yamauchi, K. Iwai, Magnetically induced crystal alignment of calcium hydrogen phosphate dihydrate, *J. Mater. Sci. Res.* 3(2)(2014)38-43.
- [27] P.S. Pierre, The preparation of dicalcium phosphate dihydrate and calcium pyrophosphate, *J. Am. Chem. Soc.* 77(8)(1955)2197-2198.
- [28] S. Rattanachan, C. Lorprayoon, P. Boonphayak, Synthesis of chitosan/brushite powders for bone cement composites, *J. Ceram. Soc. Japan* 116(1349)(2008)36-41.
- [29] H. Lim, A. Kassim, N. Huang, R. Hashim, S. Radiman, P. Khiewe, W. Chiu, Fabrication

and characterization of 1D brushite nanomaterials via sucrose ester reverse microemulsion, *Ceram. Int.* 35(2009)2891-2897.

[30] I. Petrov, B. Šoptrajanov, N. Fuson, J.R. Lawson, Infra-red investigation of dicalcium phosphates, *Spectroc. Acta A* 23(10)(1997)2637-2646.

[31] E.E. Berry, C.B. Baddiel, The infra-red spectrum of dicalcium phosphate dihydrate (brushite), *Spectroc. Acta A* 23(7)(1997)2089-2097.

[32] F. Casciani, R.A. Condrate Sr, The vibrational spectra of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Spectrosc. Lett.* 12(10)(1979) 699-713.

[33] S. Brundavanam, G.E.J. Poinern, D. Fawcett, Growth of flower-like brushite structures on magnesium substrates and their subsequent low temperature transformation to hydroxyapatite, *Am. J. Biomed. Eng.* 4(4)(2014)79-87.

[34] M.A. Miller, M.R. Kendall, M.K. Jain, P.R. Larson, A.S. Madden, A.C. Tas, Testing of brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in synthetic biomineralization solutions and in situ crystallization of brushite micro-granules, *J. Am. Ceram. Soc.* 95(7)(2012)2178-2188.

[35] M. Bohner, S. Tadier, N. Van Garderen, A. De Gasparo, N. Döbelin, G. Baroud, Synthesis of spherical calcium phosphate particles for dental and orthopedic applications, *Biomater* 3(2)(2013)e25103.

[36] L.K. Lin, J.S. Lee, C.K. Hsu, P. Huang, H.T. Lin, A Study on the thermal properties of dibasic calcium hydrogen phosphate and monobasic calcium phosphate, *Anal. Sci.* 13 (Supplement)(1997)413-418.

[37] V.J. Mulley, C.D. Cavendish, A thermogravimetric method for the analysis of mixtures of brushite and monetite, *Analyst* 95(1128)(1970)304-307.

[38] T. Miyazaki, K. Sivaprakasam, J. Tantry, R. Suryanarayanan, Physical characterization of dibasic calcium phosphate dihydrate and anhydrate, *J. Pharm. Sci.* 98 (3)(2009)905-916.

[39] G. Berend, A.J. Hegedüs, Thermoanalytische untersuchung von sekundärem calciumphosphatdihydrat, *Thermochim. Acta* 11(4)(1975)367-379.

[40] J.G. Rabatin, R.H. Gale, A.E. Newkirk, The mechanism and kinetics of the dehydration of calcium hydrogen phosphate dihydrate, *J. Phys. Chem.* 64(4)(1960)491-493.

[41] D.G. Dumitras, S. Marincea, A.M. Fransolet, Brushite in the bat guano deposit from the "dry" Cioclovina Cave (Sureanu Mountains, Romania), *Neues Jahrb. für Mineral.* 180(1) (2004)45-64.

[42] C.U. Shepard, ART. XLVII. On two new minerals, Monetite and Monite, with a notice of pyroclaseite, *Am. J. Sci.* 23(137)(1882)400.

- [43] C.W. Beck, W.P. Mulvaney, R.K. Rhamy, R.I. Gibson, Monetite as urinary calculi. *J. Urol.* 111(5)(1974)673-675.
- [44] G. MacLennan, C.A. Beevers, The crystal structure of dicalcium phosphate, CaHPO_4 , *Acta Cryst.* 8(9)(1955)579-583.
- [45] D.T. Jones, D.W.J. Cruickshank, The crystal structures of two calcium orthophosphates: CaHPO_4 and $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 116(1-6)(1961)101-125.
- [46] W.A. Denne, D.W. Jones, Neutron diffraction investigation of the hydrogen positions in the crystal structure of monetite, CaHPO_4 , *J. Cryst. Mol. Struct.* 1(5)(1971)347-354.
- [47] B. Dickens, J.S. Bowen, W.E. Brown, A refinement of the crystal structure of CaHPO_4 (synthetic monetite), *Acta Cryst.* 28(3)(1972)797-806.
- [48] M. Catti, G. Ferraris, Hydrogen bonding in the crystalline state. CaHPO_4 (monetite), $\text{P}\bar{1}$ or $\text{P}1$? A novel neutron diffraction study, *Acta Cryst.* 33 (4)(1977)1223-1229.
- [49] M. Catti, G. Ferraris, S.A. Mason, Low-temperature ordering of hydrogen atoms in CaHPO_4 (monetite): X-ray and neutron diffraction study at 145 K, *Acta Cryst.* 36(2)(1980) 254-259.
- [50] F. Hlel, S. Kamoun, K. Guidara, Investigation of phosphorus site condensation in CaHPO_4 by analysis of ^{31}P MAS-NMR tensor and X-ray powder patterns, *Z. Naturforsch. A* 61(7-8)(2006)375-382.
- [51] N. Ouerfelli, M.F. Zid, New polymorph of CaHPO_4 (monetite): synthesis and crystal structure, *J. Struct. Chem.* 57(3)(2016)628-631.
- [52] B. Louati, F. Hlel, K. Guidara, M. Gargouri, Analysis of the effects of thermal treatments on CaHPO_4 by ^{31}P -NMR spectroscopy, *J. Alloys Compd.* 394(1-2)(2005)13-18.
- [53] A. Dosen, R.F. Giese, Thermal decomposition of brushite, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to monetite CaHPO_4 and the formation of an amorphous phase, *Am. Min.* 96(2-3)(2011)368-373.
- [54] G. Thomas, H. Dehbi, Effect of water on monetite synthesis in the solid state, *Mater. Chem. Phys.* 15(1)(1986)1-13.
- [55] A.C. Tas, Monetite (CaHPO_4) synthesis in ethanol at room temperature, *J. Am. Ceram. Soc.* 92(12)(2009)2907-2912.
- [56] J.R. Sutter, H. McDowell, W.E. Brown, Solubility study of calcium hydrogen phosphate. Ion-pair formation, *Inorg. Chem.* 10(8)(1971)1638-1643.
- [57] C.F. Chenot, U.S. Patent No. 3,927,180. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office, (1975).
- [58] S. Jinawath, D. Pongkao, W. Suchanek, M. Yoshimura, Hydrothermal synthesis of

monetite and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (7)(2001)997-1001.

[59] A.C. Mocanu, G.E. Stan, A. Maidaniuc, M. Miculescu, I.V. Antoniac, R.C. Ciocoiu, S.T.I. Voicu, V. Mitran, A.O. Cîmpean, F. Miculescu, Naturally-derived biphasic calcium phosphates through increased phosphorus-based reagent amounts for biomedical applications, *Materials* 12(3)(2019)381.

[60] R.I. Martin, P.W. Brown, Effects of sodium fluoride, potassium fluoride and ammonium fluoride solutions on the hydrolysis of CaHPO_4 at 37.4 °C, *J. Cryst. Growth* 183 (3)(1998)417-426.

[61] A.S. Mesgar, Z. Mohammadi, F. Rasouli-Disfani, Bioactive monetite-containing whisker-like fibers reinforced chitosan scaffolds, *J. Am. Ceram. Soc.* 100(10)(2017)4719-4733.

[62] K. Suchanek, A. Bartkowiak, M. Perzanowski, M. Marszalek, From monetite plate to hydroxyapatite nanofibers by monoethanolamine assisted hydrothermal approach, *Sci. Rep.* 8 (1)(2018)1-9.

[63] K.V. Nishad, S. Sureshbabu, M. Komath, G. Unnikrishnan, Synthesis and characterization of low dimensional bioactive monetite by solvent exchange method, *Mater. Lett.* 209(2017)19-22.

[64] S. Baradaran, W.J. Basirun, M.R. Mahmoudian, M. Hamdi, Y. Alias, Synthesis and characterization of monetite prepared using a sonochemical method in a mixed solvent system of water/ethylene glycol/N, N-dimethylformamide, *Metall. Mater. Trans.* 44 (5)(2013) 2331-2338.

[65] Q. Ruan, Y. Zhu, Y. Zeng, H. Qian, J. Xiao, F. Xu, L. Zhang, D. Zhao, Ultrasonic-irradiation-assisted oriented assembly of ordered monetite nanosheets stacking, *J. Phys. Chem. B* 113(4)(2009)1100-1106.

[66] A.S. Posner, A. Perloff, Apatites deficient in divalent cations, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 58(5)(1957)279-286.

[67] J.F. Kirn, H. Leidheiser Jr, Progress in efforts to grow large single crystals of hydroxyapatite, *J. Cryst. Growth* 2(2)(1968)111-112.

[68] K. Ishikawa, E.D. Eanes, K. Asaoka, Effect of calcium ions on hydroxyapatite formation from the hydrolysis of anhydrous dicalcium phosphate, *Dent. Mater. J.* 13(2)(1994)182-189.

[69] R. Mulongo-Masamba, T. El Kassri, M. Khachani, S. Arsalane, M. Halim, A. El Hamidi, Synthesis and thermal dehydroxylation kinetic of anhydrous calcium phosphate monetite CaHPO_4 , *J. Therm. Anal. Calorim.* 124(1)(2016)171-180.

- [70] J.H. Lee, B.S. Chang, U.O. Jeung, K.W. Park, M.S. Kim, C.K. Lee, The first clinical trial of beta-calcium pyrophosphate as a novel bone graft extender in instrumented posterolateral lumbar fusion, *Clin. Orthop. Surg.* 3(3)(2011)238.
- [71] R.N. Borsa, *Élaboration de poudres et de dépôts de phosphates de calcium silicatés à usage de biomatériaux*, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2008).
- [72] S. Rollin-Martinet, *Développement de nouvelles biocéramiques par consolidation à basse température d'apatites nanocristallines biomimétiques*, Thèse de doctorat, Université de Limoges (2011).
- [73] C. Calvo, Crystal structure of alpha-calcium pyrophosphate, *Inorg. Chem.* 7(7)(1968) 1345-1351.
- [74] R. Mulongo-Masamba, *Synthèse et caractérisation d'un nouveau hybride β -chitine/dicalcium phosphate anhydre (DCPA) comme support de nanoparticules de cuivre: Application dans la catalyse environnementale*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V (2018).
- [75] J.J. Bian, D.W. Kim, K.S. Hong, Microwave dielectric properties of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23(14)(2003)2589-2592.
- [76] L.L.Y. Chang, R.A. Howie, J. Zussman, *Rock-forming minerals, volume 5B, Non-silicates. Sulphates, Carbonates, Phosphates and Halides, Second Edition.* *J. Geol. Soc.* (1996)383.
- [77] T. Feldmann, *Crystallization kinetic investigations of calcium sulfate phases in aqueous CaCl_2 -HCl solutions*, Thèse de doctorat, Université McGill Montreal (2013).
- [78] D. Freyer, W. Voigt, Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts, *Monatsh. Chem.* 134(5)(2003)693-719.
- [79] P. Ballirano, A. Maras, S. Meloni, R. Caminiti, The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), *Eur. J. Mineral.* 13(5)(2001)985-993.
- [80] E. Melis, Thermal stability and kinetic study of CaSO_4 - H_2O system, *Plinius* (2008)34.
- [81] A.J. Pinto, J. Carneiro, D. Katsikopoulos, A. Jiménez, M. Prieto, The link between brushite and gypsum: miscibility, dehydration, and crystallochemical behavior in the $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ system, *Cryst. Growth Des.* 12(1)(2012)445-455.
- [82] B.F. Pedersen, D. Semmingsen, Neutron diffraction refinement of the structure of gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38(4)(1982)1074-1077.
- [83] A. Kirfel, G. Will, Charge density in anhydrite, CaSO_4 , from X-ray and neutron diffraction measurements. *Acta Cryst.* 36(12)(1980)2881-2890.

- [84] O.W. Florke, Kristallographische und Röntgenographische Untersuchungen im system, $\text{CaSO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Neues Jahrb. Min. Abh. 84(1952)189-240.
- [85] M. Frik, H.J. Kuzel, Röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen an calciumsulfat-halbhydrat, Fortschr. Miner. 60(1982)80-81.
- [86] C. Bezou, L. Buisson, J.C. Mutin, A. Nonat, Chemical and radiocrystallographical identification of two subhydrated modifications of calcium sulfate: $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4\cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$, Comptes rendus de l'académie des sciences, Série II: Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de la Terre et de l'Univers, 311(13)(1990)1493-1498.
- [87] P. Gay, Some crystallographic studies in the system $\text{CaSO}_4\text{-CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ II. The hydrous forms, Mineral. Mag. 35(270)(1965)354-362.
- [88] P. Gallitelli, Recherche sul solfato di calcio semidrato sull' anidrite solubile, Period. Di Mineral 4(1933)1-42.
- [89] J.J. Gardet, B. Guilhot, M. Soustelle, Hydrated forms of calcium sulfate, Bull. Soc. Chim. Fr. 10(1970)3377-3382.
- [90] N.N. Bushuev, N.G. Frolova, V.N. Nosov, V.F. Karmyshov, Characteristic structural features of the α and β -modifications of $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, Russian J. Inorganic Chem. 23 (12)(1978)1767-1777.
- [91] Y. Tang, J. Gao, C. Liu, X. Chen, Y. Zhao, Dehydration pathways of gypsum and the rehydration mechanism of soluble anhydrite $\gamma\text{-CaSO}_4$, ACS omega 4(4)(2019)7636-7642.
- [92] T. Schmid, R. Jungnickel, P. Dariz, Insights into the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system: A Raman-spectroscopic study, Minerals 10(2)(2020)115.
- [93] B.L. Davis, M.J. Walawender, X-ray observation of chemical and polymorphic equilibria under hydrostatic pressures, J. Phys. Chem. Solids 29(7)(1968)1177-1189.
- [94] W.A. Caspari, Calcium sulfate hemihydrate and the anhydrites, I- Crystallography, Prod. Roy. Soc. London: London, UK, A 155(1936)41-48.
- [95] G.A. Lager, T. Armbruster, F.J. Rorella, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, A crystallographic study of the low-temperature dehydration products of gypsum, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hemihydrate $\text{CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\gamma\text{-CaSO}_4$, Am. Mineral. 69(9-10)(1984)910-919.
- [96] C. Ostrowski, Study of the crystal structure of $\alpha\text{-CaSO}_4\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, Cem. Concr. Res. 25 (5)(1995)945-947.
- [97] C. Bezou, J.C. Mutin, A. Nonat, Identification des phases sous-hydratées du sulfate de calcium, J. Chim. Phys. 87(7-8)(1990)1257-1284.
- [98] C. Bezou, A. N. Christensen, D. Cox, M. Lehmann, A. Nonat, Crystal structures of calcium

sulfate hydrates ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$), Comptes rendus de l'académie des sciences, Série II: Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de la Terre et de l'Univers, 312 (1)(1991)43-48.

[99] C. Bezou, A. Nonat, J.C. Mutin, A. N. Christensen, M. S. Lehmann, Investigation of the crystal structure of $\gamma\text{-CaSO}_4$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ by powder diffraction methods, J. Solid State Chem. 117(1)(1995)165-176.

[100] H.J. Kuzel, M. Hauner, Chemical and crystallographic properties of calcium sulfate hemihydrate and anhydrite III, Zement. Kalk. Gips. 40(12)(1987)628-632.

[101] N.N. Bushuev, V.M. Borisov, X-ray diffraction investigation of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$, Russian 1. Inorganic Chem. 27(3)(1982)604-609.

[102] N.N. Bushuev, Water of crystallization in the $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ structures, Russian 1. Inorganic Chem. 27(3)(1982)610-615.

[103] W. Abriel, K. Reisdorf, J. Pannetier, Dehydration reactions of gypsum: A neutron and X-ray diffraction study, J. Solid State Chem. 85(1)(1990)23-30.

[104] W. Abriel, Calcium sulfate subhydrate, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$, Acta Cryst. (8)(1983)956-958.

[105] W. Abriel, R. Nesper, Determination of the crystal structure of calcium sulfate hemihydrate by X-ray diffraction and potential-profile calculation, Z. Kristallogr. 205(1)(1993)99-113.

[106] E. Badens, P. Llewellyn, J.M. Fulconis, C. Jourdan, S. Veessler, R. Boistelle, F. Rouquerol, Study of gypsum dehydration by controlled transformation rate thermal analysis (CRTA), J. Solid State Chem. 139(1)(1998)37-44.

[107] M. Goto, B. Molony, M.J. Ridge, G.W. West, The forms of calcium sulphate hemihydrate, Aust. J. Chem. 19(2)(1966)313-316.

[108] T. Saito, Some observations on the process of dehydration and rehydration of gypsum by means of proton magnetic resonance, Bull. Chem. Soc. Jpn. 34(10)(1961)1454-1457.

[109] A. Putnis, B. Winkler, L. Fernandez-Diaz, In situ IR spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum, Mineral. Mag. 54(374)(1990)123-128.

[110] J.D.C. McConnell, D.M. Astill, P.L. Hall, The pressure dependence of the dehydration of gypsum to basanite, Mineral. Mag. 51(361)(1987)453-457.

[111] D.H. Turk, L. Bounini, The effect of sorbed water on the determination of phase composition of $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systems by various methods, the chemistry and technology of gypsum, ASTM STP 861, Kuntze, R.A., Ed., American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, USA, (1984)48-56.

- [112] M. Murat, Sulfates de calcium et matériaux dérivés. Rapport de synthèse sur les méthodes d'analyse (détermination de la composition chimique et minéralogique), Mater. Struct. 15(1)(1982)63-91.
- [113] D.A. Powell, Calcium sulphate hemihydrate prepared in sodium chloride solution, Aust. J. Chem. 15 (4)(1962)868-873.
- [114] A.A. Khalil, G.M. Gad, Gypsum plasters. I. Preparation of β -hemihydrates, J. Applied Chem. Biotechnol. 22(6)(1972)697-701.
- [115] I. Odler, Special inorganic cements, E&FE Spon, Modern Concrete Technologies Series, 11. Calcium Sulfate Based Binders, EFN Spon (2000)191-201.
- [116] R.J. Morris, X-ray diffraction identification of the alpha and beta-forms of calcium sulphate hemihydrate, Nature 198(4887)(1963)1298-1299.
- [117] Y. Rong, Formation du sulfate de calcium hémihydrate de type α à partir de gypse par un procédé de dissolution-cristallisation: étude cinétique expérimentale et modélisation, Thèse de doctorat, Paris Sciences et Lettres (2018).
- [118] P.K. Mandal, T.K. Mandal, Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), Cem. Concr. Res. 32(2)(2002)313-316.
- [119] K. Liu, S. Han, W. Gao, Y.N. Tang, X. Han, Z. Liu, L. Bao, M. Zhi, H. Wong, Y. Wang, H. Du, Changes of mineralogical properties and biological activities of gypsum and its calcined products with different phase structures, Evid. Based. Compl. Alt. (2021)1-14.
- [120] T. Feldmann, G.P. Demopoulos, Water activity-based design of a single-stage CSTR reactive crystallization process for producing super-azeotropic HCl and well grown metastable α -calcium sulfate hemihydrate crystals from CaCl_2 solution, Hydrometallurgy 155(2015)20-28.
- [121] X. Zhang, J. Wang, J. Wu, X. J. Jia, Y. Du, H. Li, B. Zhao, Phase-and morphology-controlled crystallization of gypsum by using flue-gas-desulfurization gypsum solid waste, J. Alloys Compd. 674(2016)200-206.
- [122] L. Yang, B. Guan, Z. Wu, X. Ma, Solubility and phase transitions of calcium sulfate in KCl solutions between 85 and 100 °C, Ind. Eng. Chem. Res. 48(16)(2009)7773-7779.
- [123] C. Liu, H. He, Developments and applications of calcium phosphate bone cements, Springer Singapore (2018).
- [124] Z. Zhang, X. Wang, H. Wang, J. Zhao, Removal of Pb (II) from aqueous solution using hydroxyapatite/calcium silicate hydrate (HAP/CSH) composite adsorbent prepared by a phosphate recovery process, Chem. Eng. J. 344(2018)53-61.
- [125] E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi, Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized

at low temperature, *Acta Biomater.* 6(2010)1882-1894.

[126] C. Piccirillo, A. Adamiano, D.M. Tobaldi, M. Montalti, J. Manzi, P.L.M. Castro, M. Iafisco, Luminescent calcium phosphate bioceramics doped with europium derived from fish industry byproducts, *J. Am. Ceram. Soc.* 100(8)(2017)3402-3414.

[127] C.L. Kibby, W.K. Hall, Studies of acid catalyzed reactions: XII. Alcohol decomposition over hydroxyapatite catalysts, *J. Catal.* 29(1)(1973)144-159.

[128] S. Sugiyama, T. Minami, H. Hayashi, M. Tanaka, N. Shigemoto, J.B. Moffat, Enhancement of the selectivity to carbon monoxide with feedstream doping by tetrachloromethane in the oxidation of methane on stoichiometric calcium hydroxyapatite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92(1996)293-299.

[129] S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, S. Boulaajaj, Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent, *Appl. Catal. A: Gen.* 228(2002)155-159.

[130] A. Benmoussa, C. Delaurent, J.L. Lacout, P.R. Loiseaud, M. Mikou, Determination of cholecalciferol and related substances by calcium phosphate hydroxyapatite and calcium phosphate fluoroapatite high-performance liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* 731(1996)153-160.

[131] B. Reynard, C. Lécuyer, P. Grandjean, Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions, *Chemi. Geol.* 155(3-4)(1999)233-241.

[132] M.V. Thomas, D.A. Puleo, Calcium sulfate: Properties and clinical applications, *J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomat.* 88(2)(2009)597-610.

[133] J.E. Kennedy, Local delivery of antibiotics in a calcium sulfate vehicle: In vitro results, Lexington, KY: University of Kentucky College of Dentistry (2000)63.

[134] G. Tzouvalas, G. Rantis, S. Tsimas, Alternative calcium-sulfate-bearing materials as cement retarders: Part II. FGD gypsum, *Cem. Concr. Res.* 34(11)(2004)2119-2125.

[135] C. Leiva, C.G. Arenas, L.F. Vilches, J. Vale, A. Gimenez, J.C. Ballesteros, C. Fernández-Pereira, Use of FGD gypsum in fire resistant panels, *Waste Manage.* 30(6)(2010)1123-1129.

[136] T. Kuryatnyk, Insensibilisation à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium par ajout de Clinker Sulfo-Alumineux, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2007).

[137] J.C. Wang, X.C. Pan, X. Xue, S.G. Cang, Studies on the application properties of calcium sulfate whisker in silicone rubber composites, *J. Elastomers Plast.* 44(1)(2012)55-66.

- [138] N. Mechi, R. Khiari, M. Ammar, E. Elaloui, M.N. Belgacem, Preparation and application of Tunisian phosphogypsum as fillers in papermaking made from *Prunus amygdalus* and *Tamarisk sp*, *Powder Technol.* 312(2017)287-293.
- [139] G.O. Kermode, Food additives, *Sci. Am.* 226(3)(1972)15-21.
- [140] P. Marteau, Gypse et Anhydrite, Rapport du ministère de l'industrie, des postes et télécommunications et du commerce extérieur, France (1993)
- [141] P.E.N.G. Xianfeng, Use of copper-calcium sulphate as animal feed additive, U.S. Patent Application No. 16/071,923 (2019).
- [142] S.E. Dahlgren, Fertilizer materials, calcium sulfate transitions in superphosphate, *J. Agric. Food Chem.* 8(5)(1960)411-412.
- [143] X.J. Jia, J. Wang, J. Wu, Y. Du, D. Zhao, D. Den engelsen, Bouquet-like calcium sulfate dihydrate: a highly efficient adsorbent for Congo red dye, *RSC adv.* 5(88)(2015)72321-72330.
- [144] A.K. Galwey, Mechanisms of selected solid state decompositions: Aspects of the interpretation and theoretical explanation of experimental observations, *Pure Appl. Chem.* 67(11)(1995)1809-1814.
- [145] M.E. Brown, Introduction to thermal analysis: techniques and applications, Springer Science & Business Media (1)(2001).
- [146] P. Gabbott, Principles and applications of thermal analysis, John Wiley & Sons, (2008).
- [147] S. Vyazovkin, C.A Wight, Kinetics in solids, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48(1)(1997) 125-149.
- [148] S. Vyazovkin, Thermal analysis, *Anal. Chem.* 78(2006)3875-3886.
- [149] A. Khawam, D.R. Flanagan, Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals, *J. Phys. Chem. B*, 110(35)(2006)17315-17328.
- [150] J.O. Williams, Structural imperfections in solid state chemistry, *Sci. Prog.* 64 (254)(1977)247-274.
- [151] V.V. Boldyrev, Reactivity of solids: Past, Present and Future, IUPAC, Blackwell Science, Oxford, (1996).
- [152] N. Koga, A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: the kinetic compensation effect, *Thermochim. Acta* 244(1994)1-20.
- [153] N. Koga, Physico-geometric kinetics of solid-state reactions by thermal analyses, *J. Therm. Anal. Calorim.* 49(1)(1997)45-56.
- [154] C.D. Doyle, Kinetic analysis of thermogravimetric data, *J. Appl. Polym. Sci.* (15)

(1961)285-292.

[155] C.D. Doyle, Estimating isothermal life from thermogravimetric data, *J. Appl. Polym. Sci.* 6(24)(1962)639-642.

[156] C.D. Doyle, Series approximations to the equation of thermogravimetric data, *Nature* 207(4994)(1965)290-291.

[157] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data, *Nature* 201(4914)(1964)68-69.

[158] G.I. Senum, R.T. Yang, Rational approximations of the integral of the Arrhenius function, *J. Therm. Anal.* 11(3)(1977)445-447.

[159] J.H. Flynn, The 'temperature integral' - its use and abuse, *Thermochim. Acta* 300(1-2)(1997)83-92.

[160] M.J. Starink, The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods, *Thermochim. Acta* 404 (1-2)(2003)163-176.

[161] L. Fedunik-Hofman, A. Bayon, S.W. Donne, Kinetics of solid-gas reactions and their application to carbonate looping systems, *Energies* 12(15)(2019)2981.

[162] V. Buscaglia, C. Milanese, Diffusion-controlled solid-state reactions of spherical particles, a general model for multiphase binary systems, *J. Phys. Chem. B*, 109(39)(2005) 18475-18482.

[163] S. Vyazovkin, W. Linert, The application of isoconversional methods for analyzing isokinetic relationships occurring at thermal decomposition of solids, *J. Solid State Chem.* 114(2)(1995)392-398.

[164] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta* 520(1-2)(2011)1-19.

[165] S. Vyazovkin, Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature, *J. Comput. Chem.* 18 (3)(1997)393-402.

[166] T. Ozawa, A new method of analyzing thermogravimetric data, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38(11)(1965)1881-1886.

[167] H.E. Kissinger, Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 57(4)(1956)217-221.

[168] H.L. Friedman, Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*

6(1964)183-195.

[169] P. Šimon, Isoconversional methods, *J. Therm. Anal. Calorim.* 76(1)(2004)123-132.

[170] J. Málek, The kinetic analysis of non-isothermal data, *Thermochim. Acta* 200(1992) 257-269.

[171] J. Šesták, J. Málek, Diagnostic limits of phenomenological models of heterogeneous reactions and thermal analysis kinetics, *Solid State Ion.* 63(1993)245-254.

[172] N. Koga, Physico-geometric approach to the kinetics of overlapping solid-state reactions, *J. Therm. Anal. Calorim.* (6)(2018)213-251.

[173] Y. Yamamoto, N. Koga, Thermal decomposition of Maya Blue: extraction of indigo thermal decomposition steps from a multistep heterogeneous reaction using a kinetic deconvolution analysis, *Molecules* 24(13)(2019)2515.

[174] N. Koga, Y. Goshi, S. Yamada, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic approach to partially overlapped thermal decomposition processes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111(2)(2013)1463-1474.

[175] L.A. Perez-Maqueda, J.M. Criado, P.E. Sanchez-Jimenez, Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism, *J. Phys. Chem. A* 110(45)(2006)12456-12462.

[176] M.E. Brown, M. Maciejewski, S. Vyazovkin, R. Nomen, J. Sempere, A. Burnham, J. Opfermann, R. Strey, H.L. Anderson, A. Kemmler, R. Keuleers, J. Janssens, H.O. Desseyne, C.R. Li, T.B. Tang, B. Roduit, J. Malek, T. Mitsuhashi, Computational aspects of kinetic analysis: part A: the ICTAC kinetics project-data, methods and results, *Thermochim. Acta* 355(1-2)(2000)125-143.

[177] A.K. Burnham, Computational aspects of kinetic analysis: Part D: The ICTAC kinetics project multi-thermal history model-fitting methods and their relation to isoconversional methods, *Thermochim. Acta* 355(1-2)(2000)165-170.

[178] B. Roduit, Computational aspects of kinetic analysis: part E: The ICTAC kinetics project numerical techniques and kinetics of solid state processes, *Thermochim. Acta* 355(1-2)(2000)171-180.

[179] Z. Shuping, W. Yulong, Y. Mingde, L. Chun, T. Junmao, Pyrolysis characteristics and kinetics of the marine microalgae *Dunaliellatertiolecta* using thermogravimetric analyzer, *Bioresour. Technol.* 101(1)(2010)359-365.

[180] M. Mohamed, A.Y. Abdel-Latif, M.A. Abdel-Rahim, N.M.A. Hadia, E. R. Shaaban,

M.N. Abd-el Salam, Examination of the kinetic reaction mechanisms of amorphous As₅₀Se₅₀ chalcogenide glass, *Appl. Phys. A* 124(8)(2018)1-9.

[181] J.H. Sharp, S.A. Wentworth, Kinetic analysis of thermogravimetric data, *Anal. Chem.* 41(14)(1969)2060-2062.

[182] R. Bouamoud, E.C. Moine, R. Mulongo-Masamba, A. El Hamidi, M. Halim, S. Arsalane, Type I kerogen-rich oil shale from the Democratic Republic of the Congo: mineralogical description and pyrolysis kinetics, *Pet. Sci.* 17(1)(2020)255-267.

[183] A.W. Coats, J.P. Redfern, Kinetic parameters from thermogravimetric data. II, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.* 3(11)(1965)917-920.

[184] A.K. Burnham, R.K. Weese, B.L. Weeks, A distributed activation energy model of thermodynamically inhibited nucleation and growth reactions and its application to the β - δ phase transition of HMX, *J. Phys. Chem. B* 108(50)(2004)19432-19441.

[185] S. Kitabayashi, N. Koga, Thermal decomposition of Tin (II) oxyhydroxide and subsequent oxidation in air: kinetic deconvolution of overlapping heterogeneous processes, *J. Phys. Chem. C* 119(28)(2015)16188-16199.

[186] N. Koga, S. Yamada, T. Kimura, Thermal decomposition of silver carbonate: phenomenology and physico-geometrical kinetics, *J. Phys. Chem. C* 117(1)(2013)326-336.

[187] A. Marcilla, M. Beltran, Thermogravimetric kinetic study of poly (vinyl chloride) pyrolysis, *Polym. Degrad. Stab.* 48(2)(1995)219-229.

[188] A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic analysis of complex solid-state reactions, A new deconvolution procedure, *J. Phys. Chem. B* 115(8)(2011)1780-1791.

[189] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favregeon, N. Koga, E. Moukhina, L.A. Pérez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochim. Acta* 689(2020)178597.

[190] W. Qing, W. Xudong, L. Hongpeng, J. Chunxia, Study of the combustion mechanism of oil shale semi-coke with rice straw based on Gaussian multi-peak fitting and peak-to-peak methods, *Oil Shale* 30(2)(2013)157.

[191] B. Janković, The kinetic modeling of the non-isothermal pyrolysis of Brazilian oil shale: Application of the Weibull probability mixture model, *J. Pet. Sci. Eng.* 111(2013)25-36.

[192] R. Svoboda, J. Málek, Applicability of Fraser–Suzuki function in kinetic analysis of complex crystallization processes, *J. Therm. Anal. Calorim.* 111(2)(2013)1045-1056.

[193] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, The accuracy of Senum and Yang's approximations

to the Arrhenius integral, *J. Therm. Anal. Calorim.* 60(3)(2000)909-915.

[194] M.F.C. Chan, P.N. Kaloni, D. De Kee, *Advanced mathematics for engineering and science*, World Scientific Publishing Company (2003).

[195] H. Eyring, The activated complex in chemical reactions, *J. Chem. Phys.* 3(2)(1935)107-116.

[196] A. Ioițescu, G. Vlase, T. Vlase, N. Doca, Kinetics of decomposition of different acid calcium phosphates, *J. Therm. Anal. Calorim.* 88(1)(2007)121-125.

[197] N. Eliaz, N. Metoki, Calcium phosphate bioceramics: a review of their history, structure, properties, coating technologies and biomedical applications, *Materials* 10(4) (2017)334.

[198] J. Wang, H. Yao, G. Liu, G. Jin, G. Chen, A. Qin, P. Zhu, Transparent nano hydroxyapatite coated platform for bone cell imaging, *Materialia* 12(2020)100745.

[199] S. Saxena, W. Chang, A. Fakhrzadeh, N.S. Murthy, W. Zhang, J. Kohn, P.C. Yelick, Calcium phosphate enriched synthetic tyrosine-derived polycarbonate–dicalcium phosphate dihydrate polymer scaffolds for enhanced bone regeneration, *Materialia* 9(2020)100616.

[200] A.H. Touny, M.M. Saleh, Fabrication of biphasic calcium phosphates nano whiskers by reflux approach, *Ceram. Int.* 44(14)(2018)16543-16547.

[201] M.M. Mirković, T.L. Pašti, A.M. Došen, M.Z. Čebela, A.A. Rosić, B.Z. Matović, B.M. Babić, Adsorption of malathion on mesoporous monetite obtained by mechanochemical treatment of brushite, *RSC Adv.* 6(15)(2016)12219-12225.

[202] A.F.T. El-Din, E.A. Elshehy, M.O.A. El-Magied, A.A. Atia, M.E. El-Khouly, Decontamination of radioactive cesium ions using ordered mesoporous monetite, *RSC Adv.* 8(34)(2018)19041-19050.

[203] Z. Benzekri, K.E. Mejdoubi, S. Boukhris, B. Sallek, B. Lakhrissi, A. Souizi, Dicalcium phosphate dehydrate DCPD as a highly efficient and reusable catalyst for Knoevenagel condensation, *Synth. Commun.* 46(5)(2016)442-451.

[204] C. Boucetta, M. Kacimi, A. Ensuque, J.Y. Piquemal, F. Bozon-Verduraz, M. Ziyad, Oxidative dehydrogenation of propane over chromium-loaded calcium-hydroxyapatite, *Appl. Catal. A: Gen.* 356(2)(2009)201-210.

[205] M. Bahidsky, M. Hronec, Direct hydroxylation of aromatics over copper-calcium-phosphates in the gas phase, *Catal. Today* 99(1-2)(2005)187-192.

[206] M. Sánchez-Paniagua López, B. López-Ruiz, A sensitive glucose biosensor based on brushite, a biocompatible cement, *Electroanal.* 23(1)(2011)280-286.

[207] J.M. Lausier, C.W. Chiang, H.A. Zompa, C. T. Rhodes, Aging of tablets made with

- dibasic calcium phosphate dihydrate as matrix, *J. Pharm. Sci.* 66(11)(1977)1636-1637.
- [208] L. Medvecký, R. Stulajterová, M. Giretova, J. Mincik, M. Vojtko, J. Balko, J. Briancin, Effect of tetracalcium phosphate/monetite toothpaste on dentin remineralization and tubule occlusion in vitro, *Dent. Mater.* 34(3)(2018)442-451.
- [209] A.M. Kaushal, V.R. Vangala, R. Suryanarayanan, Unusual effect of water vapor pressure on dehydration of dibasic calcium phosphate dihydrate, *J. Pharm. Sci.* 100(4)(2011)1456-1466.
- [210] M.C. Ball, M.J. Casson, Dehydration of calcium hydrogen phosphate dihydrate, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1)(1973)34-37.
- [211] R.L. Frost, S.J. Palmer, Thermal stability of the 'cave' mineral brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - Mechanism of formation and decomposition, *Thermochim. Acta* 52(1-2)(2011)14-17.
- [212] M. Landín, R.C. Rowe, P. York, Structural changes during the dehydration of dicalcium phosphate dihydrate, *Eur. J. Pharm. Sci.* 2(3)(1994)245-252.
- [213] V.S. Joshi, M.J. Joshi, FTIR spectroscopic, thermal and growth morphological studies of calcium hydrogen phosphate dihydrate crystals, *Cryst. Res. Technol.* 38(9)(2003)817-821.
- [214] E.J. Duff, Orthophosphates. XIII. Thermal decomposition of secondary calcium orthophosphate (CaHPO_4) and secondary calcium orthophosphate dihydrate ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 21(8)(1971)233-235.
- [215] I.C. Madsen, N.V.Y. Scarlet, Quantitative phase analysis. In R.E. Dinnebier and S.J.I. Billinge, Eds., *Powder Diffraction: theory and practice*, (2008)298-331.
- [216] P.T. Williams, S. Besler, D.T. Taylor, The pyrolysis of scrap automotive tyres: The influence of temperature and heating rate on product composition, *Fuel* 69(12)(1990)1474-1482.
- [217] K. Rubini, E. Boanini, A. Bigi, Role of aspartic and polyaspartic acid on the synthesis and hydrolysis of brushite, *J. Funct. Biomater.* 10(1)(2019)11.
- [218] C. Drouet, C. Largeot, G. Raimbeaux, C. Estournès, C. Dechambre, C. Combes, C. Rey, Bioceramics: spark plasma sintering (SPS) of calcium phosphates, *Adv. Sci. Tech.* 49 (2006)45-50.
- [219] M. Švecová, V. Bartůněk, Facile synthesis of monetite nanoparticles from basic raw materials, *Ceram. Int.* 44(13)(2018)16079-16082.
- [220] A. Hirsch, I. Azuri, L. Addadi, S. Weiner, K. Yang, S. Curtarolo, L. Kronik, Infrared absorption spectrum of brushite from first principles, *Chem. Mater.* 26(9)(2014)2934-2942.
- [221] R. Jayasree, T.S. Kumar, R. Venkateswari, R.P. Nankar, M. Doble, Eggshell derived brushite bone cement with minimal inflammatory response and higher osteoconductive

- potential, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 30(10)(2019)113.
- [222] R.L. Kohale, S.J. Dhoble, Optical performance of $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ pyrophosphate phosphor synthesized via modified solid-state diffusion, *J. Mol. Struct.* 1170(2018)18-23.
- [223] Z. Zyman, M. Epple, A. Goncharenko, D. Rokhmistrov, O. Prymak, K. Loza, Peculiarities in thermal evolution of precipitated amorphous calcium phosphates with an initial Ca/P ratio of 1:1, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 28(3)(2017)52.
- [224] A.D. Anastasiou, M. Nerantzaki, A.P. Brown, Drug loading capacity of microporous β -pyrophosphate crystals, *Mater. Des.* 168(2019)107661.
- [225] Y. Chen, C. Shen, S. Rashid, S. Li, B.A. Ali, J. Liu, Biopolymer-induced morphology control of brushite for enhanced defluorination of drinking water, *J. Colloid Interface Sci.* 491(2017)207-215.
- [226] H. Schlack, A. Bauer-Brandl, R. Schubert, D. Becker, Properties of Fujicalin, A new modified anhydrous dibasic calcium phosphate for direct compression: Comparison with dicalcium phosphate dihydrate, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 27(8)(2001)789-801.
- [227] H. Nosrati, D. Quang Svend Le, R. Zolfaghari Emameh, C.E. Bungler, Characterization of the precipitated dicalcium phosphate dehydrate on the graphene oxide surface as a bone cement reinforcement, *J. Tissues Mater.* 2(1)(2019)33-46.
- [228] E. Şahin, M. Çiftçioğlu, Monetite promoting effect of citric acid on brushite cement setting kinetics, *Mater. Res. Innov.* 18(3)(2014)138-145.
- [229] J.P. Maity, T.J. Lin, H.P.H. Cheng, C.Y. Chen, A.S. Reddy, S.B. Atla, C.C. Chen, Synthesis of brushite particles in reverse microemulsions of the biosurfactant surfactin, *Int. J. Mol. Sci.* 12(6)(2011)3821-3830.
- [230] Z.Z. Zyman, A.V. Goncharenko, D.V. Rokhmistrov, Phase evolution during heat treatment of amorphous calcium phosphate derived from fast nitrate synthesis, *Process. Appl. Ceram.* 11(2)(2017)147-153.
- [231]. S.V. Dorozhkin, Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomedical engineering, biology and medicine, *Materials* 2(4)(2009)1975-2045.
- [232]. P. Feng, S. Peng, C. Shuai, C. Gao, W. Yang, S. Bin, A. Min, In situ generation of hydroxyapatite on biopolymer particles for fabrication of bone scaffolds owning bioactivity, *ACS Appl. Mater. Inter.* 12(41)(2020)46743-46755.
- [233]. M.P. Da Silva, J.H.C. Lima, G.A. Soares, C.N. Elias, M.C. De Andrade, S.M. Best, I.R. Gibson, Transformation of monetite to hydroxyapatite in bioactive coatings on titanium,

Surf. Coat. Tech. 137(2-3)(2001)270-276.

[234]. Z. Sheikh, Y.L. Zhang, F. Tamimi, J. Barralet, Effect of processing conditions of dicalcium phosphate cements on graft resorption and bone formation, *Acta Biomater.* 53(2017)526-535.

[235]. F. Tamimi, D. Le Nihouannen, H. Eimar, Z. Sheikh, S. Komarova, J. Barralet, The effect of autoclaving on the physical and biological properties of dicalcium phosphate dihydrate bioceramics: Brushite vs. monetite, *Acta Biomater.* 8(8)(2012)3161-3169.

[236]. F. Tamimi, J. Torres, C. Kathan, R. Baca, C. Clemente, L. Blanco, E.L. Cabarcos, Bone regeneration in rabbit calvaria with novel monetite granules, *J. Biomed. Mater. Res. A.* 87(4)(2008)980-985.

[237]. L. Medvecký, R. Stulajterová, M. Giretová, J. Mincik, M. Vojtko, J. Balko, J. Briancin, Effect of tetracalcium phosphate/monetite toothpaste on dentin remineralization and tubule occlusion in vitro, *Dent. Mater.* 34(3)(2008)442-451.

[238]. R. Mulongo-Masamba, M. El Hazzat, A. El Hamidi, M. Halim, S. Arsalane, New functional β -chitin/calcium phosphate as promising support of copper nanocatalyst for the reductive degradation of methylene blue, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16(12)(2019)8117-8128.

[239]. R. Mulongo-Masamba, A. El Hamidi, A. Bouyahya, M. Halim, S. Arsalane, A novel hybrid β -chitin/calcium phosphate functionalized with copper nanoparticles for antibacterial applications, *J. Environ. Chem. Eng.* 6(5)(2018)6399-6406.

[240]. S. Chen, K. Grandfield, S. Yu, H. Engqvist, W. Xia, Synthesis of calcium phosphate crystals with thin nacreous structure, *CrystEngComm.* 18(6)(2016)1064-1069.

[241]. F. Lebre, R. Sridharan, M.J. Sawkins, D.J. Kelly, F.J. O'Brien, E.C. Lavelle, The shape and size of hydroxyapatite particles dictate inflammatory responses following implantation, *Sci. Rep.* 7(1)(2017)1-13.

[242]. G.R. Sivakumar, E.K. Girija, S. Narayana Kalkura, C. Subramanian, Crystallization and characterization of calcium phosphates: brushite and monetite, *Cryst. Res. Technol.* 33(2) (1998)197-205.

[243]. X.D. Kong, X.D. Sun, J.B. Lu, F.Z. Cui, Mineralization of calcium phosphate in reverse microemulsion, *Curr. Appl. Phys.* 5(5)(2005)519-521.

[244]. M.G. Ma, Y.J. Zhu, J. Chang, Monetite formed in mixed solvents of water and ethylene glycol and its transformation to hydroxyapatite, *J. Phys. Chem. B.* 110 (29) (2006) 14226-14230.

[245]. M. El Hazzat, A. El Hamidi, M. Halim, S. Arsalane, Complex evolution of phase

during the thermal investigation of Brushite-type calcium phosphate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Materialia* 16(2021)101055.

[246]. N.W. Wikholm, R.A. Beebe, J.S. Kittelberger, Kinetics of the conversion of monetite to calcium pyrophosphate, *J. Phys. Chem.* 79(8)(1975)853-856.

[247]. R.A. Vargas, M. Mosquera, Phase transitions in CaHPO_4 and BaHPO_4 above room temperature, *Rev. Mex. Fis.* 39(3)(1992)450-455.

[248]. M.S. Djošić, V.B. Mišković-Stanković, Z.M. Kačarević-Popović, B.M. Jokić, N. Bibić, M. Mitrić, J. Stojanović, Electrochemical synthesis of nanosized monetite powder and its electrophoretic deposition on titanium, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 341(1-3)(2009)110-117.

[249]. M.A. Arshad, A. Maaroufi, R. Benavente, G. Pinto, Thermal degradation mechanisms of epoxy composites filled with tin particles, *Polym. Compos.* 38(8)(2017)1529-1540.

[250]. H.E. Kissinger, Reaction kinetics in differential thermal analysis, *Anal. Chem.* 29(11)(1957)1702-1706.

[251]. T. Akahira, T. Sunose, Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials, *Res. Rep. Chiba. Inst. Technol.* 16(1971)22-31.

[252]. S. Iwasaki, S. Kodani, N. Koga, Physico-Geometrical kinetic modeling of the thermal decomposition of magnesium hydroxide, *J. Phys. Chem. C.* 124(4)(2020)2458-2471.

[253]. J. Málek, J.M. Criado, Is the Šesták-Berggren equation a general expression of kinetic models? *Thermochim Acta.* 175(2)(1991)305-309.

[254]. E. Mhla, P.G. Koutsoukos, Heterogeneous crystallization of calcium hydrogen phosphate anhydrous (monetite), *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 513(2017)125-135.

[255]. R. Mulongo-Masamba, A. El Hamidi, M. Khachani, M. Halim, S. Arsalane, Synthesis and characterization of new β -chitin/calcium phosphate (DCPA) based composite using natural resources for environmental application, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 520(2017)686-693.

[256]. B.C. Cornilsen, R.A. Condrate Sr, The vibrational spectra of β - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ and γ - $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41(4)(1979)602-605.

[257]. Z. Cui, Y. Xue, L. Xiao, T. Wang. Effect of particle size on activation energy for thermal decomposition of Nano- CaCO_3 . *J. Comput. Theor. Nanosci.* 10(2013)569-572.

[258]. J. Arcenegui-Troya, P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, L.A. Pérez-Maqueda. Relevance of particle size distribution to kinetic analysis: The case of thermal dihydroxylation of

Kaolinite. Processes 9(10)(2021)1852.

[259]. R. Svoboda, Kinetic analysis of particle-size based complex kinetic processes, J. Non Cryst. Solids 533(2020)119903.

[260]. S. Joughehdoust, S. Manafi, Determination of microstructural parameters of nanocrystalline hydroxyapatite prepared by mechanical alloying method, AIP Conf. Proc. 1400(1)(2011)486-491.

[261]. V. Uskokovic, S.S. Batarni, J. Schweicher, A. King, T.A. Desai, Effect of calcium phosphate particle shape and size on their antibacterial and osteogenic activity in the delivery of antibiotics in vitro, ACS Appl. Mater. Inter. 5(7)(2013)2422-2431.

[262]. H.H. Xu, M.D. Weir, L. Sun, Nanocomposites with Ca and PO₄ release: effects of reinforcement, dicalcium phosphate particle size and silanization, Dent. Mater. 23(12) (2007)1482-1491.

[263]. M. El Hazzat, A. Sifou, S. Arsalane, A. El Hamidi, Novel approach to thermal degradation kinetics of gypsum: application of peak deconvolution and Model-Free isoconversional method, J. Therm. Anal. Calorim. 140(2020)657-671.

[264]. M. Khachani, A. El Hamidi, M. Kacimi, M. Halim, S. Arsalane, Kinetic approach of multi-step thermal decomposition processes of iron (III) phosphate dihydrate FePO₄·2H₂O, Thermochim. Acta 610(2015)29-36.

[265]. C. Sronsri, B. Boonchom, Thermal kinetic analysis of a complex process from a solid-state reaction by deconvolution procedure from a new calculation method and related thermodynamic functions of Mn_{0.90}Co_{0.05}Mg_{0.05}HPO₄·3H₂O, T. Nonferr. Metal. Soc. 28(9)(2018)1887-1902.

[266]. C. Huber, S.S. Jahromy, F. Birkelbach, J. Weber, C. Jordan, M. Schreiner, M. Harasek, F. Winter, The multistep decomposition of boric acid, Energy Sci. Eng. 8(5)(2020)1650-1666.

[267]. M.J. Starink, Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral, J. Mater. Sci. 42(2)(2007)483-489.

[268]. E. Füglein, Über den Einfluss der Partikelgröße auf das thermische Verhalten anorganischer Pulver, Z. Anorg. Allg. Chem. 634(11)(2008)2039.

[269]. H.F. Cordes, Preexponential factors for solid-state thermal decomposition, J. Phys. Chem. 72(6)(1968)2185-2189.

[270]. M. Avrami, Kinetics of phase change. I General theory, J. Chem. Phys. 7(12)(1939)1103-1112.

- [271]. H. Tanaka, N. Koga, A.K. Galwey, Thermal dehydration of crystalline hydrates: microscopic studies and introductory experiments to the kinetics of solid-state reactions, *J. Chem. Educ.* 72(3)(1995)251.
- [272]. V. Šatava, Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces, *Thermochim. Acta* 2(5)(1971)423-428.
- [273] L. Scheinherrová, M. Doleželová, J. Havlín, A. Trník, Thermal analysis of ternary gypsum-based binders stored in different environments, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133(2018)177-188.
- [274] J. Wang, P. Yang, Potential flue gas desulfurization gypsum utilization in agriculture: A comprehensive review, *Renew. Sust. Energ. Rev.* 82(2018)1969-1978.
- [275] S.A Yildizel, Mechanical performance of glass fiber reinforced composites made with gypsum, expanded perlite, and silica sand, *Roman. J. Mater.* 48(2018)229-235.
- [276] Q. Zhang, P. Ma, Y. Yang, X. Pan, J. Zhang, L. Xiang, Reinforcement of recycled paint slag hybrid-filled lightweight calcium sulphate whisker/PVC foam composites, *J. Environ. Chem. Eng.* 6(2018)520-526.
- [277] K.G. Gorbovskiy, A.I. Ryashko, A.I. Kazakov, A.M. Norov, A.I. Mikhaylichenko, The influence of water-soluble impurities on thermal dehydration kinetics of phosphogypsum in self-generated atmosphere, *J. Therm. Anal. Calorim.* 133(2018)1549-1562.
- [278] P. Comodi, A. Kurnosov, S. Nazzareni, L. Dubrovinsky, The dehydration process of gypsum under high pressure, *Phys. Chem. Miner.* 39(2012)65-71.
- [279] H.G. McAdie, The effect of water vapor upon the dehydration of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Can. J. Chem.* 42(1964)792-801.
- [280] E. Badens, P. Llewellyn, J.M. Fulconis, C. Jourdan, S. Veessler, R. Boistelle, F. Rouquerol, Study of gypsum dehydration by controlled transformation rate thermal analysis (CRTA), *J. Solid State Chem.* 139(1998)37-44.
- [281] M. Carbone, P. Ballirano, R. Caminiti, Kinetics of gypsum dehydration at reduced pressure: an energy dispersive X-ray diffraction study, *Eur. J. Mineral.* 20(2008)621-627.
- [282] D.A. Kontogeorgos, M.A. Founti, Gypsum board dehydration kinetics at autogenous water vapour partial pressure, *Thermochim. Acta* 545(2012)141-147.
- [283] W. Lou, B. Guan, Z. Wu, Dehydration behavior of FGD gypsum by simultaneous TG and DSC analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* 104(2011)661-669.
- [284] T. Arai, N. Fujii, Controlled-rate thermal analysis kinetic study in thermal dehydration

- of calcium sulfate dihydrate, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 39(1997)129-143.
- [285] M.C. Ball, L.S. Norwood, Studies in the system calcium sulphate-water. Part I. Kinetics of dehydration of calcium sulphate dihydrate, *J. Chem. Soc. A.* 0(1969)1633-1637.
- [286] P. Ballirano, E. Melis, Thermal behaviour and kinetics of dehydration of gypsum in air from in situ real-time laboratory parallel-beam X-ray powder diffraction, *Phys. Chem. Miner.* 36(2009)391-402.
- [287] C.A. Strydom, J.H. Potgieter, Dehydration behaviour of a natural gypsum and a phosphogypsum during milling, *Thermochim. Acta* 332(1999)89-96.
- [288] C.A. Strydom, D.L. Hudson-Lamb, J.H. Potgieter, E. Dagg, The thermal dehydration of synthetic gypsum, *Thermochim. Acta* 269(1995)631-638.
- [289] D.L. Hudson-Lamb, C.A. Strydom, J.H. Potgieter, The thermal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulphate dihydrate (gypsum), *Thermochim. Acta* 282(1996)483-492.
- [290] A. Putnis, B. Winkler, L. Fernandez-Diaz, In situ IR spectroscopic and thermogravimetric study of the dehydration of gypsum, *Mineral. Mag.* 54(1990)123-128.
- [291] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol, ICTAC Kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, *Thermochim. Acta* 590(2014)1-23.
- [292] E.C. Moine, M. Tangarfa, M. Khachani, A. El Hamidi, M. Halim, S. Arsalane, Thermal oxidation study of Moroccan oil shale: A new approach to non-isothermal kinetics based on deconvolution procedure, *Fuel* 180(2016)529-537.
- [293] X. Song, L. Zhang, J. Zhao, Y. Xu, Z. Sun, P. Li, J. Yu, Preparation of calcium sulfate whiskers using waste calcium chloride by reactive crystallization, *Cryst. Res. Technol.* 46(2011)166-172.
- [294] N. Koga, A review of the mutual dependence of Arrhenius parameters evaluated by the thermoanalytical study of solid-state reactions: The kinetic compensation effect, *Thermochim. Acta* 244(1994)1-20.
- [295] S. Vyazovkin, Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: a view from a historical perspective, *Int. Rev. Phys. Chem.* 19(2000)45-60.
- [296] N. Kog, J. Šesták, P. Šimon, Some Fundamental and Historical Aspects of Phenomenological Kinetics in the Solid State Studied by Thermal Analysis, *Therm. Anal. micro nano-and non-crystalline Mater Hot Top Therm. Anal. Calorim.* Dordrecht: Springer. 9(2012)1- 28.

- [297] J. Malek, The kinetic analysis of non-isothermal data, *Thermochim. Acta* 200(1992)257-269.
- [298] C. Deng, J. Cai, R. Liu, Kinetic analysis of solid-state reactions: Evaluation of approximations to temperature integral and their applications, *Solid State Sci.* 11(2009)1375-1379.
- [299] W. Tang, Y. Liu, H. Zhang, C. Wang, New approximate formula for Arrhenius temperature integral, *Thermochim. Acta* 408(2003)39-43.
- [300] A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, Thermal stability of multiferroic BiFeO₃: Kinetic nature of the β - γ transition and peritectic decomposition, *J. Phys. Chem. C.* 118(2014)26387-26395.
- [301] S. Bernard, K. Fiaty, D. Cornu, P. Miele, P. Laurent, Kinetic modeling of the polymer-derived ceramics route: Investigation of the thermal decomposition kinetics of poly[B-(methylamino)borazine] precursors into boron nitride, *J. Phys. Chem. B.* 110(2006) 9048-9060.
- [302] B. Janković, N. Manić, D. Stojiljković, V. Jovanović, TSA-MS characterization and kinetic study of the pyrolysis process of various types of biomass based on the Gaussian multi-peak fitting and peak-to-peak approaches, *Fuel* 234(2018)447-463.
- [303] D.I. Kolaitis, M.A. Founti, Development of a solid reaction kinetics gypsum dehydration model appropriate for CFD simulation of gypsum plasterboard wall assemblies exposed to fire, *Fire Saf. J.* 58(2013)151-159.
- [304] D.C. Engbrecht, D.A. Hirschfeld, Thermal analysis of calcium sulfate dihydrate sources used to manufacture gypsum wallboard, *Thermochim. Acta* 639(2016)173-185.
- [305] A.N. Christensen, M. Olesen, Y. Cerenius, T.R. Jensen, Formation and transformation of five different phases in the CaSO₄-H₂O system: crystal structure of the subhydrate β -CaSO₄·0.5H₂O and soluble anhydrite CaSO₄. *Chem. Mater.* 20(2008)2124-2132.
- [306] Y. Tang, J. Gao, C. Liu, X. Chen, Y. Zhao, Dehydration pathways of gypsum and the rehydration mechanism of soluble anhydrite γ -CaSO₄, *J. Am. Chem. Soc.* 4(2019)7636-7642.
- [307] R.J. Morris, Infrared spectrophotometric analysis of calcium sulfate hydrates using internally standardized mineral oil mulls, *Anal. Chem.* 35(1963)1489-1492.
- [308] P.S.R. Prasad, V.K. Chaitanya, K.S. Prasad, D.N. Rao, Direct formation of the γ -CaSO₄ phase in dehydration process of gypsum: In situ FTIR study. *Am. Mineral.* 90(2005)672-678.
- [309] K. Robertson, D. Bish, Constraints on the distribution of CaSO₄·nH₂O phases on Mars and implications for their contribution to the hydrological cycle, *Icarus* 223(2013)407-417.
- [310] P. Ballirano, E. Melis, Thermal behaviour and kinetics of dehydration in air of

- bassanite, calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), from X-ray powder diffraction, *Eur. J. Mineral.* 21(2009)985-993.
- [311] M. Hu, Z. Chen, S. Wang, D. Guo, C. Ma, Y. Zhou, J. Chen, M. Laghari, S. Fazal, B. Xiao, B. Zhang, S. Ma, Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser–Suzuki deconvolution, and iso-conversional method, *Energy Convers. Manag.* 118(2016)1-11.
- [312] E.C. Moine, K. Groune, A. El Hamidi, M. Khachani, M. Halim, S. Arsalane, Multistep process kinetics of the non-isothermal pyrolysis of Moroccan Rif oil shale, *Energy* 115(2016)931-941.
- [313] M. Borrachero, J. Payá, M. Bonilla, J. Monzó, The use of thermogravimetric analysis technique for the characterization of construction materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* 91(2008)503-509.
- [314] N. Sbirrazzuoli, Is the Friedman method applicable to transformations with temperature dependent reaction heat?. *Macromol. Chem. Phys.* 208(2007)1592-1597.
- [315] T. Fukami, S. Tahara, K. Nakasone, C. Yasuda, Synthesis, crystal structure, and thermal properties of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystals, *Int. J. Chem.* 15(2015)12-20.
- [316] J. López-Beceiro, C. Gracia-Fernández, J. Tarrío-Saavedra, S. Gómez-Barreiro, R. Artiaga, Study of gypsum by PDSC, *J. Therm. Anal. Calorim.* 109(2012)1177-1183.
- [317] L.P. Sarma, P.S.R. Prasad, N. Ravikumar, Raman spectroscopic study of phase transitions in natural gypsum, *J. Raman. Spectrosc.* 29(1998)851-856.
- [318] D.A. Kontogeorgos, M.A. Founti, Gypsum board reaction kinetics at elevated temperatures, *Thermochim. Acta* 529(2012)6-13.
- [319] R.D. Shannon, Activated complex theory applied to the thermal decomposition of solids, *Trans. Faraday Soc.* 60(1964)1902-1913.
- [320] H.F. Cordes, Preexponential factors for solid-state thermal decomposition, *J. Phys. Chem.* 72(1968)2185-2189.
- [321] Z. Chen, Q. Chai, S. Liao, X. Chen, Y. He, Y. Li, W. Wu, B. Li, Nonisothermal kinetic study: IV. Comparative methods to evaluate E_a for thermal decomposition of $\text{KZn}_2(\text{PO}_4)(\text{HPO}_4)$ synthesized by a simple route, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51(2012)8985-8991.
- [322] V. Vakhlu, P.S. Bassi, S.K. Mehta, Thermoanalytical studies on gypsum dehydration, *T. Indian. Ceram. Soc.* 44(1985)29-32.
- [323] N. Koga, H. Tanaka, A physico-geometric approach to the kinetics of solid-state reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids, *Thermochim.*

Acta 388(2002)41-61.

[324] T. Wada, M. Nakano, N. Koga, Multistep kinetic behavior of the thermal decomposition of granular sodium percarbonate: Hindrance effect of the outer surface layer, *J. Phys. Chem. A.* 119(2015)9749-9760.

[325] B. Boonchom, Kinetics and thermodynamic properties of the thermal decomposition of manganese dihydrogenphosphate dihydrate, *J. Chem. Eng. Data.* 53(2008)1533-1538.