

UNIVERSITE DE LIMOGES

Faculté des Sciences et Techniques

Ecole Doctorale Science - Technologie - Santé

Année : 2005

N° 2005-XX

# THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES**

Discipline : **Chimie - Chimie Physique**

Présentée et soutenue par

David MARCHAT

Soutenance prévue le 6 Décembre 2005 devant la commission d'examen

**FIXATION DU CADMIUM PAR UNE HYDROXYAPATITE  
PHOSPHOCALCIQUE – ETUDE CINETIQUE ET  
THERMODYNAMIQUE**

Thèse dirigée par M. Didier BERNACHE-ASSOLLANT

<i>Rapporteurs</i>	M. J. L. LACOUT..... ENSIACET, Toulouse
	M. A. NZIHOU..... Ecole des Mines d'Albi-Carmaux
<i>Examineurs</i>	M. D. BERNACHE-ASSOLLANT..... ENS des Mines de Saint-Etienne
	M. E. CHAMPION..... Université de Limoges
	M. F. GRUY..... ENS des Mines de Saint-Etienne
	Mme N. TOULHOAT..... Université Claude Bernard Lyon I



## Remerciements

---

Ce travail de recherche réalisé au laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface de l'université de Limoges est à l'heure d'aujourd'hui sans nul doute la plus belle et enrichissante expérience de ma vie.

Outre le travail (passionnant, entêtant, euphorisant...), les personnes rencontrées au cours de ces trois années m'ont apporté énormément, et pour cela je dois les en remercier.

Pas de padawan sans grand maître Jedi. Je commence ainsi par remercier très sincèrement Monsieur Didier Bernache-Assollant d'avoir suivi ce travail autant que faire se peut. Je le remercie pour ses conseils scientifiques et ses qualités humaines qui en font une personne que j'estime profondément. Sachez Monsieur Bernache que se sera toujours une joie que d'aller vous voir dans votre nouveau fief Stéphanois.

Merci également à Monsieur Eric Champion pour sa disponibilité, ses conseils scientifiques toujours parfaits, sa gentillesse permanente et... son insatiable envie de communiquer !!!

Je remercie Monsieur Etienne Laborde de m'avoir fait bénéficier de ses conseils et de ses connaissances scientifiques, techniques et gastronomiques. Merci l'Ami.

J'exprime toute ma reconnaissance à Messieurs Jean-Louis Lacout et Ange Nzihou de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail, et à Madame Nelly Toulhoat d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

J'ai également été très heureux de pouvoir travailler avec Monsieur Frédéric Gruy, et extrêmement flatté qu'il accepte de présider mon jury de thèse.

Je voudrais également remercier Mesdames Solange Degot et Bernadette Talabot pour leur patience, leur gentillesse et leurs compétences rares.

Merci aux camarades de laboratoire sans qui tout aurait été nettement plus fade, j'ai nommé : Damien (Brégui), Etienne (Cortex, Papy...), Eric (La Briquette...), Arnaud (Père No...No),

Sylvie (Josy), Vincent (Le Prez), Mickaël (Ondelle), Jean Philippe (Laf), Pierre Jean (Fidj), David (Le Tingou), Isabelle...

Et enfin, je terminerais par celle sans qui rien n'aurait été possible. Connue dans l'hexagone pour ses vergers et ses troupeaux de bestioles comestibles, elle n'en est pas moins dépourvue de nombreuses autres richesses (champignons, amis, Sophie...). Je voudrais ainsi remercier la Région Limousin, qui a financé ces trois années de thèse en m'octroyant une bourse FSE (Fonds Social Européen).

Merci Sophie...

# Sommaire

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>3</b>
<b>CHAPITRE I SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>7</b>
I.1 Les apatites .....	7
I.1.1 Généralités .....	8
I.1.1.1 Structure des apatites .....	8
I.1.1.2 Substitutions dans le réseau apatitique.....	11
I.1.2 L'hydroxyapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .....	12
I.1.2.1 Groupements ioniques caractéristiques.....	12
I.1.2.2 Stabilité thermique.....	14
I.1.2.3 Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite .....	15
I.1.3 Les hydroxyapatites calcocadmées $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .....	21
I.1.3.1 Modifications liées à la substitution $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Cd}^{2+}$ dans l'hydroxyapatite.....	21
I.1.3.2 Stabilité thermique.....	23
I.2 Aspects physico-chimiques des interactions entre phase aqueuse et phase solide .....	25
I.2.1 Réactions chimiques pouvant affecter le cadmium en solution .....	25
I.2.1.1 Hydrolyse des métaux.....	25
I.2.1.2 Complexation en solution .....	27
I.2.2 Modèles d'immobilisation des cations par une surface.....	28
I.2.2.1 Modèles de complexation de surfaces.....	28
I.2.2.2 Modèles de répartition des charges électriques à l'interface solide-liquide .....	29
I.2.3 Mécanismes d'interaction entre un solide et un cation .....	31
I.2.3.1 Adsorption.....	32
I.2.3.2 Précipitation homogène, hétérogène, et de surface .....	35
I.3 Interactions entre une hydroxyapatite et des cations divalents.....	38
I.3.1 Calcium.....	38
I.3.2 Plomb.....	40
I.3.3 Cadmium.....	42
I.4 Conclusion .....	44

## CHAPITRE II SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE LA POUDRE D'HYDROXYAPATITE .....49

II.1 Synthèse des poudres.....	49
II.1.1 Mode opératoire .....	50
II.1.2 Paramètres de synthèses.....	51
II.2 Contrôle des poudres et préparation du lot d'hydroxyapatite.....	52
II.2.1 Stabilité thermique des poudres de $1,5 < (Ca/P)_{\text{final}} < 2$ .....	52
II.2.2 Détermination de la composition chimique des poudres.....	53
II.2.2.1 Analyse qualitative .....	53
II.2.2.2 Analyse quantitative par diffraction des RX .....	54
II.2.3 Elaboration du lot de poudre d'hydroxyapatite .....	54
II.3 Etude physico-chimique du lot d'hydroxyapatite .....	55
II.3.1 Composition et structure .....	55
II.3.1.1 Etude par diffraction des rayons X .....	55
II.3.1.2 Etude par spectrométrie infrarouge.....	57
II.3.1.3 Analyses thermiques.....	60
II.3.1.4 Discussions .....	66
II.3.2 Morphologie et caractéristiques physiques des poudres.....	67
II.3.2.1 Techniques de caractérisation.....	67
II.3.2.2 Résultats et discussions.....	68
II.3.3 Propriétés de surface du lot d'hydroxyapatite .....	70
II.3.3.1 Détermination du produit de solubilité .....	70
II.3.3.2 $pH_{ZPC}$ .....	73
II.4 Conclusions.....	76

## CHAPITRE III CARACTÉRISATION DES POUDRES ISSUES DES EXPÉRIENCES DE FIXATION..79

III.1 Caractérisation des poudres brutes.....	79
III.1.1 Etude par diffraction des rayons X .....	80
III.1.2 Etude par spectrométrie d'absorption infrarouge.....	83
III.1.3 Evolution morphologique et physique des échantillons.....	88
III.1.4 Discussion.....	90
III.2 Comportement thermique des poudres.....	91
III.2.1 Etude expérimentale .....	91
III.2.1.1 Analyses par couplage ATD/ATG/SM.....	91
III.2.1.2 Analyses par diffraction des rayons X.....	97

III.2.1.3	Analyses par spectrométrie infrarouge.....	100
III.2.1.4	Discussion.....	103
III.2.2	Analyse chimique élémentaire.....	104
III.2.2.1	Techniques de caractérisation.....	104
III.2.2.2	Méthode de séparation des phases, CdO et $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .....	105
III.2.2.3	Résultats du dosage sélectif et discussion.....	107
III.2.3	Discussion.....	109
III.3	Conclusion.....	112
<b>CHAPITRE IV</b>	<b>ETUDE EXPERIMENTALE DES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES</b>	
<b>CaHA/Cd<sup>2+</sup></b>	<b>.....</b>	<b>117</b>
IV.1	Méthode expérimentale.....	117
IV.1.1	Protocole opératoire des expériences de fixation.....	117
IV.1.2	Méthodes d'analyses et appareillages.....	119
IV.1.2.1	Analyses élémentaires.....	119
IV.1.2.2	Suivi du pH.....	120
IV.1.3	Paramètres expérimentaux.....	120
IV.1.4	Exploitation des résultats et notation.....	121
IV.1.4.1	Résultats issus des filtrats.....	121
IV.1.4.2	Résultats issus des poudres.....	121
IV.2	Mise en équilibre : isotherme de fixation.....	122
IV.2.1	Généralités : revue bibliographique.....	122
IV.2.1.1	Représentation des isothermes.....	122
IV.2.1.2	Modèles d'isothermes non linéaires.....	123
IV.2.2	Résultats expérimentaux et modèles d'adsorption non linéaire.....	125
IV.2.2.1	Paramètres expérimentaux.....	125
IV.2.2.2	Résultats.....	125
IV.2.3	Discussion.....	128
IV.3	Influence de la surface spécifique.....	129
IV.3.1	Matériels et méthode.....	129
IV.3.2	Résultats expérimentaux et discussion.....	130
IV.3.3	Discussion.....	132
IV.4	Cinétique des interactions chimiques.....	132
IV.4.1	Cinétique de fixation du Cd.....	132
IV.4.2	Cinétique des échanges ioniques.....	135
IV.4.3	Discussion.....	140

IV.5 Conclusion .....	143
-----------------------	-----

**CHAPITRE V MECANISME DE FIXATION DU CADMIUM.....147**

V.1 L'échange équimolaire calcium/cadmium : réactions prédominantes .....	147
---	-----

V.1.1 Echange ionique .....	148
-----------------------------	-----

V.1.1.1 Les modèles cinétiques .....	148
--------------------------------------	-----

V.1.1.2 Résultats et discussions.....	152
---------------------------------------	-----

V.1.1.3 Bilan .....	154
---------------------	-----

V.1.2 Substitution/diffusion.....	155
-----------------------------------	-----

V.1.3 Précipitation de surface.....	156
-------------------------------------	-----

V.1.4 Bilan .....	157
-------------------	-----

V.2 Réactions minoritaires : évolution du pH et de la concentration en ions phosphate .....	158
---	-----

V.2.1 Première minute de contact : précipitation homogène .....	158
---	-----

V.2.1.1 Analyse qualitative des phénomènes .....	158
--	-----

V.2.1.2 Vérification quantitative .....	159
---	-----

V.2.1.3 Estimation des quantités de cations mises en jeu.....	160
---	-----

V.2.2 Retour à l'équilibre global liquide-solide.....	161
---	-----

V.2.3 Bilan .....	162
-------------------	-----

V.3 Conclusion .....	163
----------------------	-----

**CONCLUSION .....167**

<b>Annexe 1</b> Constantes et Produits de solubilité .....	171
--	-----

<b>Annexe 2</b> Mesures d'acoustophorèse.....	173
---	-----

<b>Annexe 3</b> Quantité d'éléments déplacés au cours du temps.....	177
---	-----

<b>Annexe 4</b> Saturation de la solution .....	181
---	-----

**NOMENCLATURE.....189**

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....195**



# **INTRODUCTION**



# Introduction

---

Les métaux lourds, ou « éléments en traces » (Cd, Pb, Zn, Cr, Hg, Cu, Ni, As, Se...), sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement : l'air, l'eau, et les sols. Malheureusement, l'activité de l'homme a changé leur répartition, leur concentration, et leur spéciation par le biais de nouveaux modes de dispersion (fumées d'incinérateurs d'ordures ménagères ou de déchets industriels, voitures...), les rendant ainsi potentiellement dangereux.

De nombreuses études sont réalisées pour combattre la pollution qu'ils engendrent. Elles portent, soit sur le remplacement dès l'origine du procédé industriel des métaux toxiques par des métaux non toxiques, soit sur leur piégeage in situ. En ce qui concerne ce dernier point, les métaux lourds piégés peuvent également être stabilisés en vu de leur stockage. Cette étape permet de réduire leur biodisponibilité et par conséquent leur toxicité.

Depuis plusieurs années, le conditionnement dans les phosphates apatitiques est étudié comme méthode de décontamination des effluents liquides pollués par les éléments traces (usines d'incinération, de tannerie, de peinture). Les phosphates sont également envisagés comme matrices de conditionnement des déchets radioactifs, ou encore comme additifs des barrières ouvragées assurant le confinement de ces déchets.

Ces minéraux de formule générale  $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ , présentent en effet l'avantage d'être stables thermiquement, peu solubles, et acceptent de nombreux ions ou groupements ioniques dans leur structure. De multiples substitutions sont ainsi possibles sur les sites  $Me_I$  et  $Me_{II}$  des cations  $Me^{2+}$ , notamment par les cations de métaux lourds.

Le cadre général de cette étude comprend la fixation et l'immobilisation de cations de métaux lourds issus d'effluents liquide par une apatite. Compte tenu du caractère complexe du milieu aqueux considéré et des réactions pouvant s'établir avec une poudre d'apatite, le système a été simplifié au maximum. L'étude réalisée a ainsi porté sur la fixation d'un cation métallique en solution aqueuse : le cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique pure.

Le cadmium a été choisi pour deux raisons. Tout d'abord, il constitue l'un des éléments les plus toxiques et les plus abondants dans les déchets. Il est responsable d'intoxications graves au niveau des os (« itaï-itaï », ostéoporose...), des poumons, du tube digestif et des reins, pouvant dégénérer en cancer. D'autre part, nous savons qu'il existe une relation forte entre le cadmium et les apatites. Une solution solide continue a ainsi été obtenue entre l'hydroxyapatite phosphocalcique et l'hydroxyapatite phosphocadmique.

L'utilisation des hydroxyapatites comme matériau de décontamination dépend de leur capacité de fixation du cadmium, et du mode de piégeage de cet élément toxique (simple adsorption, incorporation en solution solide...). Ainsi, il est primordial de définir avec précision le mécanisme de fixation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  par l'apatite. Ce manuscrit décrit de façon rigoureuse l'ensemble du processus d'incorporation du cadmium par les particules d'hydroxyapatite phosphocalcique : aspects cinétique (mécanisme) et thermodynamique (valeurs à l'équilibre et nature de la fixation).

Une mise au point bibliographique initiale est consacrée aux apatites, et plus particulièrement aux propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite phosphocalcique. Elle présente également les réactions chimiques pouvant avoir lieu entre une suspension de particules solides et des cations métalliques, pour conclure sur les interactions entre une hydroxyapatite phosphocalcique et des cations divalents.

L'analyse des échanges lors des expériences de fixation, nécessite de connaître parfaitement la composition de la poudre utilisée. Dans cette optique, le second chapitre présente la préparation et la caractérisation du lot d'hydroxyapatite calcique spécialement synthétisé pour cette étude.

L'évolution chimique, structurale et morphologique des poudres, à l'issue des expériences de fixation, est ensuite abordée dans le troisième chapitre. Ces résultats précèdent la description des expériences de fixation dont ces échantillons sont issus. Le IV<sup>ème</sup> chapitre présente également les études cinétiques et le tracé des isothermes de fixation. Enfin, le chapitre V regroupe et discute l'ensemble des résultats présentés dans les chapitres précédents afin de préciser le mécanisme de fixation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  par la poudre d'hydroxyapatite phosphocalcique en suspension.

# **CHAPITRE I**

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**



# Chapitre I Synthèse bibliographique

---

Différentes matrices céramiques, verres ou organiques sont actuellement utilisées, ou en phase de développement pour stabiliser des déchets provenant de divers origines : cations métalliques, déchets nucléaires... Parmi celles-ci, les phosphates de calcium, et plus particulièrement les hydroxyapatites, sont étudiés pour piéger et stocker les métaux lourds contenus dans les déchets solides ou les effluents liquides. Ces minéraux présentent, en effet, de nombreuses propriétés ayant un intérêt particulier pour ces applications :

- la capacité d'accueillir de très nombreux ions,
- la stabilité chimique,
- la stabilité thermique.

Ce chapitre décrit, dans une première partie, les propriétés générales des apatites, et plus spécifiquement celles des hydroxyapatites phosphocalciques et calcocadmées. Dans une deuxième partie sont présentés les modèles et les mécanismes d'interaction envisageables entre une phase aqueuse et une phase solide. Enfin, la troisième partie détaille les travaux et les résultats obtenus depuis plus de quarante ans sur les mécanismes d'échange entre une solution de cations divalents et des particules d'hydroxyapatite.

## I.1 Les apatites

Les composés apatitiques jouent un rôle important dans divers domaines.

Dans l'industrie, les minerais apatitiques sont la source principale des engrais phosphatés et servent à préparer l'acide phosphorique et différents dérivés phosphatés [NOU92a]. Les phosphates de calcium, grâce à une composition chimique proche de la phase minérale des tissus osseux, sont utilisés en chirurgie comme substituts osseux synthétiques [DES05]. Outre leur importance biologique, les composés apatitiques sont étudiés pour leurs propriétés électroniques, utilisées dans les lampes à phosphore fluorescent [BUD79] ou les matériaux pour laser [WRI95]. A moindre échelle, ils sont également utilisés en pharmacie (excipient) et en chromatographie (colonne) [GOR84a; GOR84b].

Depuis quelques années, de nouvelles applications dans le domaine de l'environnement sont apparues. Les apatites sont notamment étudiées en tant qu'électrolyte pour les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) [PAN05], comme matrice de conditionnement pour stabiliser les déchets radioactifs [CAM03], ou encore comme dépolluant des eaux ou des sols contaminés par les métaux lourds [BAI03].

## I.1.1 Généralités

### I.1.1.1 Structure des apatites

Les apatites constituent une famille de minéraux définie par la formule chimique  $Me_{10}(XO_4)_6(Y)_2$  dans laquelle Me représente généralement un cation bivalent,  $XO_4$  un groupement anionique trivalent, et Y un anion monovalent. Le composé type est l'apatite phosphocalcique hydroxylée ou hydroxyapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  (CaHA).

La plupart des apatites cristallisent dans le système hexagonal avec un groupe spatial de symétrie  $P6_3/m$  [YOU75]. Les valeurs des paramètres de maille a, b et c dépendent de la nature des ions Me,  $XO_4$  et Y. Les tétraèdres  $XO_4$  définissent le squelette de la structure apatitique [ELL94]. À l'inverse des sites Me et Y, aucune lacune n'a jamais été observée sur ces sites [LAC83]. Cet assemblage rigide définit au sein de la maille cristalline deux types de tunnels notés I et II (figure I-1).

Le tunnel de type I de diamètre égal à environ 2,5 Å est occupé par des cations Me ( $Me_I$ ). Les sites de ces cations  $Me_I$ , au nombre de quatre par maille, présentent une symétrie  $C_h$ . Ils sont placés sur les axes ternaires et sont entourés de neuf atomes d'oxygène (trois O(1), trois O(2) et trois O(3)) (figure I-2).

Le second tunnel, de diamètre compris entre 3 et 4,5 Å, contient le reste des cations Me, soit six cations  $Me_{II}$  par maille. Les sites de ces derniers sont situés à la périphérie du tunnel et présentent une symétrie  $C_s$ . Groupés trois par trois aux niveaux  $z = 1/4$  et  $z = 3/4$  de la maille, ils forment des triangles équilatéraux décalés de 60° autour de l'axe sénaire hélicoïdal (axe c de la maille hexagonal). Leur coordinence est égale à 7 (un O(1), un O(2), quatre O(3) et un anion Y) (figure I-3).

En fonction de leur nature, les anions  $Y^-$  vont occuper des positions diverses le long de l'axe sénaire du réseau. Ils bénéficient d'une grande mobilité (figure I-4).

Cette famille admet de nombreuses substitutions. La partie I.1.1.2 présente de manière non exhaustive les ions ou groupements ioniques susceptibles d'être acceptés sur les sites Me,  $XO_4$  et Y.



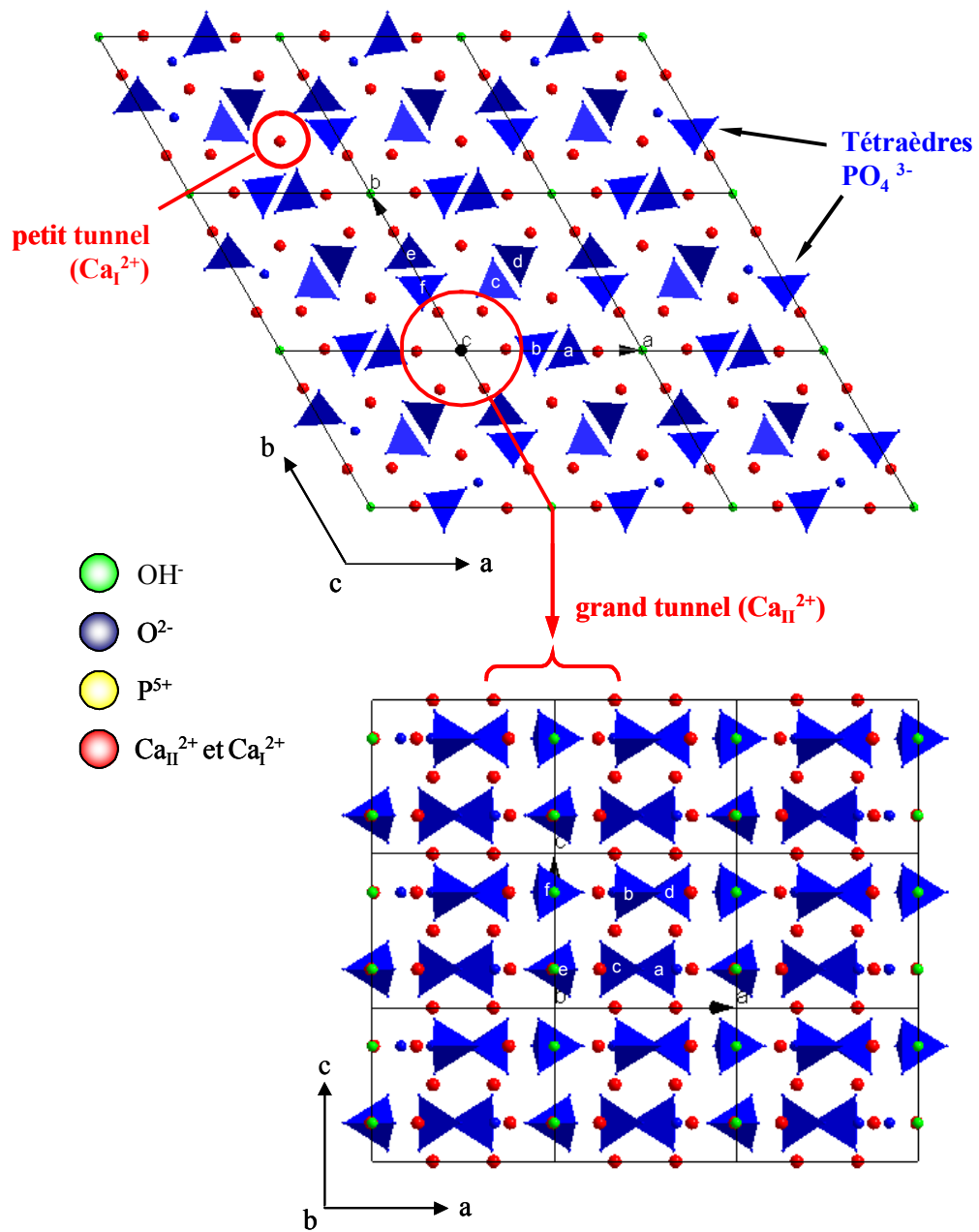


Figure I- 1 : Projection de la structure de l'hydroxyapatite sur les plans (001) et (010)

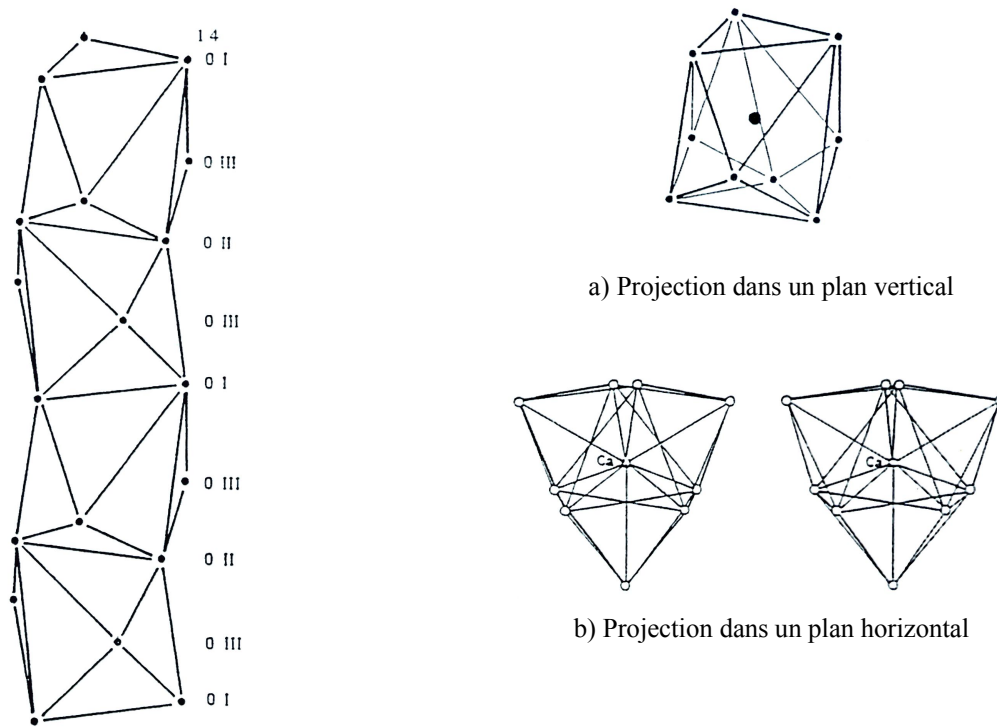


Figure I-2 : environnement du calcium des sites I (cas de la fluoroapatite Y = F)

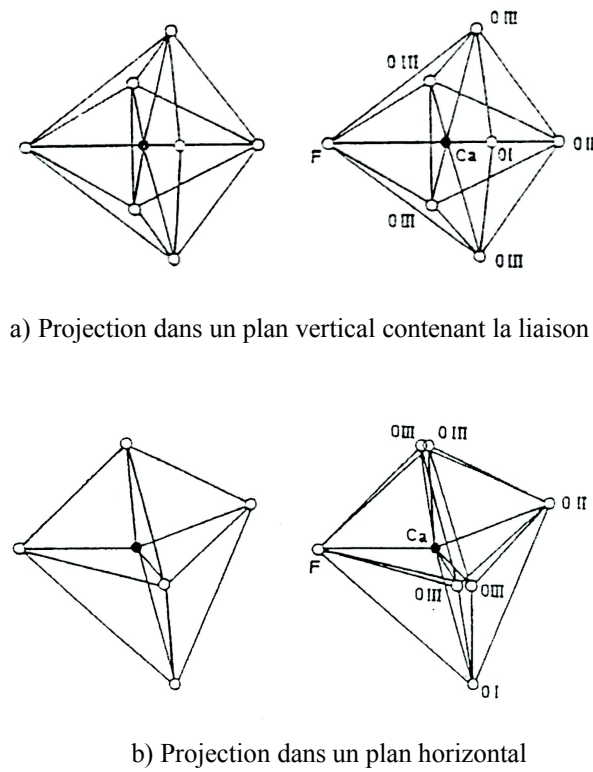
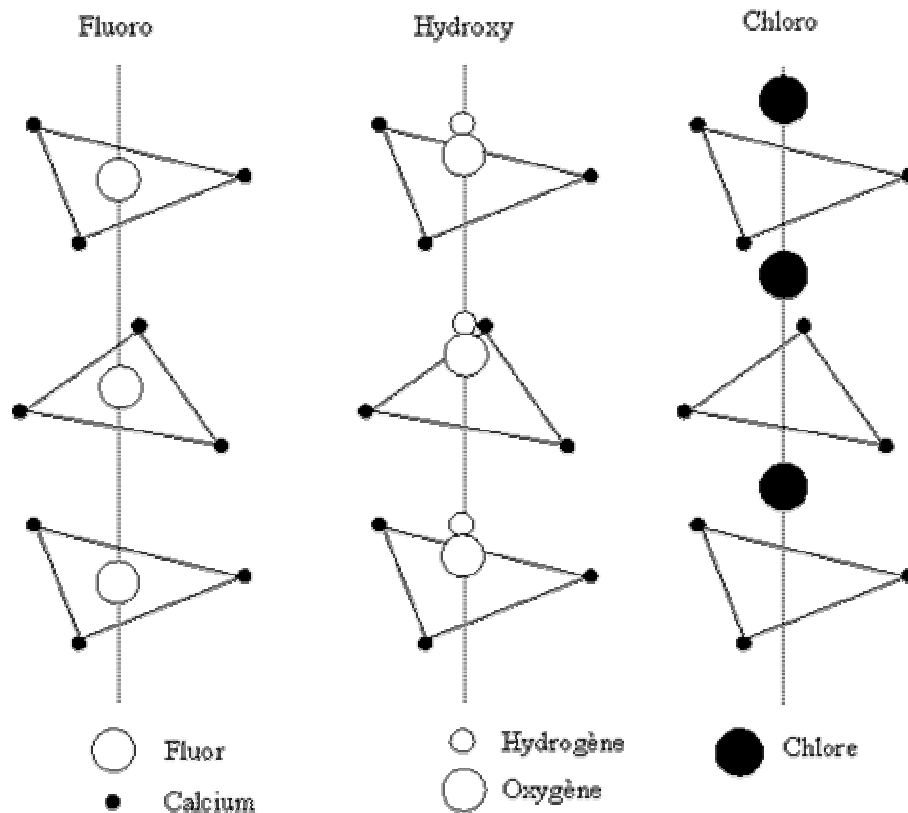


Figure I-3 : environnement du calcium des sites II (cas de la fluoroapatite Y = F)



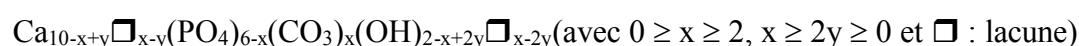
**Figure I-4** : position des ions  $F^-$ ,  $Cl^-$  et  $OH^-$  par rapport au triangle  $Ca_{11}$  le long de l'axe sénaire hélicoïdal.

### I.1.1.2 Substitutions dans le réseau apatitique

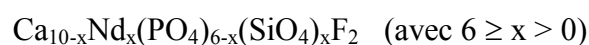
Une des particularités de la structure apatitique réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre de substituants. Ainsi, les cations bivalents  $Ca^{2+}$  de l'hydroxyapatite peuvent être remplacés par d'autres cations bivalents ( $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ...) [LEG80; PAN91a; PAN91b], mais aussi par des cations monovalents ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Li^+$ ...), trivalents ( $La^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ...) ou des lacunes ( $\square$ ). Les groupements anioniques  $PO_4^{3-}$  peuvent également être substitués par des groupements anioniques trivalents ( $VO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$ ,  $MnO_4^{3-}$ ...) [AUD97], bivalents ( $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ...) [LAF04] ou tétravalents ( $SiO_4^{4-}$ ,  $GeO_4^{4-}$ ...). Enfin, les anions  $OH^-$  peuvent être substitués par des ions ou groupements anioniques monovalents ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ ...), bivalents ( $CO_3^{2-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ...) ou des lacunes (V ou  $\square$ ).

La substitution des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$  par des ions de valences identiques peut être totale, à l'exception des ions  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  [LEG80], alors que l'incorporation d'ions de valences différentes est limitée et nécessite une compensation de charges afin de conserver l'électroneutralité de la structure. Celle-ci est obtenue par des substitutions couplées ou par la création de lacunes cationiques (sites Me) et/ou anioniques (sites Y). Rappelons que les sites  $\text{XO}_4^{3-}$  sont toujours saturés à 6 ions par maille quels que soient les écarts à la stoechiométrie engendrés par les multiples substitutions. A titre d'illustration, les exemples de l'apatite carbonatée phosphocalcique de type B et de l'apatite silicatée (britholite) au néodyme sont donnés ci-dessous.

La substitution des ions  $\text{OH}^-$  ou  $\text{PO}_4^{3-}$  de l'hydroxyapatite par des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  conduit à des apatites carbonatées phosphocalciques respectivement de type A ou B. Les apatites carbonatées de type B sont non stoechiométriques (rapport atomique (Me/X) différent de  $10/6 = 1,667$ ) et lacunaires. Le composé peut être décrit par la formule suivante [ELL94] :



Lorsqu'on effectue une substitution couplée en échangeant un  $\text{Ca}^{2+}$  par une terre rare  $\text{Nd}^{3+}$  et un ion  $\text{PO}_4^{3-}$  par un ion  $\text{SiO}_4^{4-}$ , le minéral est dénommé britholite. La formule générale de celle-ci peut s'écrire [CAM03]:



A l'échelle atomique, que ce soit par la création des lacunes et/ou pour des raisons d'encombrement stérique, les substitutions ioniques modifient les paramètres de maille de la structure. A plus grande échelle, les substitutions engendrent, de manière générale, une baisse de cristallinité, une diminution de la stabilité thermique, ainsi qu'une augmentation de la solubilité [MER00]. La substitution des ions  $\text{OH}^-$  par les ions  $\text{F}^-$  (fluoroapatite) ou encore des ions  $\text{Ca}^{2+}$  par les ions  $\text{Pb}^{2+}$  (hydroxypyromorphite) déroge cependant à cette règle. En effet, ces substitutions tendent à réduire la solubilité de l'apatite.

Les apatites apparaissent donc comme des édifices particulièrement stables qui peuvent tolérer des écarts importants à la stoechiométrie.

## I.1.2 L'hydroxyapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

### I.1.2.1 Groupements ioniques caractéristiques

La spectrométrie infrarouge est une technique qui permet de déterminer la nature des groupements ioniques d'un échantillon gazeux, liquide ou solide. Elle consiste à irradier l'échantillon dans le domaine  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  et à détecter les fréquences absorbées par ce dernier.

Les liaisons interatomiques sont à l'état fondamental, au niveau d'énergie vibrationnelle  $v_0$ . Lors de l'irradiation les liaisons sont susceptibles de changer de mode normal vibratoire, c'est-à-dire, d'atteindre un niveau d'énergie vibrationnelle supérieur. Les différents modes vibratoires normaux se traduisent physiquement par une élongation, une flexion ou une vibration de la molécule (ou groupement atomique) par résonance. Les niveaux d'énergie vibrationnelle sont fixés par les forces interatomiques, la masse des atomes liés et les contraintes imposées par les atomes voisins. Ainsi, l'énergie (ou la fréquence) émise ou absorbée par une molécule lorsqu'elle change de mode normal vibratoire est caractéristique de sa nature chimique et de sa position au sein du réseau.

Les bandes caractéristiques des modes de vibration des groupements ioniques de l'hydroxyapatite phosphocalcique et leur attribution sont présentées sur la figure I-5 et dans le tableau I-1. Ce dernier fournit également les bandes des impuretés pouvant accompagner l'hydroxyapatite

Dans le contexte de cette étude, il est important de préciser que la vibration due au mouvement de libration des ions hydroxyde ( $v_L$ ) ainsi que celle due à l'élongation symétrique des ions  $PO_4^{3-}$  ( $v_1$ ) sont très sensibles à leur environnement [NOU92a; TRO72]. Ainsi, la position de  $v_L$  et de  $v_1$  dépend de la nature des cations respectivement localisés dans les sites de type II, et dans les sites de types I.

**Tableau I- 1** : bandes IR caractéristiques des phosphates de calcium synthétisés par voie humide

<b>Bandes IR (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Intensité</b>	<b>Attribution</b>	
3700 - 3000	moyenne	H-O-H, H <sub>2</sub> O adsorbée	
3640 et 3540	faible	O-H, des groupes Ca(OH) <sub>2</sub>	
3580	épaulement	O-H, vibration de valence symétrique des ions OH <sup>-</sup>	$v_s$
1630	moyenne	H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub> adsorbés	
1400 - 1380	forte	N-O des groupes NO <sub>3</sub>	
1500 - 1350	faible	C-O des groupes CO <sub>3</sub>	$v_3$
1200 - 1180	épaulement	P-OH, groupes HPO <sub>4</sub>	
1120 - 1020	forte	P-O, élongation antisymétrique des ions $PO_4^{3-}$	$v_3$
965 - 960	moyenne	P-O, élongation symétrique des ions $PO_4^{3-}$	$v_1$
900 - 850	faible	C-O des groupes CO <sub>3</sub>	$v_2$
880 - 865	faible	Elongation P-OH des groupes HPO <sub>4</sub>	
820	faible	N-O des groupes NO <sub>3</sub>	
630	épaulement	O-H mouvement de libration des ions OH <sup>-</sup>	$v_L$
600 - 550	forte	P-O, déformation antisymétrique des ions $PO_4^{3-}$	$v_4$
460	faible	P-O, déformation symétrique des ions $PO_4^{3-}$	$v_2$

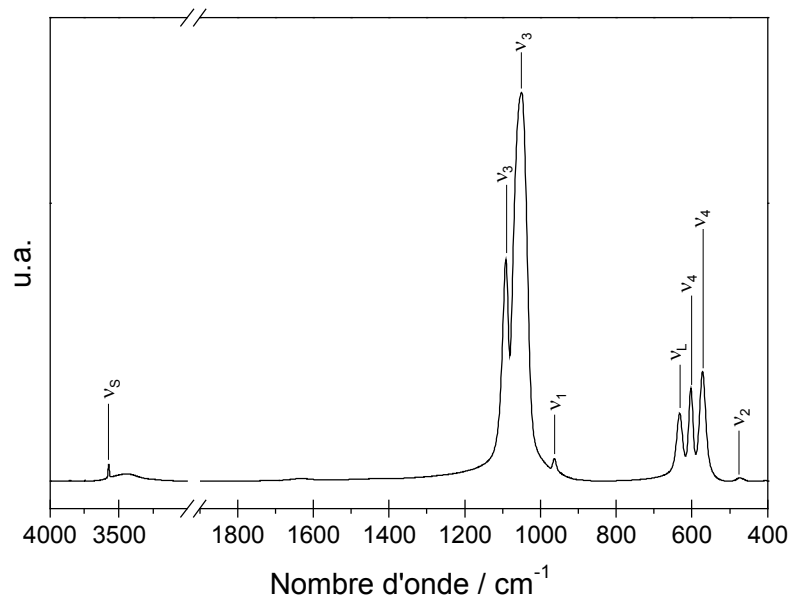


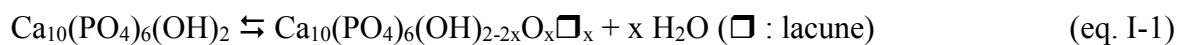
Figure I- 5 : spectre infrarouge caractéristique de l'hydroxyapatite stœchiométrique

### I.1.2.2 Stabilité thermique

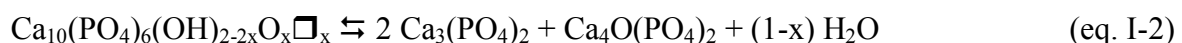
Le système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> prenant en compte la pression de vapeur d'eau (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>) a été déterminé par Riboud [RIB73] en 1973. Le diagramme définissant le domaine de stabilité de l'hydroxyapatite pour une P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 500 mm de Hg (~ 66,7 kPa) est présenté figure I-6.

L'hydroxyapatite est thermodynamiquement stable et se décompose en phosphate tricalcique Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (TCP) et phosphate tétracalcique Ca<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (TCPM) à température élevée, fonction de la pression de vapeur d'eau figure I-7.

La déstabilisation de l'hydroxyapatite débute par sa déshydroxylation en oxyhydroxyapatite à partir de 850°C sous air (P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 3,5 kPa), selon la réaction :



Dès que la température de décomposition est atteinte, soit environ 1400°C, l'oxyhydroxyapatite se dissocie en TCPM et en TCP α, qui est une variété allotropique du TCP stable au dessus de 1180°C, selon la réaction :



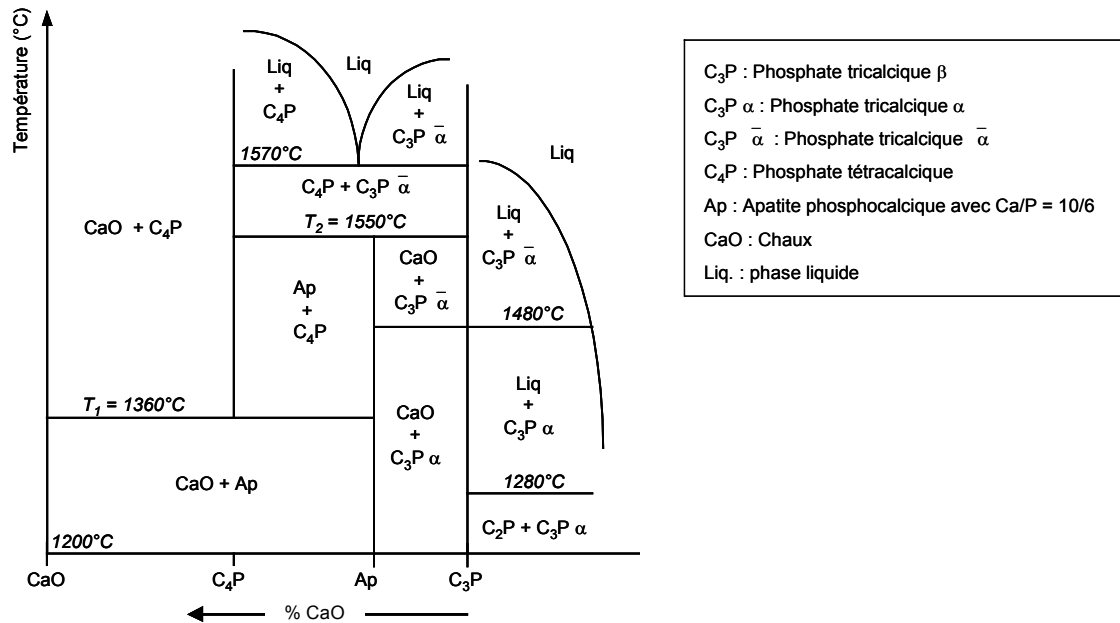


Figure I-6 : diagramme de phase CaO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–H<sub>2</sub>O établi pour P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 500 mm Hg [RIB73]

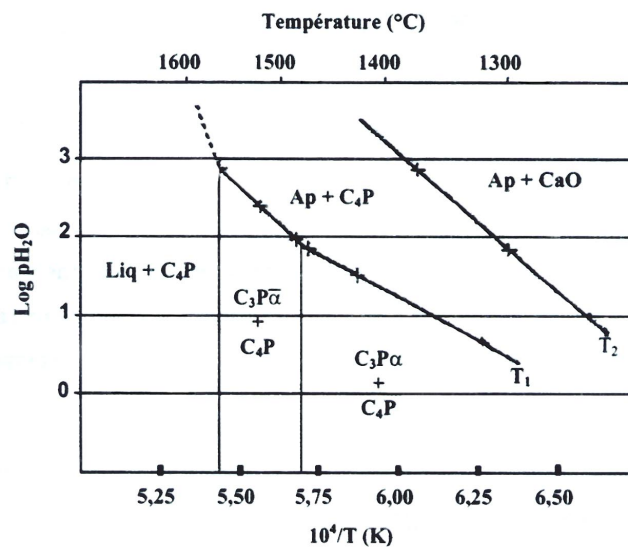


Figure I-7 : évolution des températures de transition T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub> en fonction de la pression partielle de H<sub>2</sub>O dans le système de coordonnées  $\log P_{H_2O} = f(1/T)$  [RIB73]. Les notations sont identiques à celles de la figure I-6.

### I.1.2.3 Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite

Cette partie est dédiée aux propriétés remarquables que développe l'hydroxyapatite au contact d'une solution aqueuse. La solubilité et les groupes fonctionnels de surface de

l'hydroxyapatite sont notamment les principaux facteurs de la rétention des cations divalent par l'hydroxyapatite, qui sera abordée dans la partie I.3.

#### I.1.2.3.a Solubilité de l'hydroxyapatite

L'équilibre de solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation  $K_{\text{SP}}$ , appelée produit de solubilité, défini comme suit :

$$K_{\text{SP}} = (\text{Ca}^{2+})^{10}(\text{PO}_4^{3-})^6(\text{OH}^-)^2 \quad (\text{eq. I-4})$$

où les parenthèses représentent l'activité de l'espèce en solution.

Une définition plus détaillée de cette constante sera donnée dans la partie I.2.3.2.

Le tableau I.2 rassemble quelques valeurs de produit de solubilité proposées dans la littérature. Ces constantes varient selon les conditions d'étude, la méthode de préparation de la poudre et sa cristallinité.

**Tableau I-2** : liste non exhaustive des valeurs de produit de solubilité de l'hydroxyapatite disponibles dans la littérature

$K_{\text{SP}}$	Température (°C)	référence
$6,62 \cdot 10^{-126}$	25	[ELL94]
$9,24 \cdot 10^{-118}$	25	[McD77]
$5,52 \cdot 10^{-118}$	37	
$2,70 \cdot 10^{-152}$	37	[MAH82]
$1,76 \cdot 10^{-152}$	52	
$5,01 \cdot 10^{-105}$	-	[NRI76]
$4,38 \cdot 10^{-144}$	25	
$2,15 \cdot 10^{-137}$	25	[VIE84]
$5,52 \cdot 10^{-145}$	25	
$1,45 \cdot 10^{-115}$	37	[MOR68]
$3,98 \cdot 10^{-117}$	25	[AVN72]

L'équilibre de solubilité est contrôlé par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphates et calcium, et par l'équilibre interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer et de fixer des quantités non



négligeables d'ions calcium et phosphate avant d'atteindre l'équilibre de dissolution-précipitation [DOR02; GRA00; SHI83; SMI00]. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie la réalisation de l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certains auteurs [AVN72; DOR97; SMI74].

#### *1.1.2.3.b Surface de l'hydroxyapatite : groupes fonctionnels de surface*

La réactivité chimique des minéraux est liée aux propriétés de leur surface. À la surface des minéraux, le réseau cristallin est cassé, laissant les atomes de la surface insaturés du point de vue de leur coordination. En milieu aqueux, la tendance à satisfaire la coordinence de ces ions est le moteur de la chimisorption de l'eau qui entraîne sa dissociation et sa combinaison, laissant apparaître les groupes fonctionnels de surface [JOL94].

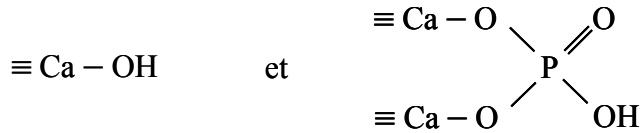
Sur la surface des argiles, des oxydes et hydroxydes, les sites de surface ainsi formés sont des sites hydroxylés  $\equiv\text{SOH}$ , où  $\equiv\text{S}$  représente l'atome de la bordure du minéral lié au groupe hydroxyle. En solution aqueuse, ces groupes  $\equiv\text{SOH}$  peuvent s'ioniser selon des réactions acido-basiques laissant apparaître de nouveaux sites de surface électriquement chargés ( $\equiv\text{SO}^-$  et  $\equiv\text{SOH}_2^+$ ). Ces réactions peuvent être décrites comme une protonation ou une déprotonation des groupes hydroxyle de surface selon les réactions suivantes :



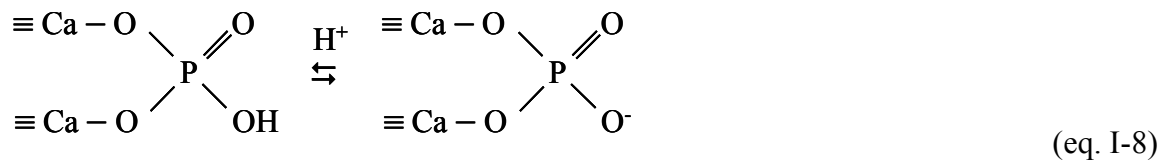
Il apparaît ainsi à la surface des minéraux une charge électrique variable, déterminée par la densité des sites de surface chargés et contrôlée par le pH. Le pH pour lequel la charge nette du minéral est nulle est le « pH de point de charge nulle » noté  $\text{pH}_{\text{PCN}}$  ou  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (zero point charge) [SPO89]. Au-dessus et au-dessous de cette valeur de pH, la charge de surface du minéral est respectivement négative et positive. Toutefois, cette dénomination ( $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ) n'est valable qu'en l'absence d'adsorption spécifique. Dans le cas contraire, le pH correspondant est appelé point isoélectrique, noté  $\text{pI}$  ou  $\text{iep}$  (isoelectric point).

D'après la littérature [CAS89; WU91] l'hydroxyapatite présente à sa surface des sites réactionnels de nature différente : des groupements fonctionnels phosphate et des groupements fonctionnels hydroxyle.

Selon Wu et al. [WU91] la surface de l'hydroxyapatite a des propriétés amphotères et porte les sites suivants :

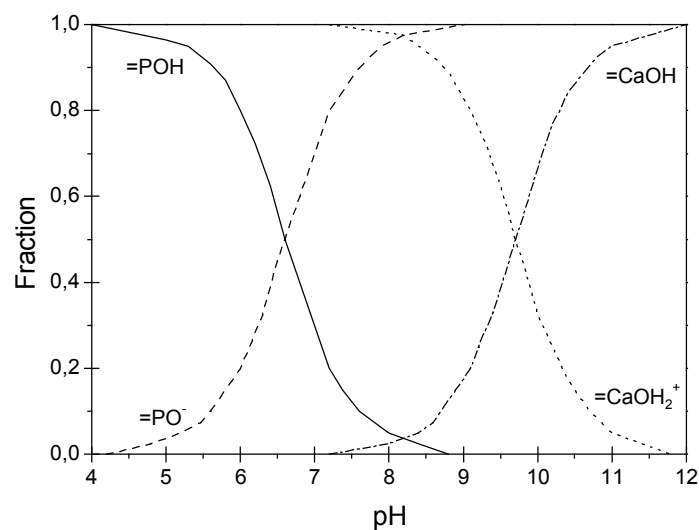


Ces derniers sont susceptibles d'adsorber ou de libérer des ions hydrogène selon les réactions :



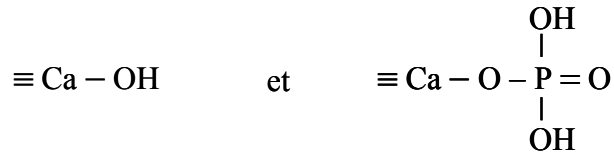
La figure I-8, déterminée par Wu et al. [WU91] sur une fluoroapatite de  $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 8,15$ , donne la spéciation de ces complexes de surface en fonction de la valeur du pH de la suspension.

Cette figure indique que  $=\text{PO}^-$  et  $=\text{CaOH}_2^+$  sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ . Les sites  $=\text{POH}$  et  $=\text{CaOH}$  deviennent quant à eux significatif, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ .

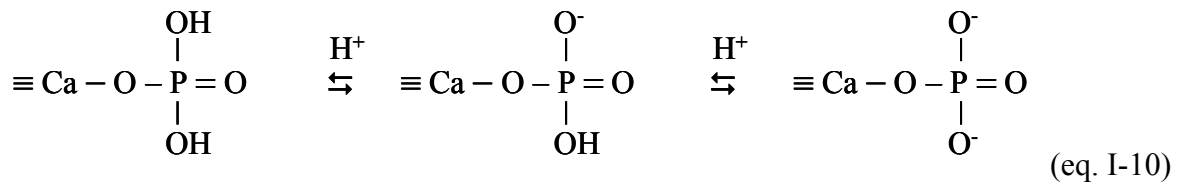
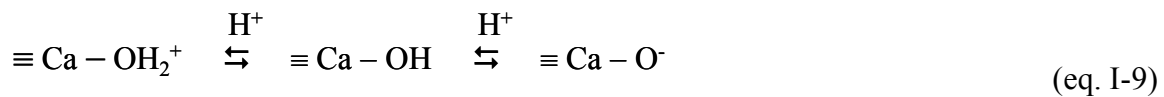


**Figure I-8** : évolution de la nature des complexes de surface d'une fluoroapatite de  $\text{pH}_{\text{ZPC}} = 8,15$  en fonction du pH ; d'après les travaux de Wu et al. [WU91]

En se basant sur des considérations d'ordre cristallographique, ainsi que sur des études de solubilité de l'hydroxyapatite [SMI74] et d'évaluation de la concentration en sites de surface à l'aide de traceurs radioactifs  $^{45}\text{Ca}$  et  $^{32}\text{P}$  [KUK72], Cases et al. [CAS89] ont supposé l'existence des sites suivants :



A la différence de L. Wu, ces derniers estiment que les groupements phosphate sont liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électroneutralité de l'interface. Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit :



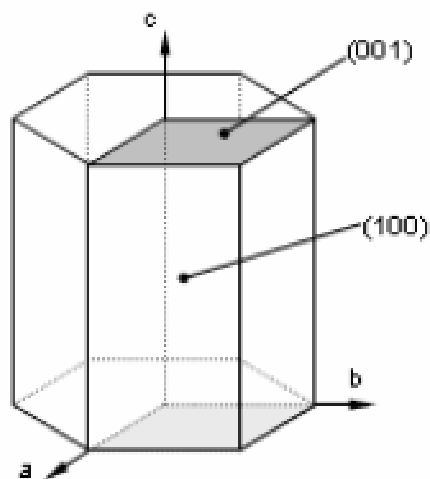
Deux types de sites calcium ont alors été considérés par Cases et al. [CAS89] : les sites hydroxylés et les sites phosphatés. Selon eux, les hydroxylés ont un comportement amphotère et les phosphatés sont complètement ionisés pour une valeur de  $\text{pH} > 5$ .

La plupart des modèles [KUK72; MIS75] qui traitent de la concentration en sites calcium et phosphore à la surface de l'hydroxyapatite ne considèrent que la contribution des trois plans (100) (figure I-9). Le modèle de Kukura et al. [KUK72], construit sur cette hypothèse, propose 3,33 sites calcium et 2 sites phosphore disponibles par plan (100) et par unité de maille. Le modèle de Misra et al. [MIS75] est quant à lui défini sur la base de 3 sites calcium facilement accessibles par plan (100) et par unité de maille, 2 sur la surface et 1 en dessous [1/4, 1/4, 3/4].

Le tableau I-3 regroupe les concentrations en sites Ca et P facilement accessibles à la surface d'une hydroxyapatite relevées dans la littérature. Il présente également les valeurs obtenues lors de cette étude, à partir de considérations d'ordre uniquement cristallographique ; c'est à dire 2 sites calcium à la surface de chaque plan et 2 sites phosphore par plan (100).

**Tableau I-3** : estimation du nombre de sites calcium et phosphore facilement accessibles à la surface de l'hydroxyapatite par la littérature.

Référence	Sites $\equiv$ Ca-OH		Sites $\equiv$ P-OH	
	/ sites $m^{-2}$	/ $\mu mol m^{-2}$	/ sites $m^{-2}$	/ $\mu mol m^{-2}$
Fedoroff et al. [FED99] (modèle de Kukura [KUK72])	$4,6 \cdot 10^{18}$	7,6	-	-
Middelburg et al [MID91] (modèle de Kukura [KUK72])	$4,3 \cdot 10^{18}$	7,1	-	-
Misra et al. [MIS81] (modèle de Misra et al. [MIS75])	$4,4 \cdot 10^{18}$	7,3	-	-
Badillo-Alamaraz [BAD99] (valeurs expérimentales)	$5,3 - 5,8 \cdot 10^{18}$	8,5 - 9,3	$3,23 \cdot 10^{18}$	5,2
Cases et al. [CAS89] (valeurs expérimentales)	$5,08 \cdot 10^{18}$	8,4	$3,08 \cdot 10^{18}$	5,1
Neuman et al. [NEU53]	$3,98 \cdot 10^{18}$	6,6	$2,80 \cdot 10^{18}$	4,7
Wu et al. [WU91] (d'après leur propre modèle)	$12,3 \cdot 10^{18}$	19,8	$12,3 \cdot 10^{18}$	19,8
Présent travail	$2,9 \cdot 10^{18}$	4,8	$2,48 \cdot 10^{18}$	4,1



**Figure I-9** : Surfaces d'un cristal d'hydroxyapatite

### I.1.3 Les hydroxyapatites calcocadmées $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

De nombreux auteurs se sont intéressés à la préparation de l'hydroxyapatite cadmique et plus généralement des hydroxyapatites calcocadmées [BIG86; HAT78; MAH93; PAN91a]. Toutefois, l'étude la plus aboutie est l'œuvre de Abderrahman Nounah et coll. [NOU92a; NOU92b; NOU93; NOU90]. Ils ont notamment montré l'existence d'une solution solide continue entre l'hydroxyapatite phosphocalcique et l'hydroxyapatite phosphocadmique. Ils ont également réalisé une étude complète sur les modifications liées à la substitution  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Cd}^{2+}$  dans l'hydroxyapatite, et sur la stabilité thermique des poudres sous différentes atmosphères.

Le paragraphe suivant rassemble quelques uns de ces résultats.

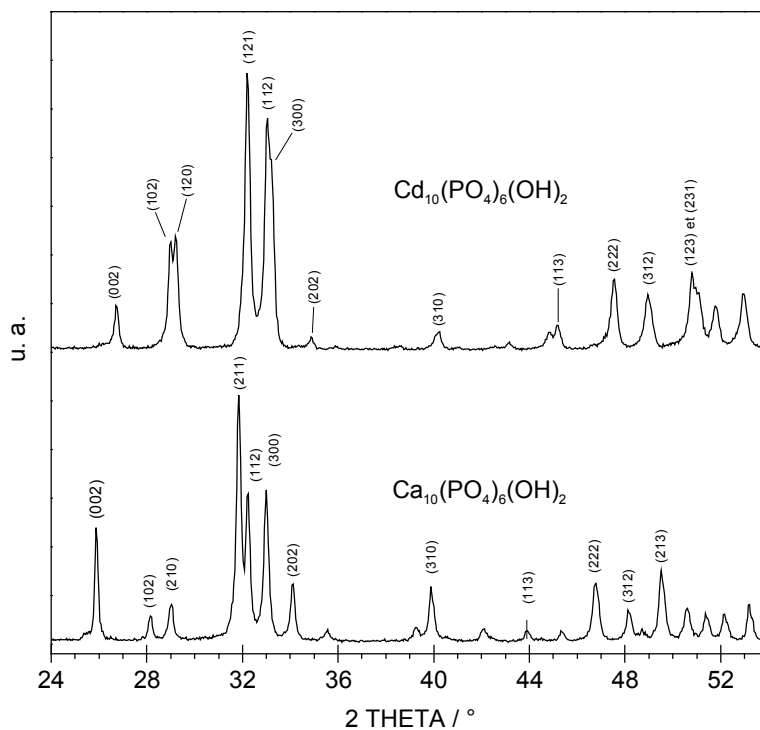
#### I.1.3.1 Modifications liées à la substitution $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Cd}^{2+}$ dans l'hydroxyapatite

##### I.1.3.1.a Variation des paramètres cristallins $a$ et $c$

Nounah. et al. [NOU92a] ont montré que, quel que soit le rapport atomique  $\text{Cd}/(\text{Ca}+\text{Cd})$ , les produits préparés par voie humide (cf. II.1) présentent une structure apatitique. La substitution des ions calcium par des ions cadmium se traduit par une diminution des paramètres de maille  $a$  et  $c$  (tableau I-4). La contraction de la maille étant plus importante selon l'axe  $c$  que selon l'axe  $a$ , elle se déforme légèrement modifiant la position et l'intensité relative des pics de diffraction. La figure I-10 présente les diagrammes de diffraction des rayons X des hydroxyapatites limites : l'hydroxyapatite phosphocalcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et l'hydroxyapatite phosphocadmique  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

**Tableau I-4** : variation des paramètres cristallins en fonction du rapport atomique  $\text{Cd}/(\text{Ca}+\text{Cd})$  dans les hydroxyapatites calcocadmées  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Les informations structurales ont été obtenues à partir de poudres synthétisées par voie humide puis calcinée à  $600^\circ\text{C}$  sous  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 46.10^3 \text{ Pa}$  [NOU92a].

$\text{Cd}/(\text{Ca}+\text{Cd})$	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	Rapport $c/a$
0,0	9,422	6,881	0,730
0,1	9,413	6,862	0,729
0,2	9,402	6,839	0,727
0,3	9,392	6,813	0,725
0,4	9,384	6,792	0,724
0,5	9,377	6,768	0,722
0,6	9,368	6,743	0,720
0,8	9,352	6,700	0,716
1,0	9,334	6,647	0,712



**Figure I-10** : diffractogrammes caractéristiques des hydroxyapatites phosphocalcique (PDF n° 9-432) et phosphocadmique (PDF n° 1-70-1702)

### *1.1.3.1.b Déplacement des bandes d'absorption infrarouge*

Comme pour les diffractogrammes les spectres d'absorption infrarouge des solutions solides  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  sont caractéristiques d'une hydroxyapatite (cf. tableau I-1).

Le tableau I-5 indique qu'en fonction de la teneur en cadmium, il intervient un net déplacement de toutes les bandes de vibration attribuables aux ions hydroxyde et aux ions phosphate. Ainsi, plus la proportion de cadmium augmente plus la position des bandes est décalée vers les faibles nombre d'ondes.

**Tableau I-5** : attributions et positions des bandes infrarouge des hydroxyapatites calcocadmées  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  en fonction du rapport atomique  $\text{Cd}/(\text{Ca}+\text{Cd})$  [NOU92a; NOU90].

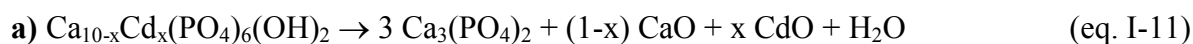
$\text{Cd}/(\text{Ca}+\text{Cd})$	$\nu_s$	$\nu_3$	$\nu_1$	$\nu_L$	$\nu_4$	$\nu_2$
0	3572	1092-1034	963	632	602-566	474
0,0005	3572	1090-1033	963	633	601-564	474
0,05	3571	1092-1034	963	746-633	602-564	474
0,1	3570	1092-1035	963	744-631	601-565	474
0,2	3561	1092-1038	959	745-624	601-564	474
0,3	3558	1091-1043	959	748-623	600-565	474
0,4	3551	1089-1030	958	743-623	600-563	476
0,5	3546	1085-1026	956	732	598-562	479
0,6	3543	1080-1024	954	726	597-562	474
0,8	3536	1060-1021	952	718	594-562	-
1,0	3536	1065-1018	950	715	592-562	-

### I.1.3.2 Stabilité thermique

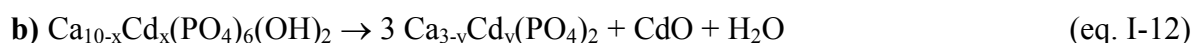
La température de décomposition des hydroxyapatites calcocadmées dépend de deux facteurs principaux : l'atmosphère de traitement et la teneur en cadmium.

L'influence de la pression de vapeur d'eau est un paramètre commun avec l'hydroxyapatite calcique et a été décrit au chapitre I.1.2.2 : une forte pression de vapeur d'eau permet de retarder la déshydratation et ainsi la décomposition de l'apatite.

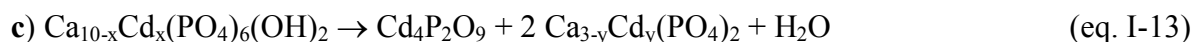
La teneur en cadmium est un facteur sensible, qui définit la température et les produits de décomposition de la solution solide. Nounah et al. [NOU93; NOU90] ont ainsi déterminé trois réactions de décomposition :



pour  $0 < x < 1$



pour  $1 \leq x \leq 4$  avec  $x = 1 + 3y$  soit  $0 \leq y \leq 1$



pour  $4 \leq x \leq 10$  avec  $x = 4 + 2y$  soit  $0 \leq y \leq 3$

Une étude complémentaire de Romdhane et al. [ROM82a; ROM82b] indique que les variétés allotropiques du phosphate trimétallique ( $\text{Ca}_{3-y}\text{Cd}_y(\text{PO}_4)_2$ ) sont fonction de la teneur en cadmium. La phase riche en calcium ( $y \leq 0,55$ ) est isomorphe du phosphate tricalcique  $\beta$ , la phase riche en cadmium ( $2,33 \leq y \leq 3$ ) est isomorphe du phosphate tricadmique  $\beta'$ , et la phase intermédiaire ( $0,55 \leq y \leq 2,33$ ) est isomorphe du phosphate tricalcique  $\alpha$ .

Le tableau I-6 présente les résultats expérimentaux de Nounah et al. [NOU92a; NOU93] sur le comportement thermique des hydroxyapatites calcocadmiées préparées par voie humide.

**Tableau I-6** : comportement thermique des hydroxyapatites calcocadmiées [NOU92a; NOU93]

Rapport atomique Cd/(Ca+Cd)	600°C		800°C		900°C	
	A	B	A	B	A	B
0	stable	stable	stable	stable	stable	stable
0,0005	stable	stable	stable	stable	stable	stable
0,05	stable	stable	stable	stable	Instable (a)	Instable (a)
0,1	stable	stable	stable	stable	Instable (a)	Instable (a)
0,2	stable	stable	stable	stable	Instable (a)	Instable (a)
0,3	stable	stable	stable	stable	Instable (a)	Instable (a)
0,4	stable	stable	Instable (b)	stable	Instable (b)	Instable (b)
0,5	stable	stable	Instable (c)	stable	Instable (c)	Instable (c)
0,6	stable	stable	Instable (c)	stable	Instable (c)	Instable (c)
0,8	stable	stable	Instable (c)	stable	Instable (c)	Instable (c)
1,0	Instable (c)*	stable	Instable (c)*	Instable (c)*	Instable (c)*	Instable (c)*

(a) :  $\beta$  TCP + CdO

(b) :  $\alpha$  TCP + CdO

(c) :  $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{O}_9$  +  $\alpha$  TCP

(c)\* :  $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{O}_9$  +  $\beta'$   $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$

A :  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 658 \text{ Pa} \sim 4,935 \text{ mm Hg}$

B :  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 46.10^3 \text{ Pa} \sim 345 \text{ mm Hg}$



## I.2 Aspects physico-chimiques des interactions entre phase aqueuse et phase solide

Une dispersion de particules solides dans une solution aqueuse constitue un système biphasé. Les deux phases en contact sont séparées par une interface où s'effectuent des échanges. Ces échanges mettent en jeu des réactions physiques ou chimiques, et peuvent être décrits par différents modèles.

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les différentes réactions chimiques pouvant s'opérer entre une suspension de particules solide et des cations métalliques en insistant plus particulièrement sur les interactions avec le cadmium. Une présentation des différentes modélisations de ces réactions est également proposée.

### I.2.1 Réactions chimiques pouvant affecter le cadmium en solution

Les propriétés les plus importantes intervenant dans les réactions d'échange sont essentiellement la valence, la configuration électronique, le rayon ionique du cation ainsi que l'aptitude à être ionisé du soluté.

#### I.2.1.1 Hydrolyse des métaux

En milieux aqueux, les cations métalliques existent sous une forme hydratée. L'attraction et l'organisation des molécules d'eau autour des ions sous l'effet des interactions dipolaires s'exercent sur plusieurs couches. Cependant, il convient de distinguer la « première sphère d'hydratation », comprenant les molécules d'eau au contact du cation, des couches suivantes plus éloignées [JOL94]. Par conséquent l'écriture  $\text{Me}^{2+}$  est une simplification pour l'ion hydraté ou complexe  $[\text{Me}(\text{OH}_2)_n]^{2+}$  [SIG99].

Dans le cas du cadmium, le nombre de coordination  $n$  vaut 6, on parle de complexe hexa-aquo  $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  de symétrie octaédrique [JOL94; MAR96]. Les cations solvatés sont associés aux molécules d'eau par l'atome d'oxygène. D'après Zachara et al. [ZAC91] le cadmium a une énergie d'hydratation assez faible et perd facilement sa première couche d'hydratation au profit d'une liaison forte de surface. Du point de vue de la chimie de coordination ceci peut être expliqué par le fait que le cadmium est considéré comme un cation « mou » qui a tendance à former des liaisons covalentes [MAR96].

Ces molécules de la sphère d'hydratation peuvent perdre des protons et laisser place à des oxy et hydroxycomplexes. La réaction exacte s'écrit donc pour un cation Me de valence 2 et de nombre de coordination n :



Réaction écrite plus simplement :



Quelques valeurs de  $\text{p}K_1$  de métaux sont présentées dans le tableau I- 7.

**Tableau I-7** : constante de première hydrolyse de quelques cations ( $\text{p}K_1$ )

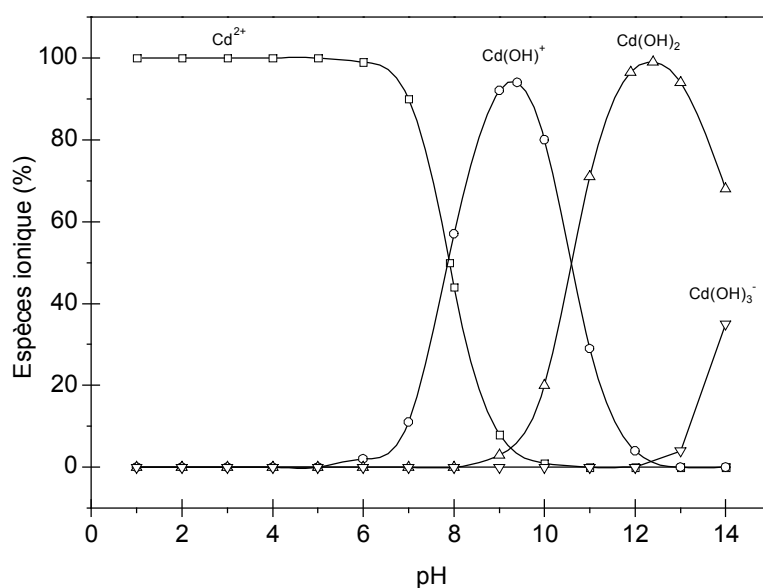
Cation	$\text{p}K_1$ associé
$\text{Hg}^{2+}$	2,4
$\text{Pb}^{2+}$	7,7
$\text{Cu}^{2+}$	7,7
$\text{Zn}^{2+}$	9,0
$\text{Ni}^{2+}$	9,7
$\text{Cd}^{2+}$	10,1

Ces réactions de déprotonation s'opèrent successivement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation. En écriture simplifiée, on a donc une série d'équilibres du type :



etc.

D'après ces réactions, il apparaît un lien entre le pH (car les réactions mettent en jeu des protons) et le degré d'hydrolyse des métaux. La figure I-11 présente les courbes de distribution de plusieurs espèces  $\text{Cd}^{2+}$  hydroxylées en fonction du pH ; cette courbe est issue des travaux de Smičiklas et al. [SMI00].



**Figure I-11** : courbe de distribution de plusieurs espèces  $\text{Cd}^{2+}$  hydroxylées en fonction du pH ; d'après les travaux Smičiklas et al. [SMI00]

### I.2.1.2 Complexation en solution

Les cations métalliques peuvent réagir avec des ligands présents dans la phase aqueuse pour former des complexes. Les ligands sont des atomes possédant une paire d'électrons libres. Ce sont généralement des éléments non métalliques, électronégatifs donateurs d'électrons (bases de Lewis) comme O, N, et S. Les principaux ligands inorganiques que l'on peut rencontrer en solution sont :  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ..., les ions bicarbonates et carbonates étant des ligands particulièrement importants pour la formation de complexes avec les métaux [FOU84].

Les réactions de complexation entre un métal divalent et un ligand sont de la forme :



Celles-ci sont décrites par la constante de formation  $K_{\text{MeL}}$ , elle-même définie par rapport aux activités des ions en solution :

$$K_{\text{MeL}} = \frac{(\text{MeL}^+)}{(\text{Me}^{2+})(\text{L}^-)} \quad (\text{eq. I-20})$$

Cette constante de formation, donnée dans la plupart des cas par la littérature [RIN67], est une mesure de la stabilité du complexe. Le taux de complexation dépend donc de la concentration en métal et en ligand.

Deux sortes de complexes sont distinguées :

- le complexe de sphère interne, si le ligand est en contact direct avec le métal ;
- le complexe de sphère externe, si une ou plusieurs molécules d'eau sont interposées entre le métal et le ligand.

La détermination de la spéciation (ensemble des formes chimiques d'une espèce) des métaux en phase soluble est particulièrement importante car les espèces complexées ainsi formées peuvent à leur tour réagir ou non avec les solides [DAV98]. Par exemple les hydroxy-complexes de métaux s'adsorbent plus fortement que les ions libres [LUC97] ; alors que les complexes formés avec les ions chlorures s'adsorbent moins que les ions libres [HAH73].

## I.2.2 Modèles d'immobilisation des cations par une surface

Deux types de modèles mécanistiques complémentaires permettent de décrire la fixation d'ions sur une surface chargée : le modèle de *complexation de surface* [ALL95b] et le modèle de la *double couche électrique*.

### I.2.2.1 Modèles de complexation de surfaces

D'après Alloway [ALL95b] les cations métalliques et les groupes fonctionnels de la surface solide peuvent interagir selon trois modes pour former :

- un complexe de surface de sphère interne : l'ion ou la molécule adsorbé est en contact direct avec les groupes fonctionnels de surfaces ;
- un complexe de surface de sphère externe : une ou plusieurs molécules d'eau s'interposent entre l'ion et les groupes fonctionnels ;
- une nuée d'ions diffus : l'ion hydraté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel de la surface chargée, mais neutralise une charge de signe opposé appartenant à la surface adsorbante.

Les complexes de sphère externe et la nuée d'ions diffus sont généralement liés par des forces électrostatiques. Ils sont moins stables que les complexes de sphère interne qui font intervenir des liaisons de type chimique (cf. chapitre I.2.3.) [ALL95a; ALL95b].

### I.2.2.2 Modèles de répartition des charges électriques à l'interface solide-liquide

Ces modèles plus anciens ne s'opposent pas directement au modèle précédent. Ils décrivent la distribution des ions à l'interface entre une surface chargée et une solution électrolytique. Le fondement de ces modèles réside dans le fait que la charge électrique de surface des particules doit être compensée, pour maintenir l'électroneutralité, par une charge opposée qui se forme en solution.

#### I.2.2.2.a Origine des charges électriques de surface

La charge électrique totale d'un minéral peut se décomposer en deux termes :

- la charge intrinsèque,
- la charge de surface variable.

Dans le premier cas la charge est conditionnée par la structure et plus particulièrement par les substitutions isomorphes dans le réseau cristallin. Cette charge est fixe et indépendante de la composition de la solution [SIG99]. Dans le deuxième cas, la charge créée par la protonation ou la déprotonation des sites fonctionnels (décrite au paragraphe I.1.2.3.b) est différenciée de celle causée par les réactions chimiques entre les groupes fonctionnels de surface et les ions présents dans la solution. Les ions adsorbés peuvent être des *ions déterminant le potentiel*, c'est-à-dire des ions constitutifs de la structure du solide, ou des *ions spécifiques*. Ces derniers possèdent une affinité pour la surface, de nature chimique et non électrostatique. Ils peuvent s'adsorber sur une surface non chargée ou de signe opposé. Ces ions ont donc la capacité de déplacer le PZC. Cette interaction dépend de la nature de l'ion adsorbé.

*Remarque* : les ions dits indifférents n'ont qu'une interaction électrostatique avec la surface ; ils n'ont aucune influence sur la charge et le point de charge nulle du solide.

#### I.2.2.2.b Description du modèle physico-chimique

Les charges électriques fixes et variables des solides engendrent des propriétés électrostatiques à l'interface solide-liquide. Ces charges sont compensées par un « nuage d'ions » en solution, nommé *double couche*, qui se développe à proximité de la surface chargée. Plusieurs modèles successifs ont été élaborés pour la décrire.

### **Le modèle de Gouy-Chapman**

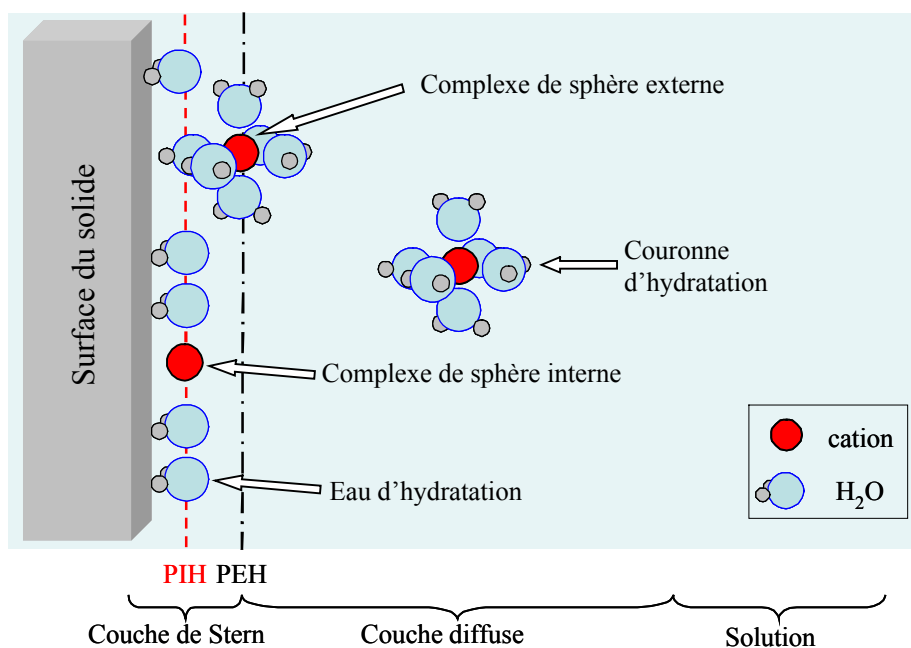
La théorie de la double couche électrique a été proposée initialement par Gouy et Chapman en 1910. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse possédant des propriétés différentes de celles de la solution et qui, au-delà d'une certaine distance (longueur de Debye), récupère les propriétés de la solution électrolytique (potentiel nul, concentrations en ions identiques à celles de la solution). Dans cette couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique, qui tendent à rétablir l'équilibre avec la solution. Dans ce modèle, les ions sont assimilés à des charges ponctuelles et la charge électrique se trouve uniformément répartie en surface du solide. Cette théorie ne tient pas compte du nombre limité de sites d'échange imposé par les données cristallographiques.

### **Le modèle de Stern**

Ce modèle a été introduit en 1924. L'interface solide-solution se décompose alors en deux parties. La première partie est une couche dite compacte (couche de Stern) d'épaisseur  $d$  matérialisant la distance minimum d'approche des ions, hydratés ou non. Cette couche est donc exempte d'ions. La deuxième partie de l'interface est constituée par la couche diffuse, dont les caractéristiques sont les mêmes que dans le modèle précédent. Le plan séparant la couche compacte de la couche diffuse est noté plan de Stern.

### **Le modèle triple couche**

Dans ce modèle, introduit en 1947, la couche de Stern est elle-même subdivisée en deux parties (figure I-12). La première est située entre la surface et le plan interne de Helmutz (PIH). C'est une couche où seuls les ions présentant une interaction forte avec la surface (ions spécifiquement adsorbés) peuvent se loger, en perdant partiellement ou totalement leur sphère d'hydratation (complexes de sphère interne (cf. I.2.3.1.b)). Le centre de ces ions est localisé au niveau du PIH. La deuxième partie est comprise entre le PIH et le plan externe de Helmutz (PEH), confondu avec le plan de Stern. Elle prend en compte, comme la couche de Stern, les ions hydratés retenus par les forces électrostatiques.



**Figure I-12** : Modèle triple couche. PIH et PEH désignant respectivement le plan interne et le plan externe de Helmotz.

#### I.2.2.2.c Le potentiel zéta

Soumises à un champ électrique, les particules chargées d'une suspension acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements différents d'ions. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, peut être relié à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan externe de Helmotz.

Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zéta ( $\xi$ ). Il est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques ou électroacoustiques.

### I.2.3 Mécanismes d'interaction entre un solide et un cation

Plusieurs phénomènes physico-chimiques interviennent au cours des transferts des « éléments traces » de la phase liquide vers la phase solide ou inversement : l'adsorption non spécifique, l'adsorption spécifique et la précipitation.

Ces processus physico-chimiques de rétention peuvent intervenir simultanément, avec une plus ou moins grande importance sur l'interaction totale entre les cations métalliques et la phase solide.

### I.2.3.1 Adsorption

De manière générale, l'adsorption se définit comme « un processus résultant en une accumulation nette d'une substance à l'interface entre deux phases contiguës, selon un arrangement en deux dimensions » [SPO89].

Deux grands modes d'interactions à l'interface solide-solution peuvent être dégagés : l'adsorption et la précipitation hétérogène. Cette dernière est un cas particulier de la précipitation et sera traitée au paragraphe I.2.3.2.

L'adsorption est un phénomène de surface correspondant à des interactions électrostatiques ou des réactions chimiques : acido-basiques, d'oxydoréduction ou de complexation, ou à leur combinaison. Les réactions acido-basiques sont des transferts de protons, et les oxydoréductions des transferts d'électrons. La complexation désigne le transfert de particules autres que le proton ou l'électron (cf. chapitre I.2.1.2).

Selon les liaisons chimiques mises en jeu deux types d'adsorptions peuvent être distingués : l'adsorption non spécifique et l'adsorption spécifique.

#### *I.2.3.1.a Adsorption non spécifique*

L'adsorption non spécifique, également appelée physisorption ou abusivement « échange ionique » [BLA00; DEL00], peut être dissociée en deux phénomènes : la complexation surfacique de sphère externe et l'adsorption physique non spécifique.

#### **Complexation surfacique de sphère externe**

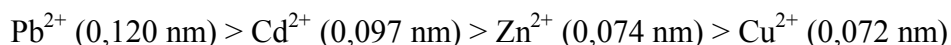
Cette complexation, également nommée adsorption physique spécifique, a lieu dans la couche externe de Helmutz (PEH). Les sites de surface du solide et les cations métalliques sont séparés par la sphère d'hydratation qui accompagne ces derniers. Les interactions de type Van der Waals (énergie de l'ordre de 1 à 50 kJ mol<sup>-1</sup>) prédominent.

Ce type d'adsorption est parfois appelé *adsorption spécifique de faible affinité* pour la distinguer de *l'adsorption spécifique de haute affinité* (adsorption chimique).

La surface est sélective vis-à-vis des cations qu'elle fixe par physisorption. L'affinité du cation pour les sites de surface est fonction de plusieurs facteurs : la charge, le rayon hydraté et la spéciation du cation, et surtout la nature des sites de surface du solide.



D'après la loi de Coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion et à charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé [ALL95b]. Plus le rayon non-hydraté d'un cation est faible, plus son rayon hydraté est fort car il attire les molécules d'eau plus puissamment. A valence égale ce sont donc les cations volumineux qui seront fixés préférentiellement en sphère externe. L'ordre de sélectivité des cations est le suivant :



### **Adsorption physique non spécifique**

L'adsorption physique non spécifique, correspond à la compensation de la charge de surface du solide par des ions hydratés (contre-ions) situés dans la couche diffuse. Ces derniers ne forment pas de complexes avec les groupes fonctionnels de surface et sont généralement désignés comme des *ions indifférents* (définition au paragraphe I.2.2.a). Cette interaction est conditionnée uniquement par la valence du cation métallique et la charge surfacique de la particule solide [FEV01]. Dans la couche diffuse, la distribution des contre-ions et des co-ions est déterminée à la fois par les interactions électrostatiques avec la surface, et par les mécanismes de diffusion liés à l'agitation thermique.

Dans les deux cas, les liaisons mises en jeu sont de types électrostatiques. Ces liaisons sont relativement faibles. De ce fait, les éléments sont facilement remobilisables lors de changements physico-chimiques du milieu.

L'augmentation de la force ionique, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en ions dans la solution, favorise l'adsorption non spécifique.

Ce mécanisme dépend du pH, qui :

- régule la valeur et la densité des charges de surface ;
- détermine l'activité des protons, qui, puisqu'ils réagissent avec les sites de surface, peuvent entrer en compétition avec les cations métalliques pour accéder aux sites de surface ;
- conditionne la spéciation des métaux en solution.

La résultante est que l'adsorption est maximale aux alentours des pH neutres et décroît fortement dans les zones extrêmes de pH ( $\text{pH} < 2$  ou  $\text{pH} > 10$ ) [FEV01].

#### *I.2.3.1.b Adsorption spécifique*

L'adsorption spécifique est assimilable à la formation d'un complexe de sphère interne, c'est à dire que le soluté et les sites de surface sont en contact direct (sans molécule d'eau interposée). Cette adsorption a lieu généralement dans la couche interne de Helmutz (PIH) (I.2.2.2.b). Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique entre les atomes

donneurs d'électrons de la surface (ligands de surface) et les solutés accepteurs d'électrons (ions spécifiques) ; on parle alors de chimisorption.

Les trois principaux types de liaisons chimiques entre atomes sont :

- ionique : un transfert d'électrons s'opère entre les atomes ; l'attraction électrostatique de ces ions de charges opposées assurent la liaison du composé.
- covalente : partage plus ou moins égal d'électrons.
- covalente de coordination : les électrons partagés proviennent d'un seul des atomes partenaires.

Compte tenu de la nature des liaisons mises en jeu, les complexes formés sont très stables, rendant les cations difficilement échangeables.

Ce type de réaction est donc largement conditionné par la structure électronique du cation métallique et celle des groupes fonctionnels de surface.

L'adsorption spécifique est fortement dépendante du pH et est reliée à l'hydrolyse des ions métalliques. Les métaux particulièrement capables de former des hydroxy-complexes sont plus spécifiquement adsorbés sur les surfaces déprotonées chargées négativement [DEL00]. La réaction d'adsorption, entraînant la formation de complexes de sphère interne, peut être décrite selon le processus suivant :

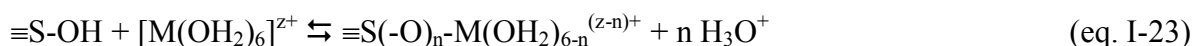


La valeur de la constante de première hydrolyse des cations  $\text{pK}_1$  (paragraphe I.2.1.1.), détermine donc l'efficacité de l'adsorption de métaux.

La proportion d'adsorption en sphère interne est d'autant plus grande que la valeur de  $\text{pK}_1$  (tableau I-7) est faible. Ainsi, le plomb se fixe plus favorablement en sphère interne que le cadmium. Pour un même  $\text{pK}_1$ , le cation le plus fortement adsorbé est celui dont le diamètre ionique est le plus grand [DEL00]. En effet, la complexation en sphère interne suppose la rupture de la sphère d'hydratation du métal et la formation d'une liaison chimique avec un groupement réactionnel de surface [MAR01].

De plus, après avoir été adsorbés spécifiquement à la surface du minéral, les métaux lourds peuvent diffuser et s'incorporer dans la structure du solide. Ces réactions présentent généralement des cinétiques lentes fonction de la constante de diffusion dans le solide mais également du pH [FEV01].

Selon Jolivet [JOL94], les cations aisément hydrolysables, tels que Zn(II), Cd(II), Pb(II)... peuvent s'adsorber contre les forces électrostatiques, à des valeurs de pH inférieures au PCN du solide. Le processus peut alors procéder par l'adsorption de complexes hydrolysés par la surface :



### I.2.3.1.c Echange ionique

L'échange ionique constitue un cas particulier de l'adsorption. Une réaction d'échange ionique est, selon la définition de Sposito [SPO89], le remplacement d'un ion adsorbé par un ion de la solution. Elle peut être schématisée par l'équilibre suivant :



avec  $(\text{M}^{2+})_r$  et  $(\text{Me}^{2+})_r$  les ions retenus à la surface du solide et  $(\text{M}^{2+})_s$  et  $(\text{Me}^{2+})_s$  les ions en solution.

L'échange ionique est un phénomène de surface qui est par nature stœchiométrique [HEL62b], isoionique ou hétéroionique [NEU53], et pouvant impliquer des réactions de physisorption mais également de chimisorption [SPO89].

Le terme « échange ionique » est très souvent utilisé pour définir un mécanisme de substitution [JEA94; MAN95; SUZ84; TAK90; TOU96]. Si l'on s'en tient aux définitions, cette association est incorrecte. En effet, même si les deux mécanismes peuvent être décrits par le même équilibre, les réactions ne sont pas localisées au même endroit. Un échange ionique implique un échange entre un ion en solution et un ion de surface, alors qu'une substitution décrit un échange entre un ion de surface et un atome situé sur son site cristallographique dans le solide.

### I.2.3.2 Précipitation homogène, hétérogène, et de surface

La précipitation est considérée comme le phénomène le plus important, après l'adsorption, parmi l'ensemble des processus de rétention des métaux lourds par les particules solides. Elle conduit à la formation d'une phase tridimensionnelle.

La précipitation, à l'inverse de la dissolution, correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide selon l'équilibre général :



Cet équilibre de précipitation est régi par une constante d'équilibre thermodynamique  $K_{SP}$ , appelée produit de solubilité. Dans le cas de la précipitation d'une espèce  $M_nL_m$  il s'exprime sous la forme :

$$K_{SP} = (Me^{m+})^n (L^{n-})^m \quad (\text{eq. I-26})$$

où  $(Me^{m+})$  et  $(L^{n-})$  représentent les activités des espèces dans la phase liquide et  $n$  et  $m$  leurs stœchiométries respectives.

Le produit de solubilité  $K_{SP}$  est la constante numérique qui décrit la condition d'équilibre d'une solution saturée par un soluté peu soluble. En d'autres termes  $K_{SP}$  est la valeur à saturation du produit des ions ou produit d'activité ionique  $K_{iP}$ . Pour définir l'état de la solution, on introduit le produit d'activité ionique  $\Omega$ , tel que  $\Omega = K_{iP} / K_{SP}$ . Lorsque  $\Omega > 1$  la solution est dite sursaturée par rapport au sel solide. Dans ces conditions, le sel précipite jusqu'à ce que le maximum de solubilité dicté par le  $K_{SP}$  soit rétabli. Inversement, une solution sous-saturée en sel solide ( $\Omega < 1$ ) va provoquer la dissolution de celui-ci.

Le précipité formé s'édifie en deux phases : la nucléation (formation du noyau de cristallisation stable) et la croissance du cristal. On distingue alors la nucléation homogène, qui correspond à la formation du noyau en solution, et la nucléation hétérogène où le noyau germe sur la surface des particules minérales [STU92].

Werner Stumm [STU92] propose deux modèles de germination d'une nouvelle phase solide à la surface d'un minéral : le modèle de « nucléation hétérogène » et le modèle de « précipitation de surface ».

Dans le modèle de **nucléation hétérogène**, la formation du noyau est catalysée\* par des surfaces étrangères.

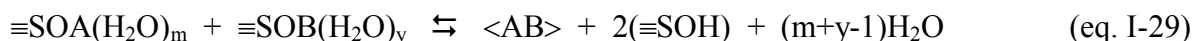
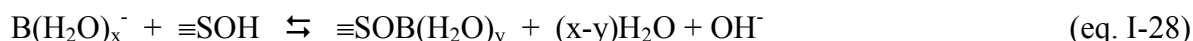
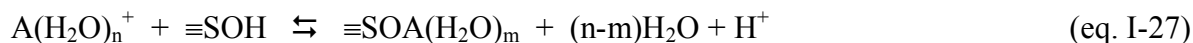
Le processus global de nucléation est composé de la série de mécanismes élémentaires suivante :

- adsorption : adsorption des ions constituant le cristal sur les sites de surface du substrat.
- nucléation de surface : diffusion des ions adsorbés à la surface du substrat ; déshydratation partielle ; formation de noyau bidimensionnel ; grossissement d'un noyau tridimensionnel.
- grossissement du cristal

---

\*baisse de l'énergie d'activation de la réaction de formation de la nouvelle phase. L'énergie interfaciale entre les deux solides est inférieure à l'énergie interfaciale entre le solide et la solution

Exemple : nucléation hétérogène d'un cristal <AB> sur une surface étrangère



où  $\equiv SOH$  est un site de surface avec un groupe fonctionnel OH. La liaison de surface est accompagnée d'une déshydratation partielle de surface des ions A et B.

Dans ce cas, l'interface minéral-soluté est fixe et il n'y a aucun échange d'ions avec le minéral qui catalyse la nucléation. En conséquence, pour le processus de nucléation hétérogène comme pour celui de nucléation homogène, une sursaturation critique doit être dépassée, avant que se forme le noyau de cristallisation stable. Toutefois, la nucléation homogène n'a lieu que pour de fortes sursaturations [SIG99].

Dans le modèle de **précipitation de surface**, le précipité s'édifie à partir des cations adsorbés à la surface du minéral et des ions constituant ce minéral.

Dans un premier temps, les cations s'adsorbent spécifiquement sur les sites de surface du substrat (cf. I.2.3.1.b), puis, la colonisation graduelle de ces sites par les éléments traces provoque la précipitation de surface ; Alloway [ALL95b] parle également de coprécipitation, qu'il définit comme la précipitation simultanée d'un agent chimique conjointement avec d'autres éléments.

Les cations de métaux lourds qui étaient à l'interface solide-liquide, et qui étaient considérés comme des espèces de surface, ne sont plus en contact avec la solution. L'incorporation des métaux lourds dans la structure correspond à une substitution isomorphique et ainsi à la formation d'une solution solide. La composition de la phase de surface peut varier de façon continue de la phase pure du substrat jusqu'à celle nouvellement précipitée. Il y a donc un continuum entre la complexation de surface et la précipitation de surface.

Pour une faible concentration en cations adsorbés, l'adsorption est le mécanisme prédominant. Lorsque la concentration en cations adsorbés augmente, la concentration de complexe de surface et la fraction molaire de précipité de surface augmentent jusqu'à ce que les sites de surface soient saturés. La précipitation de surface devient alors le mécanisme de fixation prépondérant. La contribution de la précipitation de surface à l'ensemble des modes de fixation augmente quand le rapport (particules adsorbées / sites d'adsorption) augmente.

Contrairement au cas précédent, l'interface minéral-soluté n'est plus fixe ; c'est une zone d'échange pour les ions de la nouvelle phase et ceux du minéral. Ceci permet la précipitation de surface à partir de solutions sous-saturées.

### I.3 Interactions entre une hydroxyapatite et des cations divalents

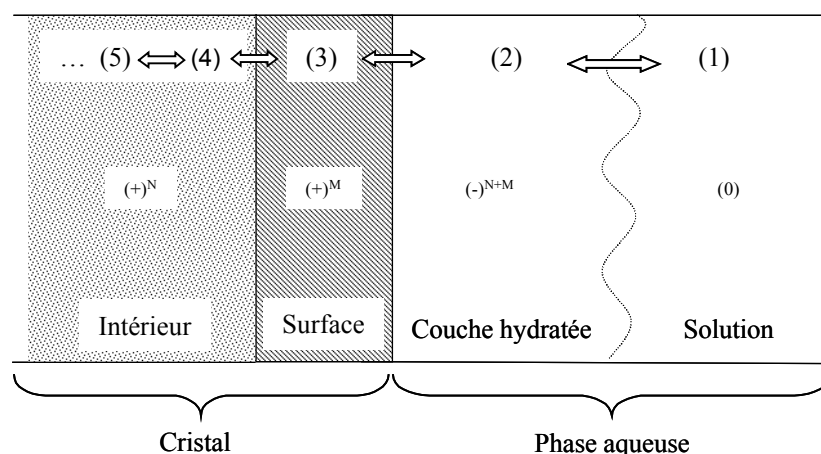
Les propriétés d'échange de l'hydroxyapatite sont depuis plusieurs années le moteur de nombreuses recherches à applications médicales, ou environnementales. Les résultats les plus intéressants ont été obtenus sur le calcium, le plomb et le cadmium. L'étude bibliographique des échanges Cation-Hydroxyapatite présentée dans cette partie se limitera donc à ces trois cations.

#### I.3.1 Calcium

Nous devons aux chercheurs W. F. Neuman et M. W. Neuman un grand nombre de découvertes sur les propriétés chimiques et physiologiques de l'os. Ils ont notamment décrits celles-ci comme étant dues à la chimie de surface des cristaux minéraux qui le composent. L'évaluation des propriétés de surface de l'os minéral naturel [NEU58], et de l'hydroxyapatite [AVN68; KUK73], est principalement issue des études d'échanges isotopiques réalisées entre 1950 et 1980. Ces expériences consistent à suivre la nature des échanges entre une solution de traceurs radioactifs, en l'occurrence  $^{45}\text{Ca}$  et  $^{32}\text{P}$ , et les particules minérales.

D'un point de vue scientifique ces études sont fort comparables aux nôtres, d'autant plus que le calcium et le cadmium ont des propriétés physico-chimiques relativement proches. Or, la littérature traitant du piégeage du cadmium par l'hydroxyapatite ne fait jamais état de ces recherches, malgré des références nombreuses et des hypothèses émises très intéressantes.

Neuman et al. [NEU51; NEU53; NEU58] ont été les premiers à interpréter leurs résultats comme étant dus à trois réactions d'échanges contrôlées par la diffusion dans un système à quatre compartiments. Ce système a été schématisé par Weikel et al. en 1954 [WEI54] comme suit :



**Figure I-13** : représentation schématique de Weikel et al [WEI54] de l'interface cristal - solution.

où un ion échangeable peut occuper un certain nombre de positions bien distinctes entre (1) la solution, (2) la couche dite « hydratée », (3) la surface du cristal et (4...) les sites cristallographiques dans le solide.

Les trois réactions d'échange ont été définies comme ayant des vitesses suffisamment différentes pour être consécutives [NEU58]. Les deux premières réactions sont relativement rapides, ne semblent pas dépendre de la température et sont réversibles [AVN68; NEU51]. Elles ont été unanimement attribuées à un échange ionique [AVN68; BAD03a; EDG65; KUK73; MIS79; NEU58; PAK67a; SHI83; WEI54]. L'autre processus de fixation est relativement lent, sensible à la température, irréversible et semble impliquer le volume du cristal [NEU51].

La réaction la plus rapide, quelques secondes selon Y. Avnimelech [AVN68], a été décrite par une réaction d'échange d'isotope entre la solution (1) et la « couche hydratée » (2). Cette dernière diffère du solide de par sa composition et sa structure [AVN68]. Elle a été définie par Kukura et al. [KUK73] comme une zone englobant le PEH et la couche diffuse (cf. I.2.2.2.b). La quantité de Ca susceptible d'y être accumulée est de 1,1 à 22,7  $\mu\text{mol m}^{-2}$  pour Y. Avnimelech [AVN68; AVN72], 6,9  $\mu\text{mol m}^{-2}$  pour Shimabayashi et al. [SHI83] et 1,5 à 13,4  $\mu\text{mol m}^{-2}$  pour Gramain et al. [GRA00]. Les deux premières valeurs ont été obtenues lors d'études sur l'échange entre  $^{45}\text{Ca}$  et une suspension d'hydroxyapatite. La dernière résulte d'une étude sur la solubilité de l'hydroxyapatite. Il semble y avoir un lien entre ces deux études, puisque le processus d'adsorption qui limite la dissolution de l'apatite est également à l'origine du piégeage d'une partie des isotopes  $^{45}\text{Ca}$ .

La réaction intermédiaire est considérée comme un échange de l'isotope entre la couche hydratée (2) et les sites spécifiques à la surface du cristal (3).

Selon Pak et al. [PAK67a] l'échange de calcium entre les compartiments a lieu sans changement net de leur taille, et un échange un pour un a lieu entre chacun d'eux.

Deux hypothèses ont été envisagées pour décrire la réaction lente de fixation des isotopes  $^{45}\text{Ca}$ .

La première, proposée par Weikel et al [WEI54] et reprise par de nombreux auteurs [BAD99; BAD03a; HEL62b; PAK67a], correspond à la diffusion de l'isotope  $^{45}\text{Ca}$  dans la structure cristalline.

Neuman et al. [NEU58] après avoir montrés que les cristaux de l'os ont la faculté de recristalliser de façon rapide et spontanée en milieux aqueux, ont suggéré qu'un processus de recristallisation était plus adapté qu'une simple diffusion. La recristallisation correspond au mécanisme de mûrissement d'Ostwald, c'est-à-dire au grossissement des plus gros grains aux dépens des plus petits. David Edgington [EDG65] reprenant les données cinétiques de Weikel et al [WEI54] a conclu que les valeurs associées à la réaction lente sont incompatibles avec les lois de diffusion intracristalline et préconise plutôt une incorporation de  $^{45}\text{Ca}$  dans la structure par recristallisation. Les mêmes conclusions ont été données par D. Misra [MIS79] lors de sa réinterprétation des données de Y. Avnimelech [AVN68].

Au final deux points se dégagent de ces publications :

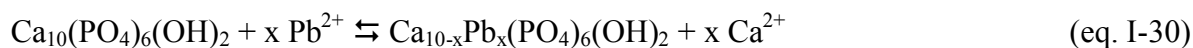
- à température ambiante la diffusion du calcium dans une hydroxyapatite bien cristallisée semble infiniment lente [EDG65] ;
- la recristallisation est un processus connu pour les solides fraîchement précipités [KOL39; KOL36], et plus particulièrement chez l'os [NEU58; ONU98].

Aux vues de ces conclusions, la recristallisation devrait être le mécanisme d'incorporation des isotopes  $^{45}\text{Ca}$  dans la structure apatitique. Cependant, l'analyse de l'état des recherches faites par Kukura et al. en 1973 [KUK73] est encore d'actualité, et aucune des études sur le sujet, même les plus récentes [BAD03a], ne permet de confirmer cette hypothèse.

### I.3.2 Plomb

En raison de la très bonne stabilité des phosphates de plomb dans des conditions environnementales classiques, Nriagu et al. [NRI72; NRI73; NRI76] ont suggéré l'utilisation des phosphates pour contrôler *in situ* les concentrations en plomb.

Suzuki et al. [SUZ80; SUZ82; SUZ84] ont montré que l'hydroxyapatite a la capacité d'immobiliser le plomb en solution aqueuse. Sur la base de données macroscopiques, le mécanisme de fixation a été décrit comme l'adsorption du plomb sur la surface de l'hydroxyapatite, suivi par une substitution cationique avec le Ca [SUZ84; TAK90]. Selon eux, ce phénomène prend place à la surface des particules et peut être représenté par l'équilibre suivant :





Par opposition à ces résultats, plusieurs auteurs [LOW98; MA93; VAL98; XU94a] ont défini l'interaction entre l'hydroxyapatite et le plomb comme un processus de dissolution/précipitation pouvant être décrit par les réactions totales suivantes :



L'importante différence de solubilité entre les phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{SP}}=6,62 \cdot 10^{-126}$  [ELL94]) et  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{SP}}=3,98 \cdot 10^{-153}$  [NRI73]) sert de force motrice à la dissolution de l'hydroxyapatite. Les phosphates libérés se combinent alors instantanément avec les cations  $\text{Pb}^{2+}$  pour former une hydroxypyromorphite moins soluble. Selon Ma et al. [MA93], il est évident que l'élimination du plomb n'est pas en relation avec la surface spécifique initiale de l'hydroxyapatite, et ne dépend que de la quantité de phosphate dissous en solution. A l'inverse, Valsami-Jones et al. [VAL98] pensent que l'hydroxyapatite précipite de façon hétérogène à la surface de l'hydroxyapatite. Lower et al. [LOW98] sont moins catégoriques et proposent une évolution du mécanisme de précipitation en fonction de l'état de saturation ( $\Omega$ ) du système par rapport à l'hydroxypyromorphite.

$$\Omega = \left( \frac{(\text{Pb}^{2+})^{10} (\text{PO}_4^{3-})^6 (\text{OH}^-)^2}{K_{\text{SP}}} \right) \quad (\text{eq. I-33})$$

où les parenthèses représentent l'activité des espèces en solution.

Pour un fort degré de saturation, une précipitation homogène de nombreux petits noyaux mal cristallisés est favorisée. Pour une saturation intermédiaire, un petit nombre de grains va se former en solution puis grossir. Et à faible saturation, le mécanisme peut être envisagé soit comme une précipitation hétérogène, soit comme le grossissement d'une hydroxyapatite substituée au plomb à la surface de l'hydroxyapatite. Ce dernier semble équivalent au phénomène de mûrissement d'Ostwald, déjà proposé par Steefel et Van Cappelen [STE90] pour expliquer le grossissement d'aiguilles d'hydroxypyromorphite maintenues à maturation en solution aqueuse.

L'association de plusieurs mécanismes a également été proposée.

Ainsi, Jeanjean et al. [JEA95] ont associé la présence de phosphate de plomb et d'hydroxypyromorphite à celui d'un mécanisme de dissolution/précipitation, semblable à celui de Xu et al. [XU94a], et celle d'hydroxyapatite légèrement substituée à la diffusion du plomb dans la maille apatitique.

Sur la base de résultats macroscopiques et de modèles cinétiques, Bailliez et al. [BAI03; BAI04] ont quant à eux décrit le processus de fixation comme la succession de deux mécanismes. Le premier très rapide, n'excédant pas dix minutes, correspondrait à l'adsorption du plomb par complexation de surface sur les sites  $\equiv\text{POH}$  de l'hydroxyapatite, selon la réaction :  $\equiv\text{POH} + \text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons \equiv\text{POPb}^+ + \text{H}^+$ .

A partir d'une certaine quantité de plomb en solution un processus de dissolution de l'hydroxyapatite/précipitation d'une solution solide homogène  $\text{Ca}_{10-x}\text{Pb}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est envisagé ; x étant la quantité totale de plomb fixé exprimé en mole par mole d'hydroxyapatite et compris entre 0 et 10.

Cette formulation est toutefois contradictoire avec leurs hypothèses puisqu'une partie du plomb fixé n'est pas dans la structure apatitique mais adsorbée.

### I.3.3 Cadmium

L'étude des interactions entre les cations  $\text{Cd}^{2+}$  et l'hydroxyapatite a débuté avec Suzuki et al. [SUZ80] au début des années 1980. Selon eux, le cadmium est, à l'image du plomb, fortement déplacé par l'hydroxyapatite en solution aqueuse.

Contrairement aux études réalisées sur le plomb ou le calcium, la littérature est profondément en désaccord sur la nature des interactions entre les cations  $\text{Cd}^{2+}$  et l'hydroxyapatite. Les hypothèses proposées sont pourtant nombreuses mais ne permettent de dégager aucun mécanisme de fixation satisfaisant.

Ainsi, l'adsorption spécifique, l'adsorption non spécifique, les mécanismes de substitution/diffusion, de dissolution/précipitation ou de recristallisation ont été suggérés. Le terme d'« échange ionique » est également beaucoup employé. Malheureusement sa signification est fonction de l'auteur de l'article, et peut représenter :

- un mécanisme de substitution/diffusion,
- une adsorption non spécifique,
- plus rarement un véritable échange ionique, c'est-à-dire la libération en solution d'un  $\text{Ca}^{2+}$  pour l'adsorption d'un  $\text{Cd}^{2+}$ .

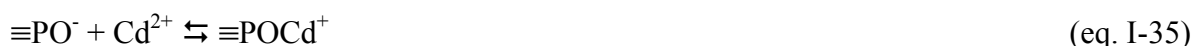
Le tableau I-8 présente les mécanismes supposés intervenir dans le piégeage du cadmium par l'hydroxyapatite pour une liste non exhaustive d'auteurs.

Le mécanisme de dissolution/précipitation supporté par Valsami-Jones et al. [VAL98], et le processus de recristallisation défendu par Middelburg et al. [MID91], sont inspirés respectivement des travaux sur le plomb et le calcium décrits précédemment. Dans les deux cas le solide supposé se former est une hydroxyapatite calcocadmienne  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

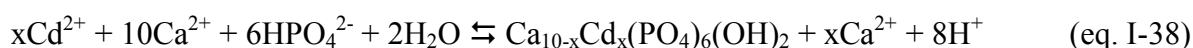
Parmi les nombreuses publications sur le sujet, deux noms sont incontournables : Y. Xu et J. Jeanjean.

Yuping Xu et Franklin W. Schwartz [XU94b] sont les seuls à avoir suivi la cinétique d'échange de l'ensemble des espèces en solution (Ca, Cd, P et pH). Ils sont également les seuls à avoir réalisé leurs expériences avec une suspension d'hydroxyapatite préalablement mise à l'équilibre de dissolution-précipitation (l'importance de cette étape est présentée au chapitre IV).

Ils ont proposé l'adsorption, et plus particulièrement la complexation de surface de sphère interne, comme principal mécanisme de fixation de  $\text{Cd}^{2+}$  sur l'hydroxyapatite. Sur la base des travaux de Wu et al. [WU91], ils ont proposé les réactions suivantes :



Ils ont également suggéré lors des premières minutes de fixation une concurrence entre ces réactions d'adsorption et une précipitation d'hydroxyapatite calcocadmée. La « coprécipitation » de  $\text{Cd}^{2+}$  avec  $\text{Ca}^{2+}$  peut alors être représentée par les réactions suivantes :



Pour J. Jeanjean et ses collaborateurs, il est évident que le mécanisme de fixation n'est ni un phénomène de précipitation, ni de complexation de surface, mais une substitution du calcium au niveau des sites cristallographiques de l'hydroxyapatite. Toulhoat et al. [TOU96] ont décrit ce processus en deux étapes : une première étape d'adsorption chimique ou électrostatique, suivi par la diffusion du Cd le long de l'axe c de la maille apatitique, au niveau des tunnels de type II (cf. figure I-1). Les cations  $\text{Ca}_{\text{II}}$ , distribués en périphérie de ce tunnel, sont alors substitués par les Cd qui diffusent.

V. Badillo-Almaraz a décrit un mécanisme relativement semblable dans son mémoire de thèse [BAD99]. Elle a cependant préféré à ce modèle une simple adsorption du Cd à la surface des cristallites dans un article réalisé en collaboration avec N. Toulhoat [BAD03b].

**Tableau I-8** : mécanismes proposés par la littérature pour définir le piégeage des cations  $\text{Cd}^{2+}$  par une hydroxyapatite en solution aqueuse.

Référence	Adsorption	Echange Ionique	Substitution / Diffusion	Dissolution / Précipitation	Recristallisation
[CHR88]	×				
[BAD99]	×		×		
[BAD03b]	×				
[ROC02]	×	×			
[MID91]	×	×			×
[XU94b]	×			×	
[VAL98]				×	
[TAK90]			×		
[SUZ80]			×		
[GOM04]	×		×		
[MAN95]	×		×	×	
[JEA94]			×		
[JEA96a]			×		
[JEA96b]			×		
[TOU96]	×		×		
[FED99]			×		
[MAN98]			×		
[McG00]			×		

## I.4 Conclusion

L'étude bibliographique concernant l'hydroxyapatite montre qu'il existe une bonne connaissance de la structure cristallographique, des propriétés de substitutions et des propriétés thermiques de ce minéral. En revanche, les connaissances relatives à sa capacité de rétention sont peu nombreuses. D'une manière plus générale, le comportement de l'hydroxyapatite en solution reste flou. L'exemple le plus frappant est sans aucun doute la quasi absence d'étude sur la nature des groupes fonctionnels de surfaces de ce minéral.

Les études menées jusqu'à présent sur le piégeage du cadmium, fournissent énormément d'hypothèses, et à l'exception de Xu et al. [XU94b], très peu d'entre elles prennent en compte les propriétés particulières de l'hydroxyapatite.

En fait, les difficultés rencontrées par les auteurs pour déterminer le mécanisme de fixation du Cd par l'hydroxyapatite sont certainement liées à leur manque de connaissance du système hydroxyapatite/solution. Ainsi, la réactivité de surface des minéraux apatitiques est très souvent confondue avec celle des sites cristallographiques. La solubilité relativement importante des poudres d'hydroxyapatite utilisées pour ces études, est systématiquement négligée. La nature de l'électrolyte est parfois inadaptée et peut présenter des interactions forte avec la surface du minéral. Enfin, la plupart des auteurs utilisent des poudres commerciales parfaitement inadaptées à une étude précise des interactions chimiques.

La détermination du mécanisme de piégeage des cations  $\text{Cd}^{2+}$  par une hydroxyapatite phosphocalcique passe ainsi nécessairement par la maîtrise de chacun des composants du système, et plus particulièrement de la poudre d'hydroxyapatite. La synthèse et la caractérisation fine de celle-ci constituent donc une étape essentielle de cette étude.



## **CHAPITRE II**

# **SYNTHESE ET CARACTERISATION DE LA POUDRE D'HYDROXYAPATITE**





## Chapitre II Synthèse et caractérisation de la poudre d'hydroxyapatite

L'appréhension des mécanismes d'échanges entre une solution de cadmium et des particules d'hydroxyapatite, nécessite de maîtriser parfaitement la composition de la solution mais également celle de l'hydroxyapatite. Les poudres d'hydroxyapatites commerciales (Bio-Rad, Aldich Chemical Company Inc., Merck, Baker, Euro-Crystals et Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), utilisées par la majorité des auteurs, de composition approchée, sont riches en impuretés et sont généralement déficientes en calcium [BAD03b; FED99; JEA94; MA94; MAN95; McG00; MID91; TAK90; XU94b]. C'est en partant de ce constat qu'il est apparu indispensable de synthétiser les poudres d'hydroxyapatite nécessaires à cette étude.

Ce chapitre propose, dans une première partie, la description du procédé de synthèse des poudres d'hydroxyapatite.

Après un rappel sur la stabilité thermique des poudres présentant un rapport Ca/P légèrement inférieur et légèrement supérieur à 1,667, la seconde partie présentera les différentes techniques permettant un contrôle qualitatif et quantitatif des poudres.

Enfin, la caractérisation fine du lot d'hydroxyapatite et les méthodes mises en œuvres sont regroupées dans la troisième partie.

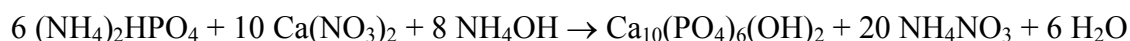
### II.1 Synthèse des poudres

De nombreuses méthodes de préparation des apatites sont proposées dans la littérature [JAR76; RAY01a; TAK95; TOR96; WEN97]. Toutefois, les différentes synthèses peuvent être classées en deux grandes catégories : la voie sèche et la voie humide. La voie sèche fait intervenir des réactions en phase solide [YOU82] et la voie humide des réactions de précipitation en phase aqueuse [TRO72].

La méthode par précipitation est la seule ne faisant pas intervenir de hautes températures. Elle permet par conséquent d'obtenir des apatites peu cristallisées présentant des surfaces spécifiques élevées. Cette méthode s'avère donc être la plus adaptée à notre étude, car elle fournit des poudres modulables du point de vue de leur réactivité.

### II.1.1 Mode opératoire

Les apatites phosphocalciques ont été préparées par précipitation en solution aqueuse, selon la réaction suivante :



(eq. II-1)

La maîtrise de la composition dépend de nombreux paramètres, qui seront décrits au paragraphe II.1.2. Afin de contrôler au mieux ces facteurs et d'assurer la reproductibilité des manipulations, un dispositif de synthèse, schématisé sur la figure II-1, est utilisé.

Une solution de nitrate de calcium  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (99% Aldrich, France) est introduite au sein d'un réacteur. Maintenu sous agitation (Heidolph, Allemagne), cette solution est chauffée à la température choisie à l'aide d'un chauffe ballon relié à une sonde de température (Horst, Allemagne). Afin d'éviter la carbonatation de l'hydroxyapatite par le gaz carbonique atmosphérique, le réacteur est balayé par un flux d'argon. Une colonne à reflux est également utilisée pour limiter les pertes de liquide par évaporation. Le pH du milieu réactionnel est ajusté puis maintenu à sa valeur de consigne par le biais d'une pompe doseuse régulatrice (BL 7916 Hanna Instruments) connectée à une électrode de pH. L'ajustement du pH est obtenu par ajout d'une solution d'hydroxyde d'ammonium  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Dès lors, la solution aqueuse d'hydrogénophosphate de diammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , chauffée à  $50^\circ\text{C}$ , est ajoutée à débit régulé à celle de calcium à l'aide d'une pompe péristaltique (Minipuls 3 Gibson). La solution  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , ainsi que le réacteur, sont maintenus sous agitation mécanique constante durant toute la durée de la synthèse.

L'ajout terminé, le précipité en suspension est laissé à maturer au contact de la solution mère en maintenant le chauffage, l'agitation et le flux d'argon. A l'issue de la maturation, le précipité est filtré (filtre Whatman 541, 20-25  $\mu\text{m}$ ), lavé à l'eau distillée (250 mL pour 40 g de poudre sèche) puis séché dans une étuve à l'air pendant 24 heures à  $90^\circ\text{C}$ .

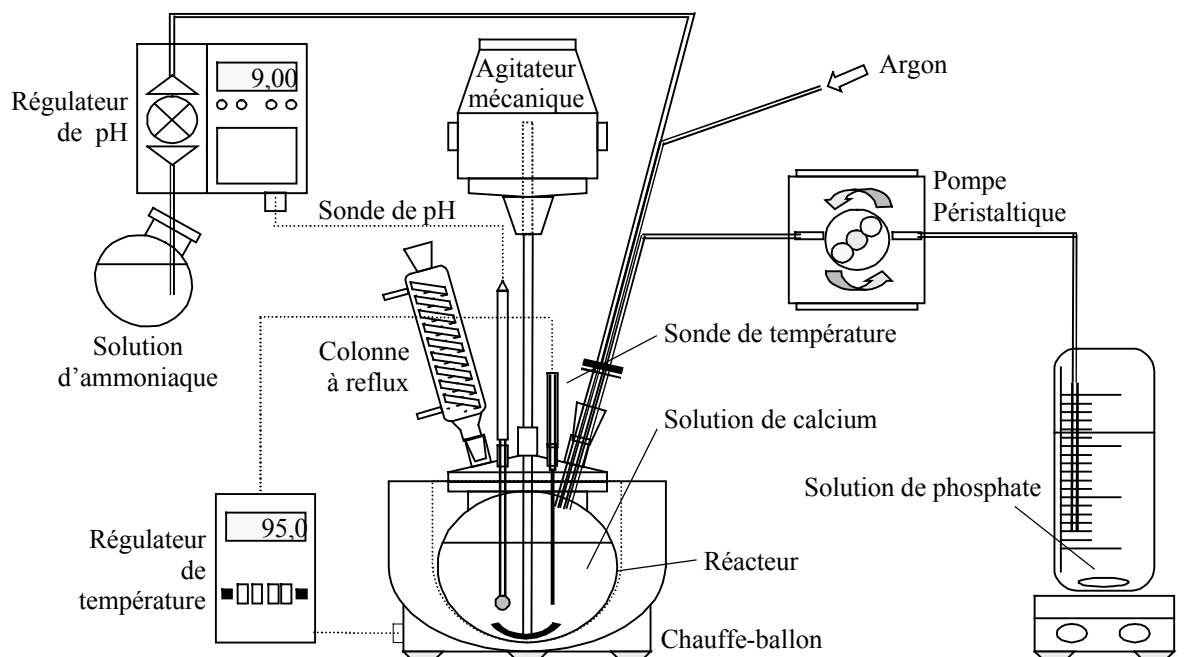


Figure II-1 : Schéma du montage de synthèse par précipitation en voie aqueuse

### II.1.2 Paramètres de synthèses

Quelle que soit la stoechiométrie recherchée, la maîtrise de la composition est une difficulté importante. De nombreux paramètres doivent impérativement être contrôlés durant la synthèse :

- le rapport Ca/P en réactifs, c'est-à-dire les quantités initiales de nitrate de calcium et de phosphate diammonium mélangées,
- la température de la suspension,
- le pH de consigne,
- la vitesse d'addition des réactifs,
- l'atmosphère du réacteur,
- le temps de maturation.

L'étude de l'influence des paramètres de synthèses sur la valeur du rapport Ca/P du précipité obtenu ( $(Ca/P)_{final}$ ) a été réalisée au laboratoire lors d'un précédent travail [RAY99; RAY01a]. Les conditions expérimentales de synthèse choisies, présentées dans le tableau II-1, sont tirées de ce travail.

**Tableau II-1** : Paramètres de synthèses

Solution de calcium	0,4 mole de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 4 $\text{H}_2\text{O}$ dans 750 mL d'eau distillée
Solution de phosphate	0,24 mole de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ dans 250 mL d'eau distillée
pH	9
Température	95°C
Débit d'ajout de la solution de phosphate	10 mL $\text{mn}^{-1}$
Temps de maturation	30 mn
Débit d'argon	25 L $\text{h}^{-1}$

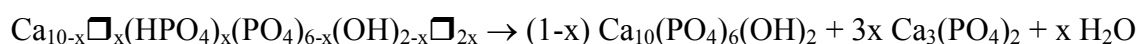
## II.2 Contrôle des poudres et préparation du lot d'hydroxyapatite

L'étude des échanges entre l'hydroxyapatite et la solution de cadmium nécessite un nombre important d'expériences. Pour faciliter la comparaison des résultats, et ainsi leurs interprétations, les expériences doivent être réalisées avec la même poudre. L'objectif est donc de préparer à l'aide de plusieurs synthèses un lot important de poudre d'hydroxyapatite. Malheureusement, la principale difficulté de la méthode de synthèse par précipitation est d'obtenir des poudres de composition bien définie, et ce, de façon reproductible. Pour ne conserver que des hydroxyapatites relativement pures, il s'avère indispensable de maîtriser le contrôle de la composition chimique des poudres.

### II.2.1 Stabilité thermique des poudres de $1,5 < (\text{Ca/P})_{\text{final}} < 2$

Une précédente étude réalisée au laboratoire [RAY99; RAY01b; RAY01a], a confirmé que la valeur du rapport  $(\text{Ca/P})_{\text{final}}$  conditionne la stabilité thermique du précipité obtenu [HEU77]. La nature des phases observées après traitement thermique dépend également de la composition chimique du précipité.

Les poudres de rapport  $(\text{Ca/P})_{\text{final}}$  strictement compris entre 3/2 et 10/6 ont une structure d'apatite lacunaire déficitaire en calcium  $\text{Ca}_{10-x}\square_x(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}\square_{2x}$  ( $\square$  étant un site lacunaire) avec  $0 < x < 1$ . Ces phosphates de calcium conservent la structure apatitique jusqu'à 700-900°C. Au-delà de cette température, l'apatite évolue vers un système biphasé composé d'hydroxyapatite et de phosphate tricalcique  $\beta$  (TCP  $\beta$ ) selon la réaction :



(eq. II-2)

Pour un rapport  $(Ca/P)_{\text{final}}$  égal à 10/6 une hydroxyapatite stœchiométrique  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$  est formée. Cette hydroxyapatite est thermiquement stable jusqu'à 1400°C sous air, comme décrit au chapitre I.1.2.2.

Enfin, pour rapport  $(Ca/P)_{\text{final}}$  supérieur à 10/6, et en l'absence d'ions carbonates substitués sur le site phosphate, la poudre est composée d'un mélange biphasé d'hydroxyapatite stœchiométrique et d'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$ . Lors du traitement thermique l'hydroxyapatite stœchiométrique reste stable, alors que l'hydroxyde de calcium se transforme en chaux (CaO).

## II.2.2 Détermination de la composition chimique des poudres

La stœchiométrie des poudres, c'est-à-dire leur rapport  $(Ca/P)_{\text{final}}$ , peut être évaluée de façon relativement simple par le biais de leur stabilité thermique. En effet, comme il a été rappelé au paragraphe (II.2.1), lors d'un traitement thermique supérieur à 800°C de nouvelles phases peuvent apparaître fonction du rapport  $(Ca/P)_{\text{final}}$ . Le protocole expérimental de détermination de la composition chimique de l'apatite est constitué de deux étapes successives : une analyse qualitative suivie par une analyse quantitative des phases en présence.

### II.2.2.1 Analyse qualitative

La protocole de détermination du rapport atomique  $(Ca/P)_{\text{final}}$  débute par la calcination de la poudres à 1000°C pendant 15 heures. Les transformations imputables à une non stœchiométrie de la poudre sont alors considérées comme totalement achevées d'un point de vue cinétique.

L'analyse qualitative des phases est réalisée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation  $CuK\alpha$  (40 kV, 30 mA) sur un diffractomètre 9/29 Siemens D5000 dans le domaine angulaire 23°-39° (en 2 $\theta$ ) à température ambiante. Le pas est fixé à 0,03° avec un temps de comptage de 5 s. Les phases sont identifiées par comparaison avec les références ICDD-PDF (International Center for Diffraction Data – Powder Diffraction Files). Les numéros des fiches utilisées sont donnés dans le tableau II-2.

La diffraction des rayons X ne suffit cependant pas à détecter toutes les phases. En effet, une faible quantité d'hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$ , qui est la variété de la chaux stable à basse température, est impossible à détecter par DRX en présence d'hydroxyapatite. Le phénomène s'explique par la superposition de la raie caractéristique principale de  $Ca(OH)_2$  correspondant au plan (200) à  $2\theta = 34,08^\circ$  avec une raie de l'hydroxyapatite (plan (202) à  $2\theta = 34,05^\circ$ ). La présence de chaux est alors vérifiée, après calcination à 1000°C pendant 15 heures, en projetant une certaine quantité de poudre encore chaude dans une solution de

phénolphthaléine. Ce test est effectué en suivant les recommandations de la norme NF S 94-066 [AFN98].

**Tableau II-2** : fiches PDF de référence pour l'indexation des diffractogrammes de phosphates de calcium

Nature du composé	N° fiches PDF	Nature du composé	N° fiches PDF
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ - CaHA	9-432	CaO	37-1497
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - TCP $\beta$	9-169	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	4-733
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ - TCP $\alpha$	9-348	$\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ - TCPM	70-1379

### II.2.2.2 Analyse quantitative par diffraction des RX

Le rapport  $(\text{Ca}/\text{P})_{\text{final}}$  des phosphates de calcium peut être déduit par analyse quantitative des proportions de phases formées à haute température (pour  $1,5 < (\text{Ca}/\text{P})_{\text{final}} < 2$ ). La quantification des proportions de phases est obtenue par diffraction des rayons X en mesurant les intensités intégrées de pics de diffraction caractéristiques de chacune de ces phases.

Le protocole expérimental de détermination du rapport  $(\text{Ca}/\text{P})_{\text{final}}$  par diffraction quantitative des rayons X, établi au laboratoire [RAY00], reprend la démarche donnée par la norme AFNOR NF S 94-066 en élargissant son domaine d'exploitation et en associant une précision adaptée à chaque valeur.

Après traitement thermique à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 15 heures, les clichés de diffraction des rayons X des poudres sont collectés avec le même diffractomètre que pour l'analyse qualitative des phases. Le pas est de  $0,02^\circ$  en  $2\theta$  avec un temps de comptage de 8 secondes. Les domaines angulaires dépendent des phases à doser :  $33,50^\circ - 39,00^\circ$  pour la chaux, et  $28,00 - 34,00^\circ$  pour le TCP  $\beta$ .

Les intensités intégrées des pics de diffraction sont calculées à l'aide du logiciel TOPAS en utilisant une fonction de régression ajustée au mieux aux pics (fonction Pearson 7). La composition chimique des poudres est alors déduite d'abaques préalablement établis [RAY00].

### II.2.3 Elaboration du lot de poudre d'hydroxyapatite

Dans le cadre de cette thèse les analyses qualitatives et quantitatives des phases formées à haute température sont utilisées pour déterminer rapidement la composition des apatites synthétisées et ainsi ne conserver que des hydroxyapatites stœchiométriques. Toutefois, des traces de chaux ont été tolérées jusqu'à 0,5% en masse, soit le seuil de détection quantitatif de la chaux par DRX.

Les poudres sélectionnées, issues d'une dizaine de synthèses, ont tout d'abord été désagglomérées par broyage à sec dans un mortier en agathe, puis mélangées intimement à l'aide d'un mélangeur à tambour chaotique Turbula T2C (Suisse). Le lot d'hydroxyapatite obtenu a ensuite été calciné à 400°C pendant 1 heure afin d'éliminer les principaux résidus de synthèse. Cette calcination n'a que très peu d'effet sur les propriétés structurales et morphologiques de l'hydroxyapatite [BER03]. Au final un lot d'environ 400 grammes de poudre a été obtenu. Cette poudre sera notée « **CaHA** » tout au long de cette étude.

## II.3 Etude physico-chimique du lot d'hydroxyapatite

Pour une meilleure approche des mécanismes d'échange entre la solution de cadmium et les particules d'hydroxyapatite, le lot de poudre synthétique (CaHA) a été caractérisé minutieusement. Les différentes techniques utilisées renseignent sur les caractéristiques structurales, chimiques, morphologiques et physico-chimiques du lot d'hydroxyapatite.

Au chapitre IV, sera présentée la nécessité de placer l'hydroxyapatite à l'équilibre de dissolution-précipitation avant chaque expérience de fixation. Pour déterminer les éventuelles transformations de CaHA lors de cette étape, des poudres dites à l'«équilibre de dissolution» (notée **CaHA<sub>ed</sub>**) ont également été caractérisées. Ces dernières sont préparées dans des erlenmeyers bouchés de 100 mL, où elles sont agitées pendant 24 heures dans 50 mL d'eau distillée maintenue à une température  $T_{\text{bain}}$ . Quelques essais ont également été réalisés pour 96 heures d'agitation.

### II.3.1 Composition et structure

#### II.3.1.1 Etude par diffraction des rayons X

##### II.3.1.1.a Techniques de caractérisation

Les paramètres d'enregistrement des diffractogrammes, le matériel et les techniques d'analyses utilisées sont les mêmes que précédemment (II.2.2.1). Les paramètres cristallins sont quant à eux évalués par la méthode de Rietveld en utilisant le programme FullProf [ROD03]. Les informations structurales sont obtenues à partir d'un diagramme de poudre collecté dans le domaine angulaire 16-67° en 2 $\theta$  avec un pas angulaire de 0,04° (2 $\theta$ ).

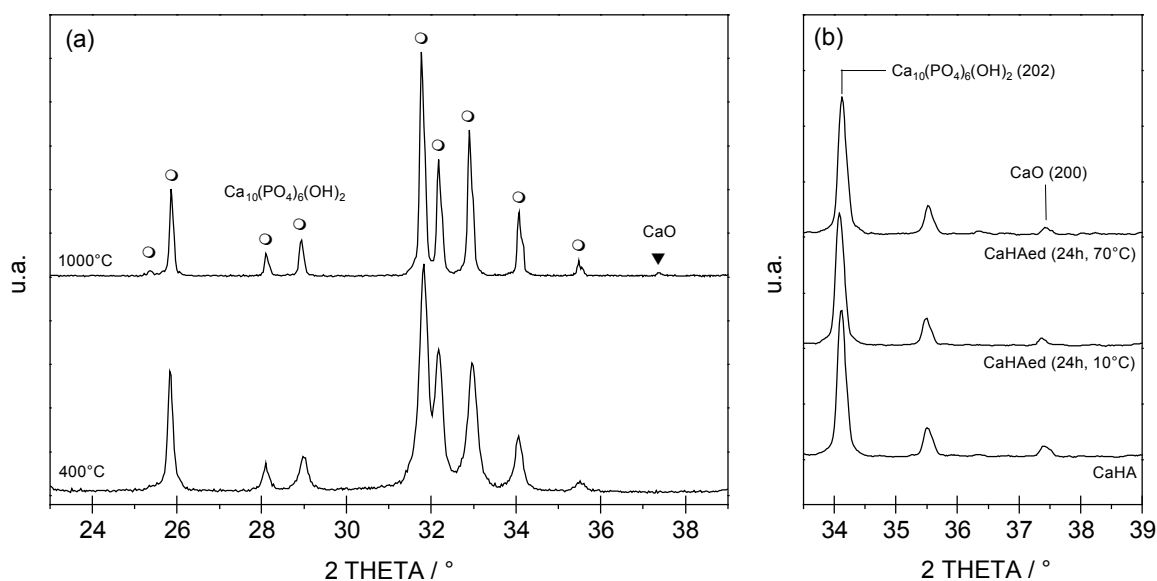
## II.3.1.1.b Résultats

Le diagramme de diffraction des rayons X du lot de poudre de départ calciné à 400°C pendant 1 heure (CaHA) est donné sur la Figure II-2 (a). Le profil est caractéristique d'une phase apatitique unique (PDF n° 9-432). Après calcination à 1000°C sous air pendant 15 heures, deux phases sont observées : une hydroxyapatite stoechiométrique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et des traces de chaux CaO. Le rapport de cette seconde phase est déterminé par analyse quantitative par DRX en comparant les intensités intégrées des pics de diffraction  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (202) et CaO (200) [RAY00] (Figure II-2 (b)). Il serait d'environ 0,3 % en masse. Cette valeur est inférieure au seuil d'analyse quantitative fixé à 0,5% en masse pour une incertitude relative de 27%. Le rapport molaire  $(\text{Ca}/\text{P})_{\text{final}}$  correspondant est égal à  $1,677 \pm 0,008$ .

La Figure II-2 (b) indique que la composition de la poudre initiale n'évolue pas lorsque celle-ci est placée à l'équilibre de dissolution-précipitation, c'est-à-dire après 24 heures dans une solution aqueuse ; et ce quelle que soit la température du bain comprise entre 10 et 70°C (spectre CaHAed).

Les résultats de l'évaluation des paramètres cristallins sont donnés dans le tableau II-3. Les valeurs de  $a$  et  $c$  des poudres calcinées à 1000°C pendant 15 heures sont analogues à celles fournies par la littérature (cf. tableau II-3).

Enfin, l'ensemble des résultats indique que l'agitation de CaHA en solution aqueuse ( $10^\circ\text{C} \leq T \leq 70^\circ\text{C}$ ) pendant plusieurs heures ne modifie pas sa structure.



**Figure II-2 :** (a) DRX du lot de poudre initiale après calcination à 400°C (1 h) et 1000°C (15 h), (b) spectres diffractogrammes réalisés à 400°C sur les poudres CaHA et CaHAed (24h, 10 et 70°C), préalablement calcinées à 1000°C (15 h).



**Tableau II-3** : Paramètres cristallins expérimentaux de l'hydroxyapatite obtenus lors du présent travail et relevés dans la littérature.

Température de calcination	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$c/a$	Références
400°C	9,404	6,888	0,732	présent travail
1000°C	9,420	6,881	0,730	présent travail
1000°C	9,421	6,882	0,730	[TRO73]
1000°C	9,418	6,881	0,731	[ELL94]

### II.3.1.2 Etude par spectrométrie infrarouge

#### II.3.1.2.a Techniques de caractérisation

L'appareillage utilisé dans cette étude est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Perkin Elmer Spectrum One (USA). Le domaine spectral étudié s'étend de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  à  $400 \text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures sont réalisées en absorbance au travers de pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées. Une masse de 1 mg de poudre, préalablement broyée dans un mortier en agathe, est intimement mélangée à 450 mg de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange à 160 kPa.

Les analyses spectrométriques sont réalisées à température ambiante. L'évolution des spectres infrarouges avec la température de calcination est étudiée sur des échantillons préalablement chauffés puis refroidis à température ambiante. Les calcinations sont réalisées sous air dans un four Nabertherm LHT (Allemagne) ; la rampe de montée en température est fixée à  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  et un temps de palier de 1 h est respecté.

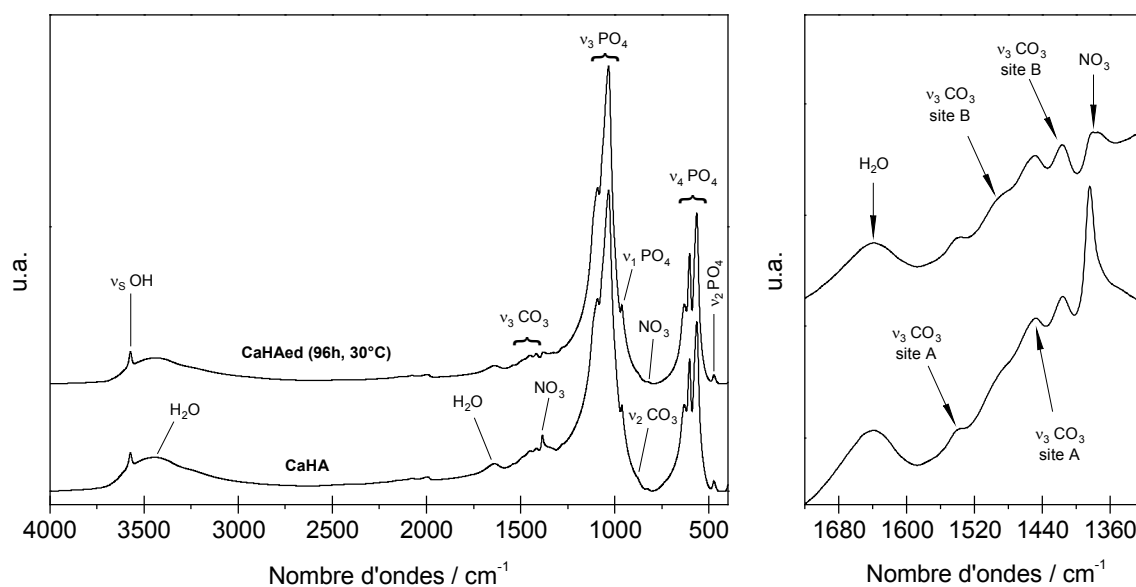
Afin de pouvoir comparer les différents spectres, il est nécessaire de procéder à leur normalisation. Pour ce faire, après correction de la ligne de base, chaque spectre est multiplié par un coefficient ramenant l'absorbance de la bande  $\nu_4 \text{ PO}_4$  (à  $603 \text{ cm}^{-1}$ ) à 1. Cette procédure est conventionnellement utilisée [HIN96; LAF04; REY89].

#### II.3.1.2.b Résultats

Sur la figure II-3 sont représentés les spectres d'absorption infrarouges de la poudre avant (CaHA) et après la mise à l'équilibre de dissolution (CaHAed). Ces spectres présentent exactement les mêmes bandes d'absorption. Les principales sont attribuées aux groupements phosphates et hydroxydes de l'hydroxyapatite (tableau I-1). De faibles bandes à  $1540$ ,  $1480$ ,  $1450$ ,  $1416$ , et  $880 \text{ cm}^{-1}$  sont également observées. Elles correspondent sans ambiguïté aux modes  $\nu_2 \text{ CO}_3$  et  $\nu_3 \text{ CO}_3$  des groupements carbonate apatitiques [LAF04].

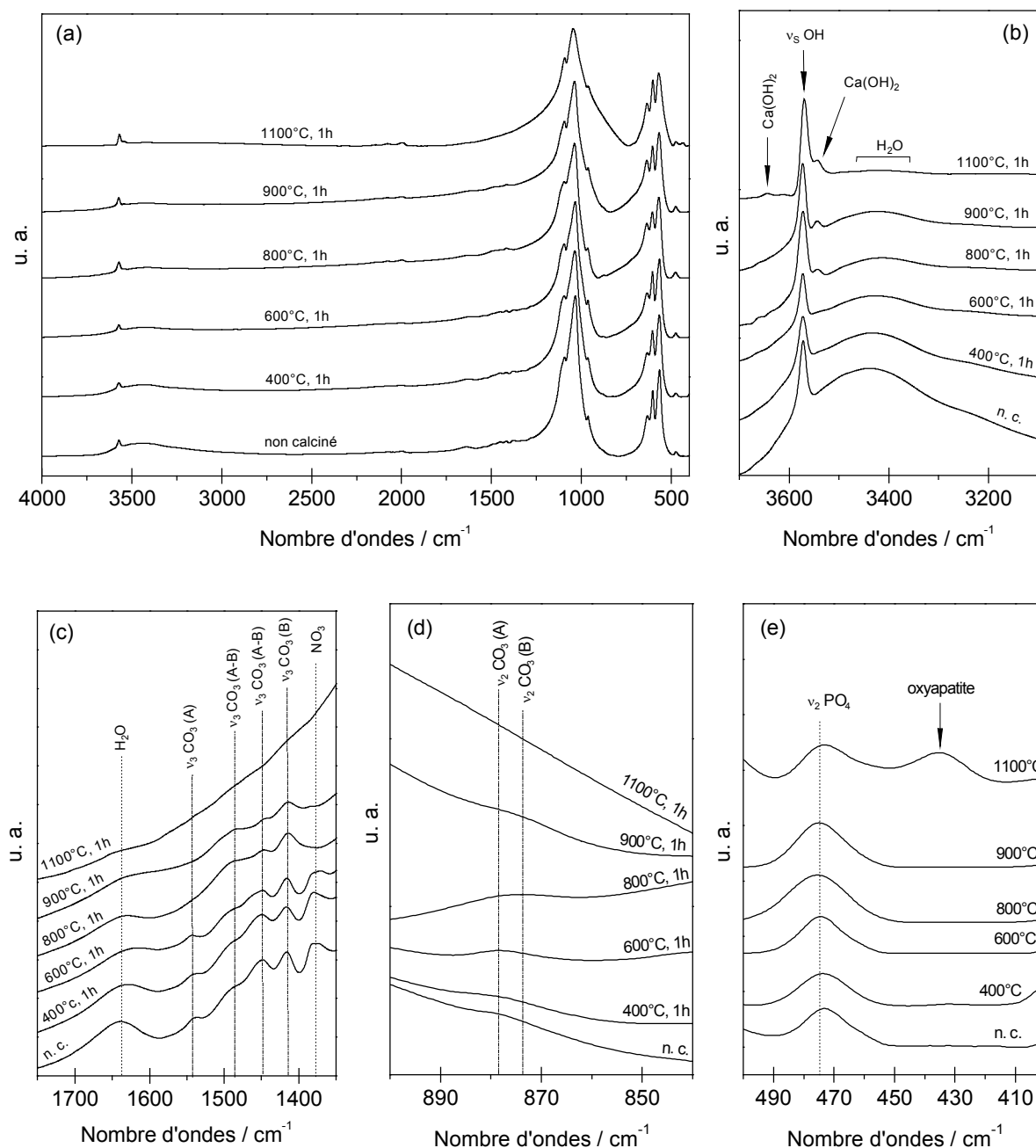
Les ions carbonate autorisent deux types de substitutions au sein de la structure apatitique communément désignés A et B. Dans les hydroxyapatites carbonatées de type A, les ions carbonate ont remplacés des ions hydroxyde, alors que la substitution partielle des ions phosphate par les ions carbonate est dite de type B. Des apatites carbonatées phosphocalciques mixtes (type A/B) présentant les deux types de substitutions sont également possibles. Les bandes associées aux deux types de carbonatation A et B sont observées sur la figure II-3 (b). L'apatite carbonatée phosphocalcique mise en évidence est donc de type mixte A/B.

Les bandes observées à  $1384\text{ cm}^{-1}$  et  $825\text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des groupements  $\text{NO}_3$  issus des résidus nitrés. La figure II-3 (b) montre que l'agitation de CaHA pendant 96 heures dans l'eau distillée provoque une diminution sensible de l'intensité de ces bandes, et plus particulièrement de celle centrée sur  $1384\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II-3** : spectres FT-IR du lot de poudre initiale avant et après être placé à l'équilibre de dissolution 96 h dans une solution aqueuse à  $30^\circ\text{C}$  ; spectres (a) complets et (b) centrés sur le domaine  $\nu_3\text{ CO}_3$ .

Les spectres infrarouges des poudres CaHA et CaHAed évoluent de manière similaire avec la température de calcination. La figure II-4 présente les spectres établis sur l'échantillon CaHAed calciné à différentes températures sous air. Comme il a été précisé précédemment, les spectres, présentés en absorbance, sont normalisés sur la bande  $\nu_4\text{ PO}_4$  à  $603\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II-4** : spectres infrarouges réalisés sur la poudre CaHAed (96 h, 30°C) calcinée sous air à différentes températures. Les figures (b), (c), (d) et (e) sont centrées respectivement sur les domaines et  $\nu_s$  OH,  $\nu_3$  CO<sub>3</sub>,  $\nu_2$  CO<sub>3</sub> et  $\nu_2$  PO<sub>4</sub>.

Entre 400 et 800°C les bandes associées aux groupements nitrate à 1384 cm<sup>-1</sup> et 825 cm<sup>-1</sup> décroissent puis disparaissent. Les épaulements relatifs à la carbonatation des sites A, visibles à 1540 cm<sup>-1</sup>, 1480 cm<sup>-1</sup>, 1450 cm<sup>-1</sup> pour le mode  $\nu_3$  CO<sub>3</sub> et 880 cm<sup>-1</sup> pour le mode  $\nu_2$  CO<sub>3</sub>, disparaissent entre 600°C et 800°C (figure II-4 (c et d)).

Les bandes  $\text{CO}_3$  à  $1416\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  et les épaulements à  $1480\text{ cm}^{-1}$  et  $874\text{ cm}^{-1}$  associés à la carbonatation des sites B décroissent à partir de  $800^\circ\text{C}$  et disparaissent entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  (figure II-4 (c et d)). Parallèlement à ces observations, de nouvelles bandes apparaissent à  $3544\text{ cm}^{-1}$  et à  $3641\text{ cm}^{-1}$  dès  $800^\circ\text{C}$  (figure II-4 (b)). Celles-ci sont caractéristiques des groupements OH de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [PAR02].

Enfin, le spectre réalisé à  $1100^\circ\text{C}$  présente une bande située à  $435\text{ cm}^{-1}$  (figure II-4 (e)). Cette bande caractéristique de l'oxyhydroxyapatite est liée à la présence d'ions oxygène en lieu et place des ions hydroxydes, en accord avec l'équilibre de déshydroxylation (eq I.1) [TRO72].

### II.3.1.3 Analyses thermiques

Le comportement en température des poudres CaHA et CaHAed a été étudié et comparé à celui d'une hydroxyapatite stoechiométrique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Ces renseignements seront utiles lors de la calcination des échantillons issus des expériences de fixation.

#### II.3.1.3.a Techniques de caractérisation

Trois techniques d'analyses couplées sont utilisées : l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse thermique différentielle (ATD) et la spectrométrie de masse (SM).

Les courbes ATD et ATG sont enregistrées simultanément à l'aide d'un appareil TA Instruments (modèle SDT 2960). Les expériences sont réalisées dans des creusets en alumine avec environ 20 mg de poudre. Les gaz émis par les poudres lors du traitement thermique sont analysés à l'aide d'un spectromètre de masse à quadrupole (Pfeiffer Vacuum Thermostar) couplé à l'appareil TA Instruments. Les vitesses de chauffe sont fixées à  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$  jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$ . L'hélium est utilisé comme atmosphère du four et gaz vecteur afin d'acheminer les gaz émis vers le spectromètre de masse ( $80\text{ mL mn}^{-1}$ ).

Par principe, la spectrométrie de masse permet de faire la distinction entre deux produits même si ces derniers répondent à des masses moléculaires identiques. Leur différenciation se fait alors soit par un suivi des masses isotopiques (ex :  $^{16}\text{O}$  à  $M = 16$  et  $^{18}\text{O}$  à  $M = 18$ ), soit par un suivi des masses des sous-espèces (ou fragments) créés lors du bombardement électronique (ex :  $\text{CO}$  à  $M = 28$  fragment de  $\text{CO}_2$  à  $M = 44$ ). Le tableau II-4 regroupe les masses suivies lors des analyses et la nature des espèces susceptibles d'y être associées.

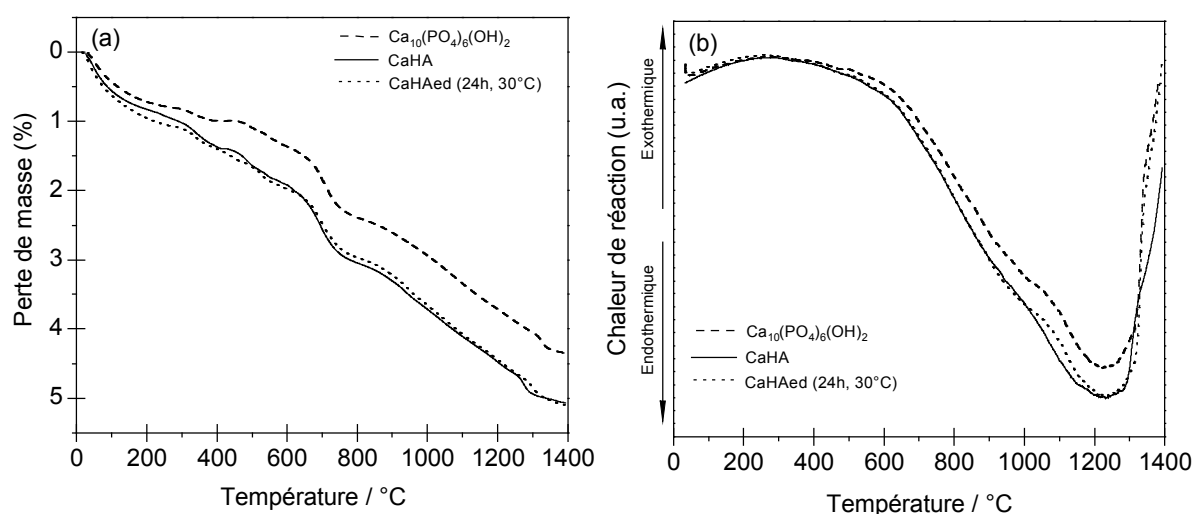
Les courbes thermogravimétriques dérivées (DTG) sont obtenues par traitement informatique des données (Origin® 6.0).

**Tableau II-4** : espèces chimiques pouvant correspondre aux masses moléculaires suivies lors des analyses

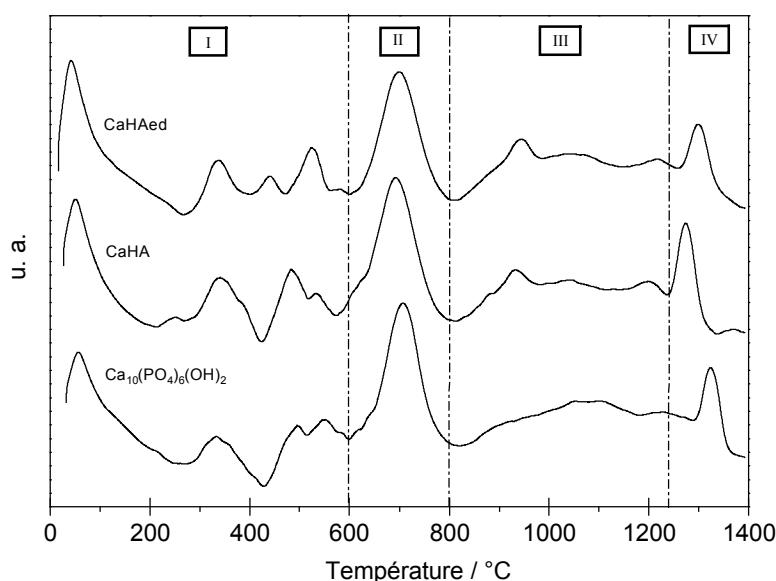
Masse	Espèce chimique	Masse	Espèce chimique
12	C, CO <sub>2</sub> , CO	30	NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O
14	N, N <sub>2</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O, CO, NH <sub>3</sub>	32	N <sup>18</sup> O, O <sub>2</sub>
16	O, O <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub> O, N <sub>3</sub> ...	44	CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O
17	NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	45	<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>
18	H <sub>2</sub> O, <sup>18</sup> O, NH <sub>3</sub>	46	NO <sub>2</sub> , CO <sup>18</sup> O
28	CO, N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O		

### II.3.1.3.b Résultats

Les figures II-5 et II-6 présentent les courbes ATG, ATD et DTG des poudres CaHA, CaHAed et d'une hydroxyapatite stœchiométrique Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. Cette dernière a été obtenue dans les mêmes conditions que le lot de poudre CaHA. Le comportement thermique de l'hydroxyapatite stœchiométrique obtenue par précipitation étant relativement bien connu, elle servira de référence à notre étude.



**Figure II-5** : (a) courbes d'analyses thermogravimétriques (ATG) et (b) courbes d'analyses thermiques différentielles (ATD) des poudres CaHA, CaHAed (24 h, 30°C) et Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> réalisées sous hélium (80 mL mn<sup>-1</sup>) à 10°C mn<sup>-1</sup>.



**Figure II-6** : dérivées des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) des poudres CaHA, CaHAed (24 h, 30°C) et  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  réalisées sous hélium ( $80 \text{ mL mn}^{-1}$ ) à  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$ .

Les courbes thermogravimétriques des trois poudres présentent exactement les mêmes variations. Les pertes de masses totales enregistrées pour CaHA et CaHAed sont équivalentes ( $\sim 4,80 \%$  de la masse initiale), et supérieures de  $0,6 \%$  à celles obtenues pour l'hydroxyapatite stœchiométrique (tableau II-5).

**Tableau II-5** : perte de masse des poudres  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , CaHA et CaHAed (24 h,  $30^\circ\text{C}$ ) traitées sous atmosphère inerte ( $10^\circ\text{C mn}^{-1}$ )

Température / °C	50	600	800	1250	1375	Perte totale
Domaine	I	II	III	IV		(50 – 1375 °C)
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,23 %	1,02 %	1,51 %	0,44 %		4,20 %
CaHA	1,69 %	1,12 %	1,61 %	0,40 %		4,82 %
CaHAed	1,67 %	1,00 %	1,66 %	0,44 %		4,77 %

Les courbes d'analyses thermiques différentielles sont toutes parfaitement identiques. Elles présentent un large pic endothermique entre  $600^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ . Celui-ci est en fait composé de deux pics. L'épaule du premier est visible entre  $800^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$  alors que le maximum du deuxième se situe entre  $1200^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$ .

Les courbes DTG (figure II-6), d'une manière générale, se présentent comme une succession de pics qui peuvent être associés à un départ gazeux, comme le montre la figure II-7. Dans les descriptions qui vont suivre, un pic sera défini par la température qui correspond à son intensité maximale.

Ces courbes permettent de distinguer plusieurs domaines de températures notés I, II, III et IV se différenciant les uns des autres par des cinétiques de pertes de masse distinctes. Les pertes de masse associées à chacun des quatre domaines de température sont reportées dans le tableau II-5.

Le domaine de température (I) s'étend de l'ambiante à 600°C. Les pertes de masse enregistrées dans ce domaine sont légèrement plus importantes pour CaHA et CaHAed que pour l'hydroxyapatite stœchiométrique. Plusieurs départs gazeux successifs et/ou simultanés sont mis en évidence sur les figures II-7 et II-8. Certains sont communs aux trois échantillons. Ainsi, un faible départ d'eau (masse 17 et 18, figure II-8) est observé sur tout le domaine, avec cependant un léger pic d'émission entre 300 et 400°C. Un dégagement de dioxyde d'azote (masse 46) et de monoxyde d'azote (masse 30) est également enregistré entre 450°C et 600°C. Celui-ci peut être associé au pic visible à 490°C sur les courbes DTG (figure II-8).

Entre 300°C et 450°C les poudres CaHA et CaHAed présentent un faible départ de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> caractérisé par les masses 44 et 12 (fragment). Ce départ de CO<sub>2</sub> est mis en évidence sur les courbes DTG par un pic à 340°C (figure II-7).

Le domaine (II) s'étend de 600°C à 800°C. Il se caractérise par une perte de masse brutale d'environ 1%. Celle-ci est associée aux masses 46, 32, 30, 16 et 14, qui correspondent sans ambiguïté possible au départ de composés azotés.

Le domaine (III) s'étend de 800°C à 1250°C. Un examen minutieux des pertes de masses (tableau II-6) et des gaz émis (figure II-8) dans cet intervalle de température suggère l'implication de deux phénomènes distincts.

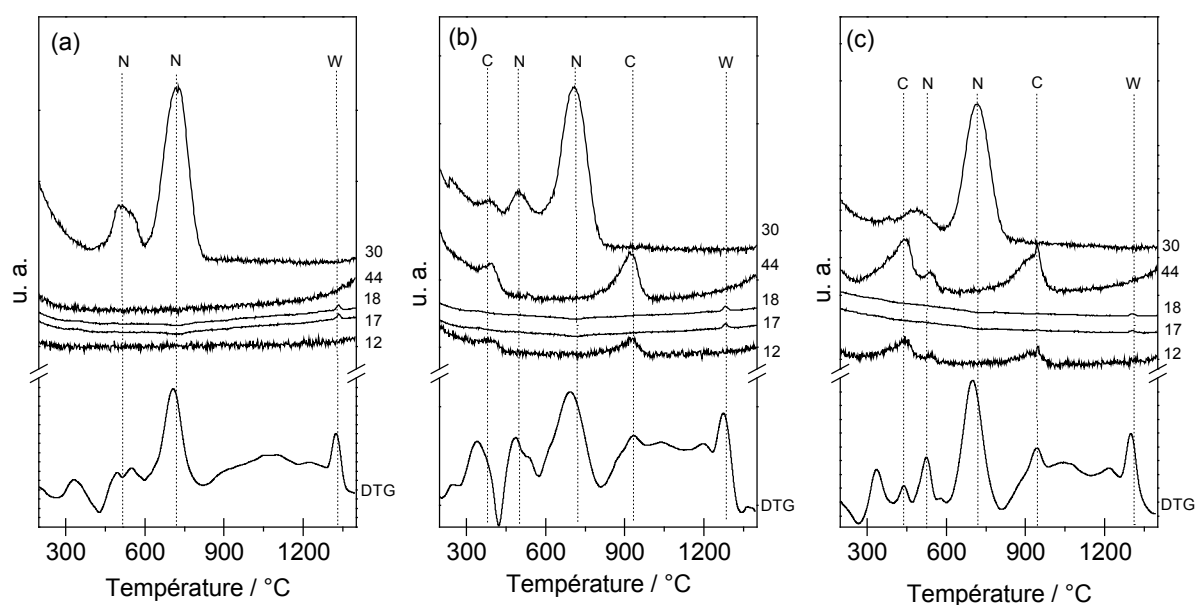
Entre 800°C et 950°C (domaine III (a)) les pertes de masse enregistrées pour les poudres CaHA et CaHAed sont sensiblement plus importantes que pour l'hydroxyapatite stœchiométrique. Parallèlement, les courbes d'émission gazeuse de CaHA et CaHAed indiquent un départ de CO<sub>2</sub> ; le pic DTG à 920°C correspondant aux pics d'émission des masses 12, 44 et 45.

Dans l'intervalle de température 950°C-1250°C (III (b)), les courbes d'analyses thermogravimétriques (figure II-5 (a)) présentent une perte de masse continue de pente comprise entre 0,38% et 0,39% tout les 100°C. Cette perte de masse est associée à une réaction endothermique (figure II-5 (b)) générant un dégagement continu d'eau (figure II-8 masse 17 et 18).

**Tableau II-6** : perte de masse des poudres  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , CaHA et CaHAed (24 h, 30°C) traitées sous atmosphère inerte ( $10^\circ\text{C mn}^{-1}$ ) dans le domaine de température (III)

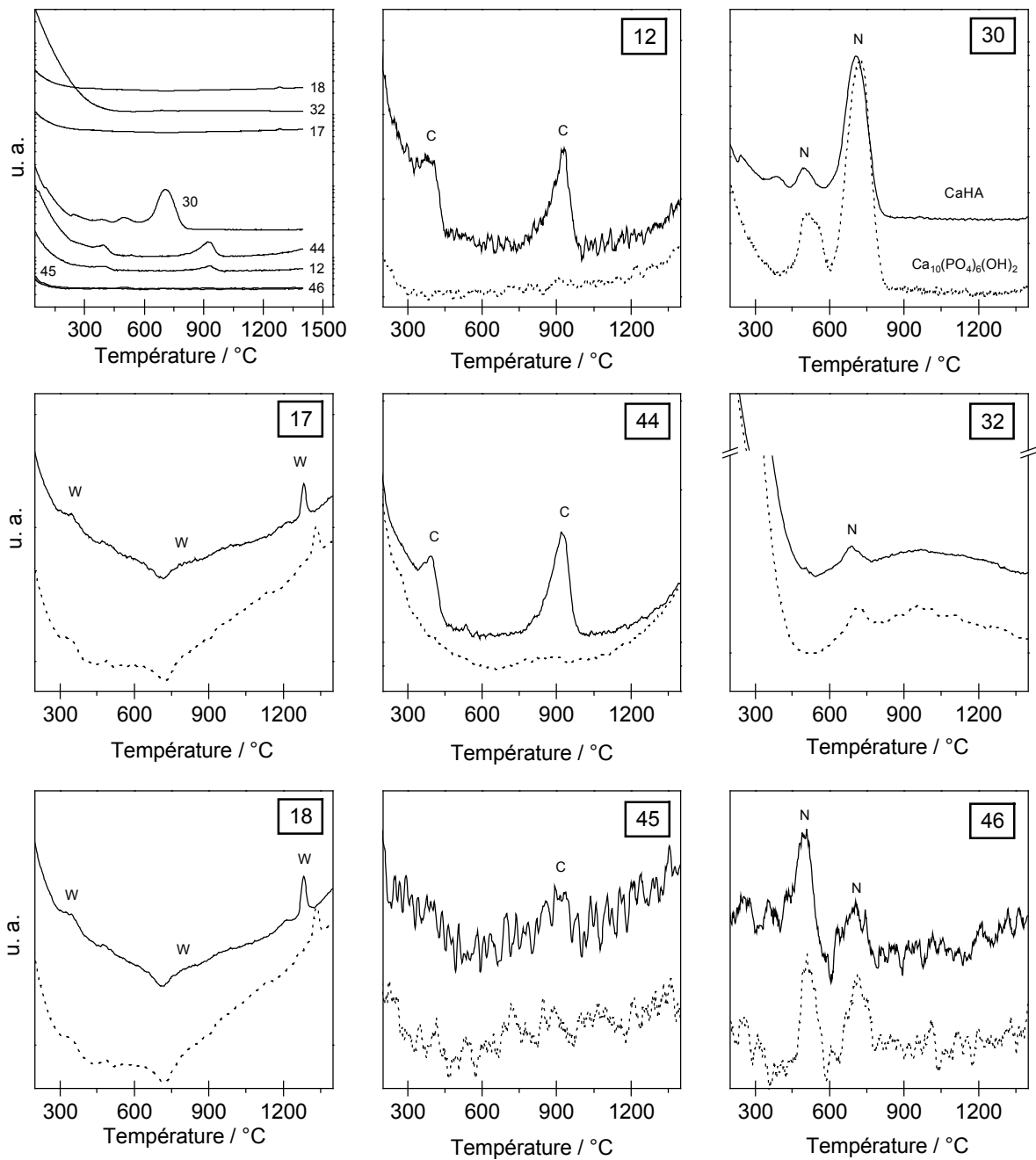
Température / °C	800	950	1250	Perte totale (III)
Domaine	III (a)	III (b)		
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	0,38 %	1,13 %		1,51 %
CaHA	0,48 %	1,13 %		1,61 %
CaHAed	0,48 %	1,18 %		1,66 %

Dans le domaine de température IV ( $1250^\circ\text{C} - 1375^\circ\text{C}$ ) les poudres CaHA, CaHAed et  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  sont caractérisées par les mêmes phénomènes thermiques. Ainsi les trois échantillons sont le siège d'une réaction endothermique générant une perte de masse de 0,4% avec dégagement d'eau.



**Figure II-7** : DTG et évolution des masses 12, 17, 18, 30 et 44 en fonction de la température pour les poudres (a)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , (b) CaHA et (c) CaHAed. (C) représente un départ de composés carbonés, (N) de résidus azotés et (W) d'eau.





**Figure II-8** : émission des masses 12, 17, 18, 30, 32, 44, 45 et 46 au cours du traitement thermique de (—) CaHA et (.....)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  sous atmosphère inerte (He). (C) représente un départ de composés carbonés, (N) de résidus azotés et (W) d'eau.

### II.3.1.4 Discussions

Lors du traitement thermique de CaHA, la plupart des phénomènes enregistrés sont semblables à ceux observés pour une hydroxyapatite phosphocalcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  préparée par voie liquide.

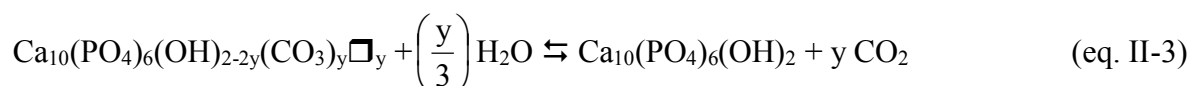
Ainsi, dans le domaine (I) le départ de l'eau adsorbée puis de l'eau de constitution représente la perte de masse la plus importante. Un premier départ de résidus nitrés issus de la synthèse est également observé entre 450°C et 600°C. Celui-ci est mis en évidence sur les spectres FT-IR par la diminution de la bande à 1384  $\text{cm}^{-1}$  (figure II-4 (c)). Le domaine (II), entre 600°C et 800°C, définit l'intervalle de température dans lequel ces résidus nitrés sont totalement éliminés.

La perte de masse continue enregistrée dans le domaine III (b) (900-1250°C) est liée à la déshydroxylation de l'hydroxyapatite en oxyhydroxyapatite selon la réaction eq I-1. La formation de cette phase est confirmée par la bande d'absorption infrarouge à 431  $\text{cm}^{-1}$  (figure II-4 (e)).

Le départ d'eau (figure II-8) et la perte de masse plus brutale qui succèdent à cette déshydratation (domaine IV) correspondent à la décomposition de l'oxyhydroxyapatite (eq I-2) avec formation de phosphate tricalcique (TCP) et de phosphate tétracalcique (TCPM).

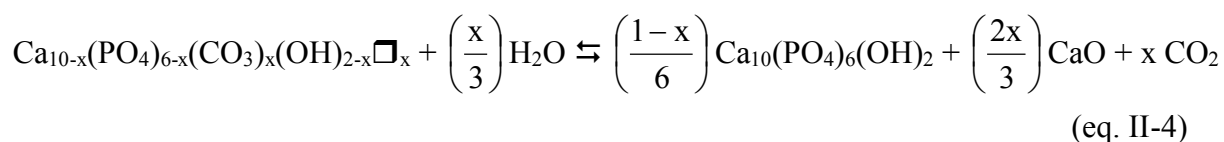
Le lot de poudre CaHA se compose également d'hydroxyapatites phosphocalciques carbonatées. Celles-ci ont pu être mises en évidence par leurs bandes IR, observables dans les domaines 1500-1350  $\text{cm}^{-1}$  et 900-850  $\text{cm}^{-1}$  (II.3.1.2), mais également par leur comportement thermique (II.3.1.3).

D'après la littérature [LAF04], la décarbonatation des sites A peut être décrite par l'équilibre suivant :



Entre 600°C et 800°C la disparition des bandes caractéristiques de la carbonatation des sites A (figure II-4 (c et d)) coïncide avec le début d'un dégagement de  $\text{CO}_2$ , enregistré entre 750°C et 1000°C. Cette décarbonatation des sites A s'effectue sans changement, ni création de nouvelle phase et répond tout à fait à la réaction eq II-3.

La disparition des bandes associées aux ions carbonate en site B entre 800°C et 1000°C s'accompagne de l'apparition de CaO sur les diffractogrammes (figure II-2), ou de Ca(OH)<sub>2</sub> sur les spectres IR (figure II-4 (b)). Elle est également caractérisée par un pic de CO<sub>2</sub> sur les courbes d'émission gazeuses (figure II-7). Ces observations décrivent exactement la réaction de décomposition d'une hydroxyapatite carbonatée de type B donnée par la littérature [LAF04]. Sous air celle-ci peut s'écrire de la manière suivante :



avec  $0 < x < 2$  et  $\square$  : lacune

Ainsi, CaHA est un mélange d'hydroxyapatite phosphocalcique Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> et d'hydroxyapatites partiellement substituées par des ions carbonate en site A et B. Cette multitude de compositions possibles pour la phase carbonatée ne permet pas de déterminer la proportion entre les deux phases. Cependant, les résultats indiquent que la quantité d'ions carbonate présente dans le lot de poudre est très faible. Par exemple, en considérant le cas limite fictif où tous les CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> seraient en site B ( $x = 2$  dans l'équation II-4), la poudre CaHA équivaldrait à un mélange de moins de 4% en masse d'hydroxyapatite carbonatée et de plus de 96% en masse d'hydroxyapatite stœchiométrique.

Enfin, il est également important de rappeler que l'agitation de CaHA pendant 24 à 96 heures en solution aqueuse ( $10^\circ\text{C} < T_{\text{bain}} < 70^\circ\text{C}$ ), ne modifie ni sa structure, ni sa composition chimique.

### II.3.2 Morphologie et caractéristiques physiques des poudres

Cette partie présente les caractéristiques physiques des échantillons CaHA et CaHAed (24h, 30°C). Pour rappel, ces poudres sont respectivement : l'hydroxyapatite synthétique calcinée à 400°C pendant 1 heure, et cette même poudre après agitation pendant 24 heures dans de l'eau distillée à 30°C.

#### II.3.2.1 Techniques de caractérisation

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> sont mesurées à la température de l'azote liquide (70 K) à l'aide d'un système Micromeritics ASAP 2010 (Norcross, USA). Avant d'effectuer les mesures, les échantillons sont dégazés à 150°C entre 12 et 24 heures. La surface spécifique des poudres est déterminée par la méthode B.E.T. 8 points. Les distributions en taille et en volume des pores sont calculées à partir des isothermes d'adsorption en utilisant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.) [BAR51].

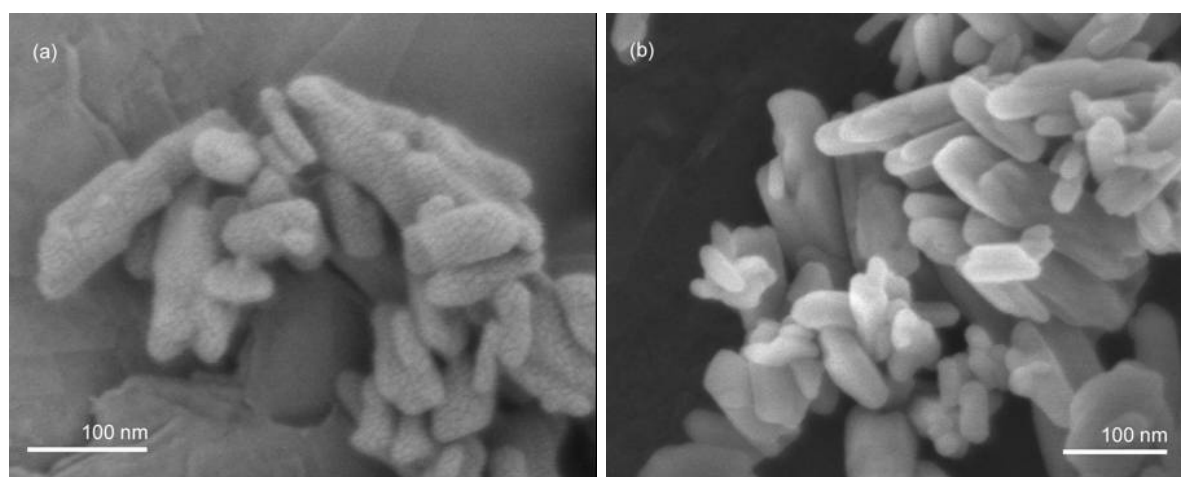
Cette méthode couvre la gamme 0,2-30 nm, et permet de mettre en évidence la microporosité (0,3 à 2 nm) et une partie de la mésoporosité (2 à 50 nm). Les pores supérieurs à 30 nm (méso- et macropores) sont déterminés par porosimétrie Hg. Les mesures sont réalisées sur un appareil Micromeritics Autopore IV, et la distribution en taille des pores est calculée directement à l'aide d'un programme Micromeritics.

La densité des poudres sèches est déterminée par pycnométrie à hélium (Analyser Micromeritics AccuPyc 1330, USA). Leur distribution granulométrique est évaluée à l'aide d'un granulomètre laser CILAS 1064 (Orléans, France). Enfin, leur morphologie est examinée par microscopie électronique à balayage avec un microscope JEOL JSM-7400 F (Tokyo, Japon). Pour cette dernière opération les poudres sont simplement déposées sur un plot en carbone, sans métallisation.

### II.3.2.2 Résultats et discussions

Les valeurs de surface spécifique des échantillons CaHA et CaHAed sont respectivement de :  $35,7 \pm 0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et  $37,2 \pm 0,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Leur densité est égale à  $2,95 \pm 0,05 \text{ g cm}^{-3}$ . Celle-ci est logiquement inférieure à la valeur théorique ( $3,16 \text{ g cm}^{-3}$ ), puisque le traitement thermique de  $400^\circ\text{C}$  pendant 1 heure ne permet de cristalliser parfaitement la poudre.

Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage (figure II-9) montrent que ces poudres sont fortement agglomérées. L'hydroxyapatite de départ (CaHA) est constituée de grains légèrement allongés d'une centaine de nm de long et d'une cinquantaine de nm de diamètre. Cette morphologie est le signe d'une croissance légèrement aciculaire des cristallites. Après 24 heures d'agitation en solution aqueuse à  $30^\circ\text{C}$ , les micrographies ne témoignent d'aucune modification des particules.



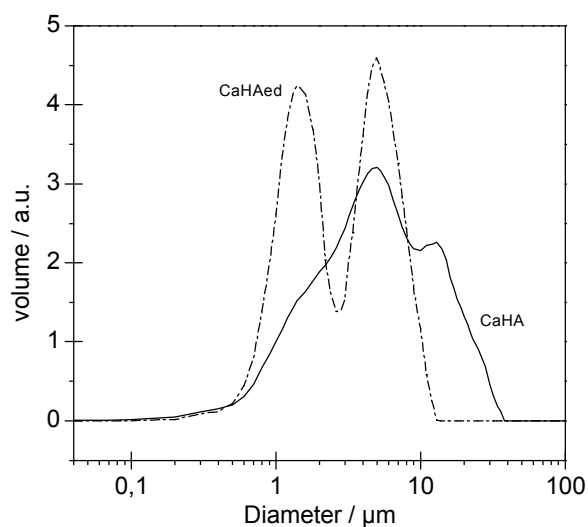
**Figure II-9** : micrographies MEB des échantillons **(a)** CaHA et **(b)** CaHAed (24h,  $30^\circ\text{C}$ )

Le lot de poudre initial est caractérisé par une large répartition granulométrique en volume, étalée entre 0,4 et 36  $\mu\text{m}$  de diamètre (figure II-10). Après agitation, celle-ci présente une distribution bimodale comprise entre 0,4 et 15  $\mu\text{m}$  de diamètre ; la majorité des agglomérats étant situés entre 0,9 et 2,5  $\mu\text{m}$ .

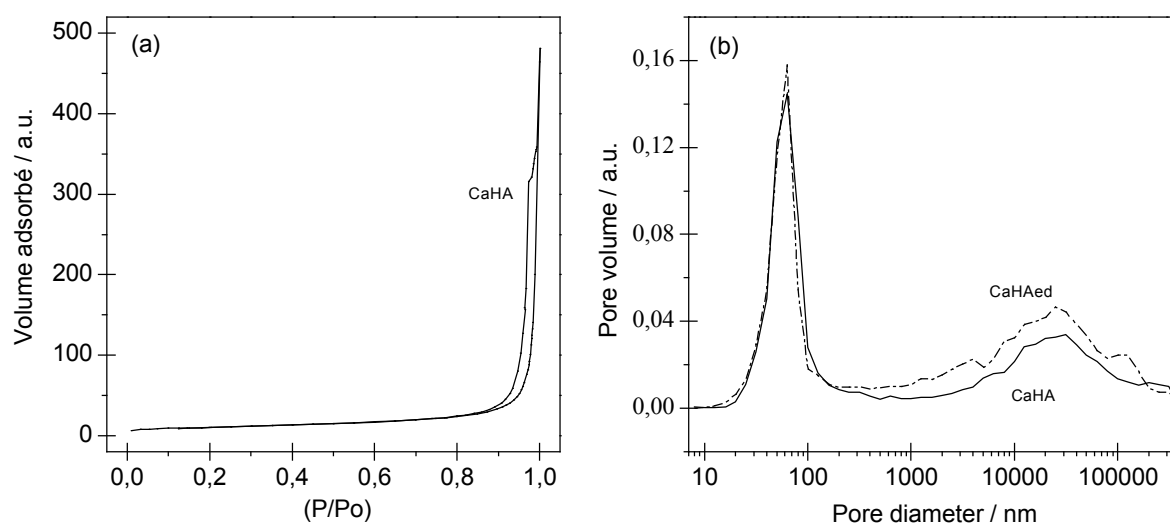
Les différences, somme toute minimales, de surfaces spécifiques et de répartitions granulométriques sont sans aucun doute liées à l'agitation par barreau aimanté (décrite au chapitre IV) qui écrase légèrement les grains au fond des erlenmeyers.

Les isothermes d'adsorption et de désorption de CaHA sont caractéristiques d'un matériau mésoporeux sans microporosité (figure II-11 (a)). Les courbes de distribution en taille des pores par porosimétrie Hg, des échantillons CaHA et CaHAed, sont données sur la figure II-11 (b). Les deux échantillons présentent exactement la même distribution composée de méso- et macropores.

Le premier mode, assez resserré, est compris entre 30 et 100 nm avec un pic à 60 nm. Le second, beaucoup plus étalé, est compris entre 4000 et 125000 nm avec un pic à 25000 nm. Le premier mode correspond au vide entre les cristallites, et le deuxième au vide entre les agglomérats de ces cristallites. La contribution des pores de mode 2 sur la surface spécifique est minime par rapport à celle des pores de mode 1.



**Figure II-10** : répartition en volume des agglomérats par granulométrie laser pour les échantillons CaHA et CaHAed (24h, 30°C)



**Figure II-11** : (a) isotherme d'adsorption et de désorption de  $N_2$  sur CaHA, et (b) distribution en volume des pores par porosimétrie au mercure sur CaHA et CaHAed.

### II.3.3 Propriétés de surface du lot d'hydroxyapatite

Cette partie est consacrée à la détermination expérimentale de la solubilité de CaHA et du  $pH_{ZPC}$  de CaHAed (24h, 30°C). La nature des groupes fonctionnels de surface est également proposée en se basant sur les études de Cases et al. [CAS89] et Wu et al. [WU91] présentées dans la partie I.1.2.3.b.

#### II.3.3.1 Détermination du produit de solubilité

##### *II.3.3.1.a Méthodologie expérimentale et techniques de caractérisation*

Comme il a été décrit au chapitre I.1.2.3, une hydroxyapatite mise en contact avec une solution aqueuse est capable de libérer des quantités importantes d'ions calcium, phosphate et hydroxyde, avant d'atteindre l'équilibre de dissolution. L'évaluation du produit de solubilité passe par la quantification de ces espèces, une fois et une fois seulement l'équilibre atteint. L'évolution du pH au cours du temps est un bon indicateur de l'état d'avancement de l'équilibre.

Le protocole opératoire de mesure du pH correspond à l'étape de mise à l'équilibre de dissolution des expériences de fixation décrites au chapitre IV. Une masse de 0,7 g d'hydroxyapatite est introduite dans un erlenmeyer en pyrex de 100 mL. Afin de maintenir une température constante, celui-ci est placé dans un bain thermostaté. La mesure du pH et l'agitation débutent à l'instant où l'eau distillée (50 mL) est introduite dans l'erlenmeyer.

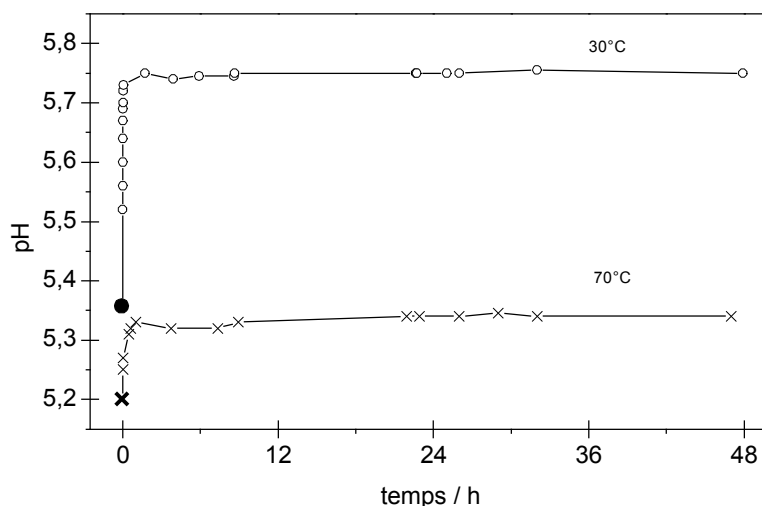
Le pH est mesuré sur un pH-mètre MeterLab PHM 210, préalablement étalonné à l'aide de solutions tampon Analynorm à pH 4,00, pH 7,00 et pH 10,00.

Une fois l'équilibre atteint, la suspension est filtrée à l'aide d'une unité de filtration Millipore et de filtres Magma nylon (0,8  $\mu\text{m}$ ). Les quantités de calcium et de phosphore libérées par l'hydroxyapatite sont déterminées par ICP/AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), avec un appareil Thermo-Opteck de modèle Iris (Franklin, MA, USA). Le dosage est réalisé sur les filtrats préalablement dilués. Le facteur de dilution est calculé en fonction des paramètres d'études et de l'élément à doser.

### II.3.3.1.b Résultats et discussions

La figure II-12 présente l'évolution de la valeur du pH d'une suspension de CaHA maintenue à 30°C et 70°C. Dès la mise en solution l'hydroxyapatite se dissout, et la valeur du pH augmente. L'équilibre de dissolution-précipitation est atteint au bout d'une dizaine d'heures d'agitation, et ce, quelle que soit la température de la suspension, comprise entre 30 et 70°C.

*Remarque :* la dissolution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique ( $P_{\text{CO}_2} = 5,33 \cdot 10^3 \text{ atm}$ ) est à l'origine du pH acide de l'eau distillée. A l'aide des constantes d'acidité du diacide  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (annexe 1), la quantité de dioxyde de carbone dissout dans l'eau peut être évaluée. Ainsi, une valeur de pH de 5,30 équivaut à environ  $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  dissous. Ce complexant ne pourra donc avoir qu'une incidence marginale sur la quantité de cadmium fixé.



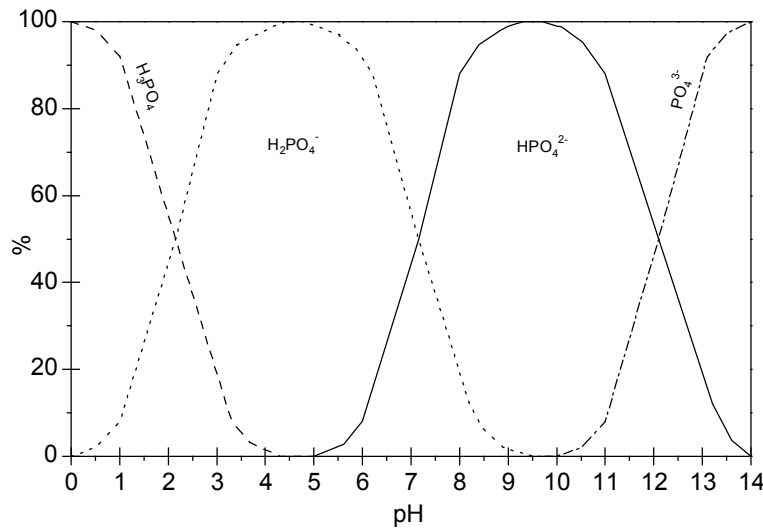
**Figure II-12 :** évolution du pH au cours du temps d'une suspension d'hydroxyapatite (CaHA) maintenue à 30°C ou 70°C ; (●) et (✕) étant respectivement les valeurs de pH de l'eau distillée à 30°C et 70°C.

Comme il a été expliqué au chapitre I.1.2.3.a, l'équilibre de solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme (eq. I-3) :



avec le produit de solubilité  $K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{OH}^-]^2$

Les calculs de spéciation du triacide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  révèlent que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  est l'espèce majoritaire dans la gamme de pH (5,2-5,8) balayée lors de cette étude (figure II-13). L'équilibre qui s'établit en solution est alors :



**Figure II-13** : diagrammes de répartition des différentes formes de l'acide phosphorique [SIG99]

Cet équilibre de dissolution-précipitation est régi par une constante d'équilibre thermodynamique  $K_D$ , qui s'exprime sous la forme :

$$K_D = [\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^6 [\text{OH}^-]^{14} = [\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{OH}^-]^{14} \left( \frac{[\text{PO}_4^{3-}] [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} K_{a2}} \right)^6 = \frac{K_{\text{IP}} K_e^{12}}{K_{a1}^6 K_{a2}^6}$$

soit  $K_D = K_{\text{IP}} (1,44 \cdot 10^{-51})$

avec  $K_{\text{IP}}$  le produit d'activité ionique (défini au paragraphe I.2.3.2),  $K_{a1}$ ,  $K_{a2}$  et  $K_{a3}$  les constantes d'acidité du triacide  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $K_e$  le produit ionique de l'eau (cf. constantes annexe 1).



L'équilibre de dissolution-précipitation atteint, le produit d'activité ionique  $K_{ip}$  est égal au produit de solubilité  $K_{SP}$  défini alors par :

$$K_{SP} = \frac{K_D}{(1,44 \cdot 10^{-51})} = \frac{[Ca^{2+}]^{10} [H_2PO_4^-]^6 [OH^-]^{14}}{(1,44 \cdot 10^{-51})},$$

avec  $Ca^{2+}$ ,  $H_2PO_4^-$  et  $OH^-$  les ions dosables en solution.

Après 24 heures d'agitation, la suspension, supposée à l'équilibre thermodynamique, est filtrée et les espèces  $Ca^{2+}$  et  $H_2PO_4^-$  sont dosées. La quantité d'ions  $OH^-$  est quant à elle déduite des mesures de pH. Le tableau II-7 présente les valeurs obtenues pour une température de bain maintenue à 30°C et 70°C.

Malgré une faible cristallinité, la constante  $K_{SP}$  du lot de poudre CaHA est équivalente aux valeurs proposées par la littérature (tableau I-2). De plus, sa solubilité est rétrograde et légèrement incongruente.

**Tableau II-7** : Propriétés en solution aqueuse du lot d'hydroxyapatite CaHA à 30°C et 70°C

T / °C	[Ca] <sub>ed</sub> / mol L <sup>-1</sup>	[P] <sub>ed</sub> / mol L <sup>-1</sup>	pH (24 h)	[OH <sup>-</sup> ] / mol L <sup>-1</sup>	K <sub>D</sub>	K <sub>SP</sub>	(Ca/P) en solution
30	4,98 10 <sup>-4</sup>	2,79 10 <sup>-4</sup>	5,75	5,62 10 <sup>-9</sup>	1,40 10 <sup>-170</sup>	9,72 10 <sup>-120</sup>	1,784 ± 0,082
70	5,43 10 <sup>-4</sup>	3,10 10 <sup>-4</sup>	5,34	2,19 10 <sup>-9</sup>	1,14 10 <sup>-175</sup>	7,90 10 <sup>-125</sup>	1,750 ± 0,090

### II.3.3.2 pH<sub>ZPC</sub>

Le pH<sub>ZPC</sub> est défini (I.1.2.3) comme le pH pour lequel la charge de surface est nulle, c'est-à-dire où la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives. Cette valeur peut être obtenue expérimentalement en traçant l'évolution de la charge de surface en fonction du pH.

#### II.3.3.2.a Charge de surface : technique de mesure et paramètres expérimentaux

La charge de surface, contrôlée expérimentalement par la valeur du potentiel électrocinétique zéta ( $\xi$ ) (I.2.2.2.c), est déterminée par acoustophorèse. Cette technique de mesure de la mobilité électrocinétique repose sur un effet électroacoustique qui se produit quand un champ électrique alternatif de haute fréquence (# 1 MHz) est appliqué entre deux électrodes plongées dans une suspension de particules chargées. Le mouvement oscillatoire des particules, qui résulte de l'application de ce champ électrique, crée une onde sonore. L'amplitude de cette onde, notée E.S.A. (Electrokinetic Sonic Amplitude), est représentative de la valeur de  $\xi$ .

Le principe détaillé de la mesure, ainsi qu'une description de l'acoustophoromètre MATEC ESA 8000 (Northborough, USA) utilisé lors de cette étude, sont donnés dans l'annexe 2.

Le point pour lequel le potentiel zéta s'annule est fonction de la nature des ions en contact avec la surface du solide (partie I.1.2.3 et I.2.2.2). La détermination du point de charge nul (PZC) doit donc être réalisée en l'absence d'ions possédant une affinité pour la surface de l'hydroxyapatite ; comme par exemple les ions  $\text{Na}^+$  qui peuvent se substituer aux ions  $\text{Ca}^{2+}$  [BEL73].

L'électrolyte et les solutions permettant d'ajuster le pH ont été choisis après étude de la littérature [BEL73; SMI00; SUZ84]. Ainsi, la force ionique de la solution est fixée par le sel  $\text{KNO}_3$ , et le pH est ajusté par ajout d'une solution de  $\text{HNO}_3$  ou de  $\text{KOH}$ . Les conditions de ces expériences sont fournies dans le tableau II-8.

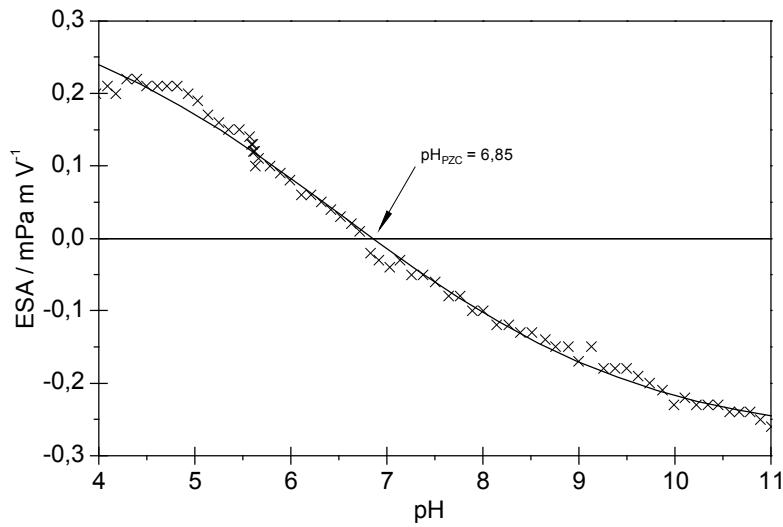
**Tableau II-8** : conditions expérimentales des mesures d'acoustophorèse

Volume des suspensions	220 mL
Masse d'hydroxyapatite	2 à 3 % en volume, soit 20 grammes
Electrolyte	$\text{KNO}_3$ à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$
Balayage en milieu acide $4 < \text{pH} < 7$	$\text{HNO}_3$ à $1 \text{ mol L}^{-1}$
Balayage en milieu basique $7 < \text{pH} < 12$	$\text{KOH}$ à $1 \text{ mol L}^{-1}$

### II.3.3.2.b Résultats et discussions

La figure II-14 présente l'évolution de signal E.S.A en fonction du pH d'une suspension d'hydroxyapatite préalablement mise à l'équilibre de dissolution pendant 24 heures à  $30^\circ\text{C}$ . La conductivité ionique, fixée par  $\text{KNO}_3$ , est comprise entre 6000 et  $6500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  sur la gamme de pH 4,5-12. Pour les valeurs de pH inférieures à 4,5, la dissolution de l'hydroxyapatite provoque son augmentation.

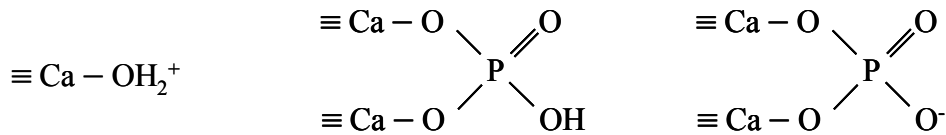
La valeur de  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  déterminée est de 6,85. Elle est équivalente à celle obtenue par Xu et al. (6,85) [XU94b] ou Smičiklas et al. (6,7) [SMI00] dans les mêmes conditions. Ainsi, en dessous d'une valeur de pH de 6,85, la surface de l'hydroxyapatite est globalement positive, et au dessus globalement négative.



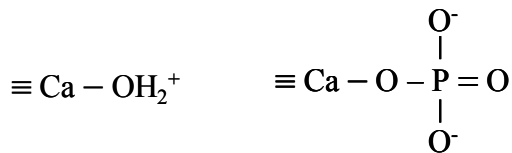
**Figure II-14** : évolution de l'amplitude de l'onde acoustique (E.S.A.) en fonction du pH d'une suspension d'hydroxyapatite préalablement mise à l'équilibre de dissolution pendant 24 heures à 30°C.

Les suspensions d'hydroxyapatite CaHA sont supposées à l'équilibre thermodynamique après 24 heures d'agitation, et ce, quelle que soit la température comprise entre 30 et 70°C. La valeur du pH atteinte au terme de cet équilibre ( $5,2 < \text{pH} < 5,8$ ) est inférieure au  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (6,85).

En se basant sur les conclusions de Wu et al. [WU91] (I.1.2.3.b), trois sites de surface sont présents à la surface des cristallites :



La théorie de Cases et al. [CAS89] n'en suppose que deux :



## II.4 Conclusions

Le lot de poudres synthétisées par voie humide est composé d'hydroxyapatite phosphocalcique et d'hydroxyapatite carbonatée de type mixte (A/B). La quantité d'ions phosphate et hydroxyde substituée reste toutefois globalement extrêmement faible. Il en résulte, que les propriétés physico-chimiques ou le comportement thermique de CaHA sont quasi-identiques à ceux d'une hydroxyapatite stœchiométrique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Placée au contact d'une solution aqueuse, CaHA libère des quantités non négligeables d'ions calcium et hydrogenophosphate avant d'atteindre l'équilibre de dissolution (tableau II-7). Au vu des courbes d'évolution du pH, celui-ci est considéré comme établi après 24 heures d'agitation. A cet instant, le rapport (Ca/P) des espèces en solution est supérieur au rapport (Ca/P) du solide ( $1,677 \pm 0,08$ ). Cette différence, traduit une dissolution incongruente de la poudre. Cette dernière est également caractérisée par une solubilité rétrograde, puisque son produit de solubilité  $K_{\text{SP}}$  diminue quand la température augmente.

La poudre issue de l'étape de mise à l'équilibre de dissolution (CaHAed) est parfaitement semblable à la poudre originelle (CaHA). Aucune modification structurale ou chimique n'est relevée, seule une légère augmentation de la surface spécifique est attribuée au mode d'agitation.

Enfin, d'après les théories de Wu et al. [WU91] et Cases et al. [CAS89], définies dans la partie I.1.2.3.b, et compte tenu du  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  de CaHA (6,85) et des valeurs de pH enregistrées lors de cette étude ( $5,2 < \text{pH} < 5,8$ ), quatre types de sites peuvent être portés par la surface de la poudre :  $\equiv\text{POH}$ ,  $\equiv\text{PO}^-$ ,  $\equiv\text{P}(\text{O}^-)(\text{O}^-)$  et  $\equiv\text{CaOH}_2^+$ .

# **CHAPITRE III**

## **CARACTERISATION DES POUDRES ISSUES DES EXPERIENCES DE FIXATION**



## Chapitre III Caractérisation des poudres issues des expériences de fixation

---

Les expériences de fixation se caractérisent par la mise en contact d'une suspension d'hydroxyapatite à l'équilibre thermodynamique et d'une solution aqueuse de nitrate de cadmium ; une description détaillée est donnée au chapitre IV.

L'analyse chimique des suspensions tout au long des expériences, permet de déterminer la nature et les quantités d'espèces échangées entre la solution et les particules solides. Toutefois, même si ces mesures sont nécessaires, elles ne sont pas suffisantes pour en déduire le mécanisme de fixation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  par CaHA. Pour comprendre l'évolution du système, les résultats précédents issues des expériences de fixation doivent être associés à la caractérisation structurale et thermique des poudres.

La première partie de ce chapitre présente les analyses structurales, spectrométriques, physiques et morphologiques, réalisées sur les poudres séchées à 90°C pendant 24 heures.

La deuxième partie détaille le comportement thermique des échantillons contenant moins de 0,90 mole de cadmium par mole de CaHA. Outre leur stabilité en température, cette étude permet aussi d'évaluer leur composition.

### III.1 Caractérisation des poudres brutes

Une fois les suspensions filtrées, les poudres obtenues sont placées à l'étuve pendant 24 heures à une température de 90°C. Les poudres sont alors désagglomérées par broyage à sec dans un mortier en agate puis analysées. Les techniques de caractérisations utilisées sont les mêmes que celles décrites au chapitre II.

Pour différencier les échantillons analysés au cours de cette étude (chapitre III), une notation est adoptée. Celle-ci est basée sur les paramètres expérimentaux utilisés pour leur préparation. Ainsi, l'échantillon 2ST50x1 a été obtenu pour :

- un temps de contact de 2 semaines (2S)
- une température de bain thermostaté fixé à 50°C (T50)
- un rapport molaire initial  $\frac{n_{\text{Cd}}}{n_{\text{CaHA}}}$  de  $x = [\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}^{-1}$  (x1).

Il est important de préciser que cette notation sera conservée dans toute l'étude. Un chiffre entre parenthèse peut également suivre cette notation. Il représente la quantité de cadmium fixé ( $[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ ) en mole de Cd par mole de CaHA (ex. : 120hT50x1 (0,46)).

L'analyse chimique a été réalisée dans les filtrats par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction ICP/AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), à l'aide d'un appareil Thermo-Opteck de modèle Iris (Franklin, MA, USA). Une description plus détaillée du protocole de mesure et de l'appareillage est donnée dans la partie IV.1.2.1.

### III.1.1 Etude par diffraction des rayons X

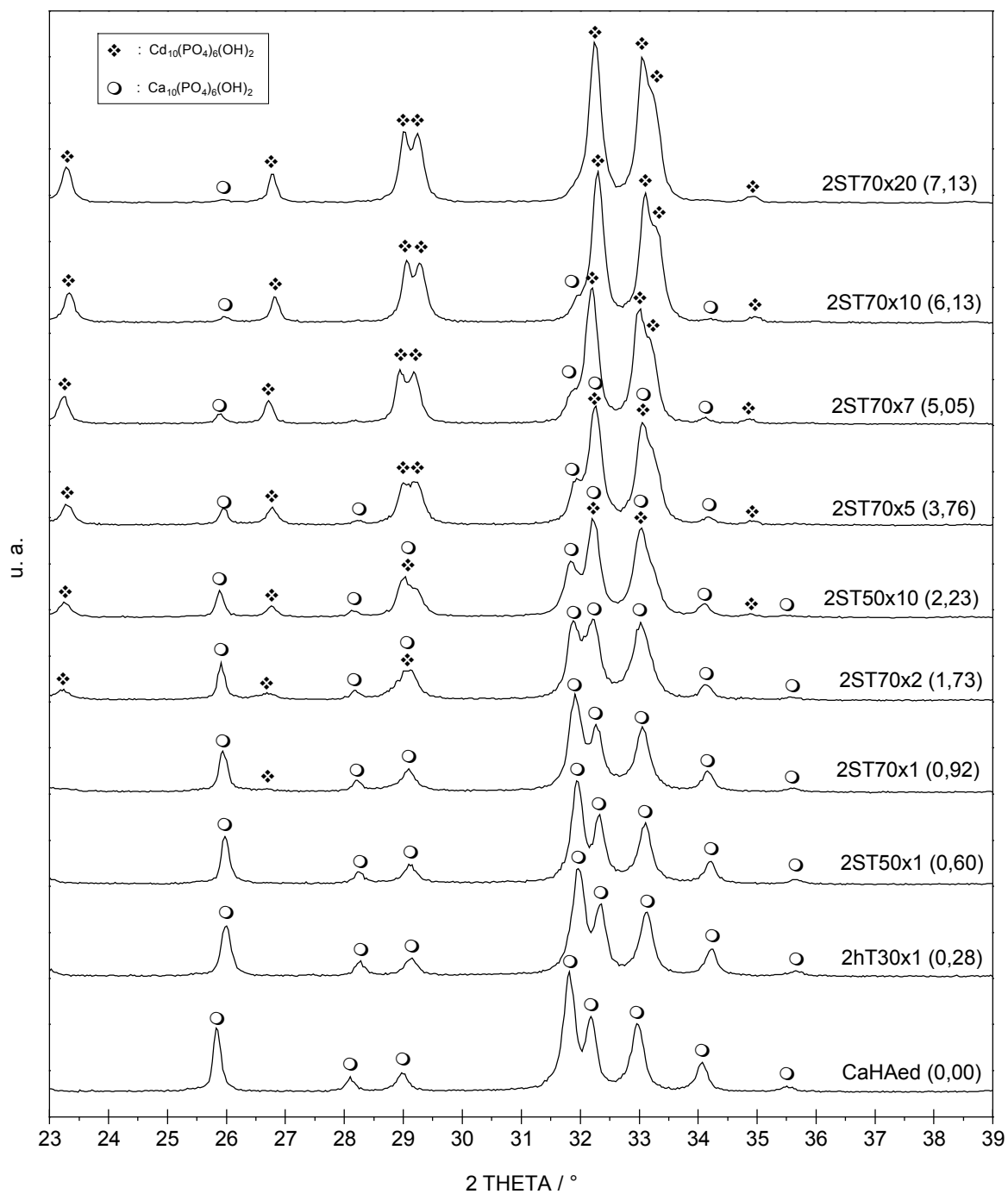
Les diagrammes de diffraction de onze échantillons, décrits pour la majorité dans le tableau III-1, sont présentés sur la figure III-1 par ordre croissant de quantité de Cd fixé.

Les échantillons contenant moins de 0,85 mole de Cd par mole de CaHA ne présentent que les pics de l'hydroxyapatite phosphocalcique (PDF 9-432). Au delà de cette valeur, une seconde phase apatitique est détectée. Les pics observés sont sans ambiguïté attribuables à l'hydroxyapatite phosphocadmique de formule générale  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (PDF 1-70-1702).

Plus la quantité de cadmium piégé est importante, et plus le rapport de l'intensité des pics  $\left( \frac{I_{\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2}}{I_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2}} \right)$  augmente. Le diffractogramme réalisé sur l'échantillon 2ST70x20, contenant  $7,13 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ , ne présente plus que des traces de l'hydroxyapatite calcique originelle.

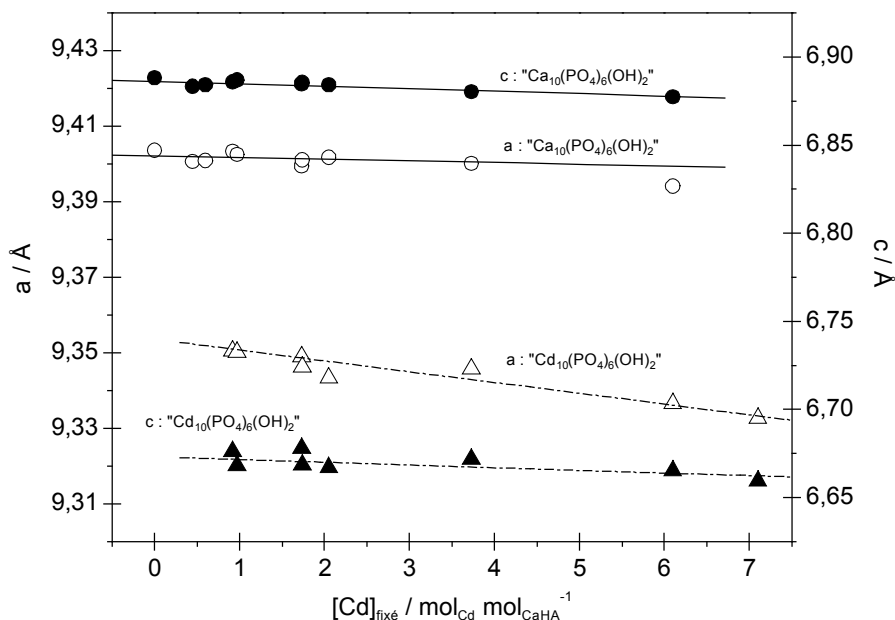
La variation de l'intensité des pics de diffraction des phases apatitiques, associée à la proximité de certains d'entre eux (figure I-10), crée un élargissement des raies observées. Leur position n'est quant à elle pas modifiée, quelle que soit la quantité de Cd piégé.





**Figure III-1** : diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons contenant entre 0 et 7,13 moles de cadmium par mole de CaHA.

Les paramètres cristallins  $a$  et  $c$  des deux phases apatitiques ont été calculés par la méthode de Rietveld (cf. II.3.1.1). Le tableau III-1 donne les valeurs obtenues pour onze échantillons, et la figure III-2 présente leur évolution en fonction de la quantité de Cd contenue dans les poudres.



**Figure III-2** : variation des paramètres cristallins  $a$  et  $c$  des phases ( $\bullet$ ,  $\circ$ )  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et ( $\blacktriangle$ ,  $\triangle$ )  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , observées sur les échantillons décrits dans le tableau III-1.

**Tableau III-1** : paramètres cristallins des phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et/ou  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  mises en évidence sur les poudres issues des expériences de fixation.

Echantillon	$t_{\text{contact}}$	$T_{\text{bain}}$ / °C	$[Cd]_0$ / mol	$[Cd]_{\text{fixé}}$ $\text{mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$			$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$		
					$a$ / Å	$c$ / Å	$c/a$	$a$ / Å	$c$ / Å	$c/a$
CaHAed	24 h	30	-	0,00	9,404	6,887	0,732	-	-	-
96hT50x1	96 h	50	1	0,45	9,401	6,883	0,732	-	-	-
2ST50x1	2 Sem	50	1	0,60	9,401	6,884	0,732	-	-	-
2ST70x1	2 Sem	70	1	0,92	9,403	6,886	0,732	9,350	6,676	0,714
2ST50x2	2 Sem	50	2	0,97	9,403	6,887	0,732	9,350	6,668	0,713
2ST70x2	2 Sem	70	2	1,73	9,399	6,885	0,732	9,349	6,678	0,714
2ST50x5	2 Sem	50	5	1,74	9,401	6,885	0,732	9,346	6,669	0,714
2ST50x7	2 Sem	50	7	2,05	9,402	6,884	0,732	9,343	6,667	0,714
2ST70x5	2 Sem	70	5	3,73	9,400	6,881	0,732	9,346	6,672	0,714
2ST70x10	2 Sem	70	10	6,10	9,395	6,877	0,732	9,337	6,665	0,714
2ST70x20	2 Sem	70	20	7,10	-	-	-	9,333	6,660	0,714

Les paramètres cristallins  $a$  et  $c$  déterminés pour l'hydroxyapatite phosphocalcique évoluent très peu avec la quantité de cadmium fixé (figure III-2). Une variation de plus ou moins 0,005 Å est observée autour des valeurs  $a = 9,400$  Å et  $c = 6,882$  Å (tableau III-1). Ces variations, ne sont en aucun cas comparables aux diminutions nettes relevées par Nounah et al. [NOU92a] lors de la substitution des ions calcium par les ions cadmium (tableau I-4). Ainsi, au cours de la réaction de piégeage, la phase  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  détectée ne s'enrichit pas, ou très peu, en cadmium.

D'après les valeurs de  $a$  et  $c$  calculées (tableau III-1), et les travaux de Nounah et al. [NOU92a], la seconde phase apatitique, détectée pour environ 1 mole de Cd fixé par mol de CaHA, est une solution solide  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  fortement chargée en cadmium ( $x > 6$ ). Les paramètres de maille de cette phase diminuent progressivement avec l'augmentation de la quantité de cadmium piégé, et tendent vers ceux d'une hydroxyapatite phosphocadmique  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (tableau I-4).

Ainsi, pour une quantité de cadmium fixé supérieure à 0,85 mole par mole de CaHA, la caractérisation par diffraction des rayons X permet de détecter deux phases distinctes : une hydroxyapatite calcique, et une hydroxyapatite calcocadmique fortement chargée en cadmium. Au fur et à mesure que la quantité de Cd piégé augmente, les pics de diffraction des rayons X de l'hydroxyapatite calcique s'estompent, alors que ceux de la solution solide s'intensifient. En outre, la structure de cette dernière est d'autant plus proche d'une hydroxyapatite cadmique, que la quantité de cadmium fixé est importante.

Il est enfin important de signaler, qu'une fois la poudre séparée de la solution aqueuse de nitrate de cadmium, aucune modification cristallographique n'est observée, même après plus de deux ans de stockage.

### III.1.2 Etude par spectrométrie d'absorption infrarouge

Sur la figure III-3 sont représentés neuf spectres d'absorption infrarouge, correspondant à des échantillons contenant de 0 à 7,13 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>. Ces spectres sont classés par ordre croissant de Cd fixé, et sont nommés de A à I.

Quelle que soit la quantité de cadmium immobilisé, les spectres sont caractéristiques des hydroxyapatites, et ne présentent aucune autre phase du type : hydroxyde, oxyde (CdO, CaO), carbonate (CdCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>) ou phosphate (Cd<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>).

En fonction de la teneur en cadmium, il intervient de nettes modifications de toutes les bandes de vibration attribuables aux ions hydroxyde ( $\nu_L$ ,  $\nu_S$ ) et aux ions phosphate ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ , et  $\nu_4$ ) ; ces bandes ont été définies dans le tableau I-1 et illustrées sur la figure I-1. Leur évolution avec la quantité de cadmium fixé est présentée sur la figure III-4.

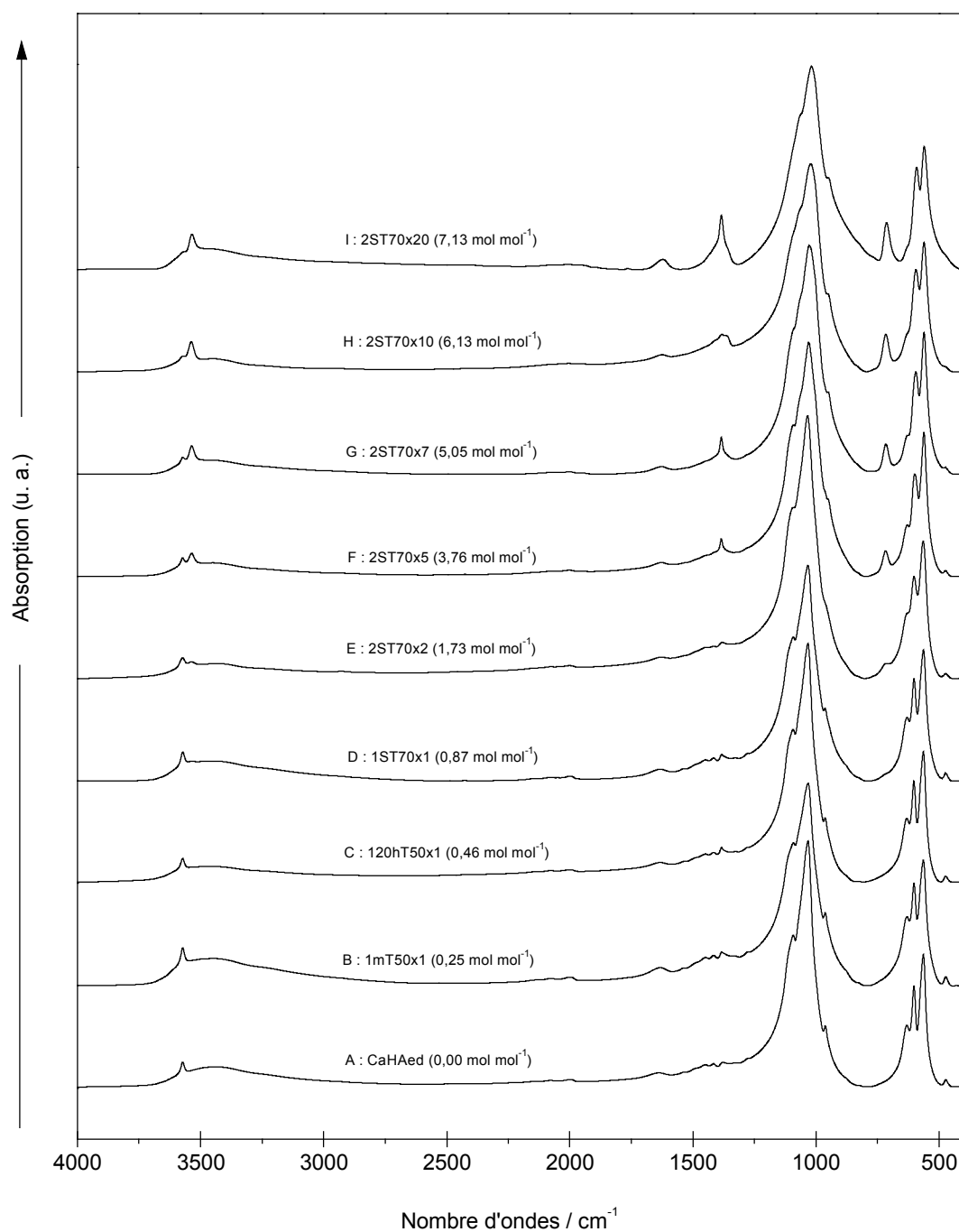
De façon identique aux résultats obtenus par diffraction des rayons X, les bandes observées sur la figure III-4 sont attribuables à une hydroxyapatite calcique et une hydroxyapatite calcocadmée riche en cadmium. La figure III-4 (d) indique en effet, qu'entre les échantillons F (2ST50x5) et I (2ST70x20) le maximum de la bande  $\nu_L$  OH de la phase cadmée s'est sensiblement déplacé de  $720 \text{ cm}^{-1}$  à  $715 \text{ cm}^{-1}$ . Or, d'après les travaux de Nounah et al. [NOU92a] (tableau I-5), la première valeur correspond à une solution solide  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (avec  $8 > x > 6$ ), et la deuxième à une hydroxyapatite cadmique.

Lorsque la quantité de cadmium piégé augmente, l'intensité relative des bandes caractéristiques de la phase  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  diminue, alors que celle de la solution solide augmente.

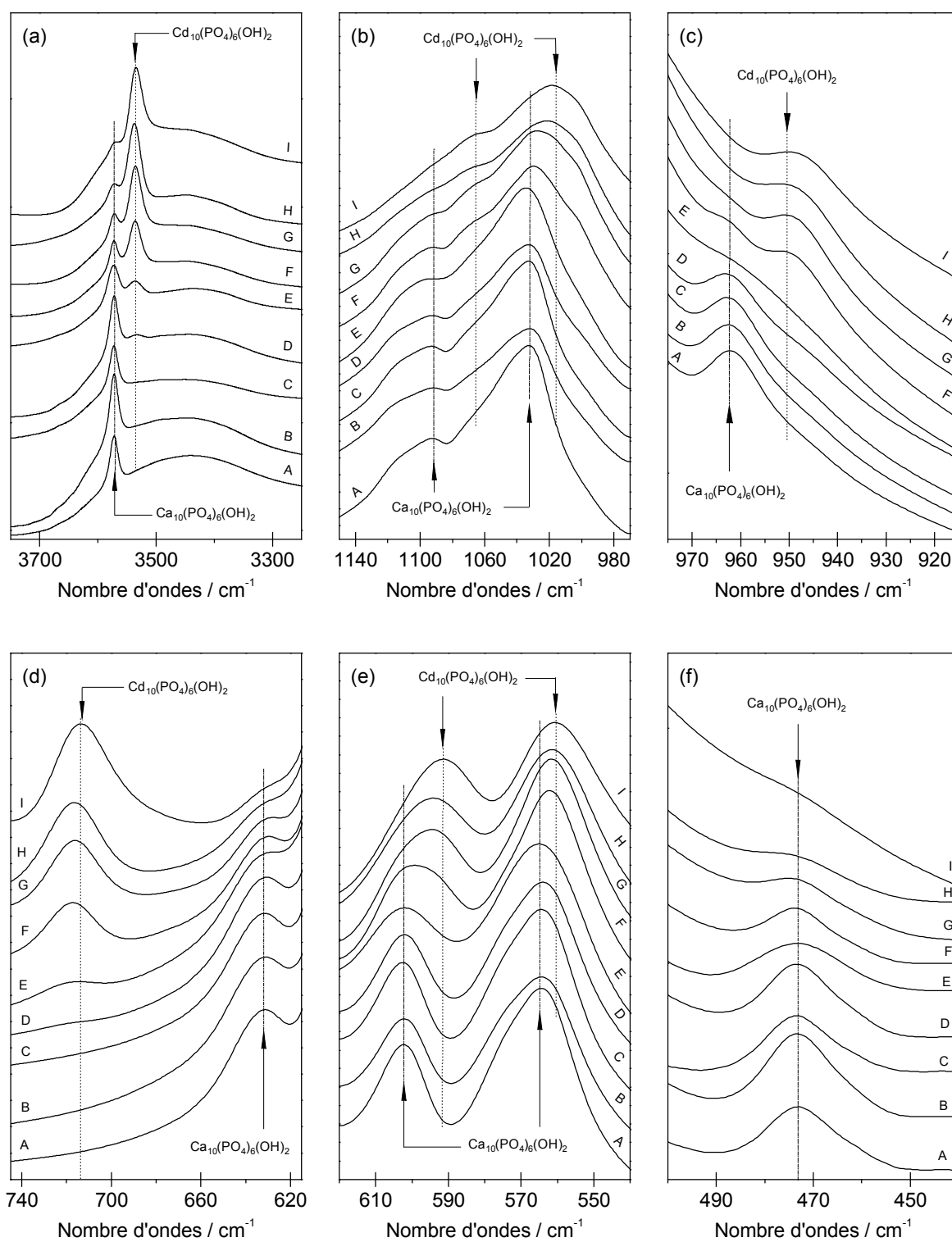
L'illusion de déplacement des bandes observée sur les figures III 4 (b) et (e), n'est pas liée à la substitution progressive des ions calcium par les ions cadmium dans CaHA. Ce phénomène est tout simplement dû au chevauchement progressif des bandes  $\nu_3 \text{ PO}_4$  ou  $\nu_4 \text{ PO}_4$  des deux phases apatitiques.

De manière équivalente aux observations faites sur les diffractogrammes, la solution solide apparaît distinctement sur les échantillons contenant plus de  $0,85 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$  (figure III-4 (a), (c) et (d)). Toutefois, une étude plus minutieuse du domaine spectral centré sur la bande  $\nu_S$  OH de  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (figure III-5), indique la formation d'un épaulement dès  $0,46 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$  (échantillon C : 120hT50x1). Celui-ci, est cependant le seul indice indiquant la présence d'une solution solide pour une quantité de cadmium piégé inférieure à  $0,85 \text{ mol} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ .

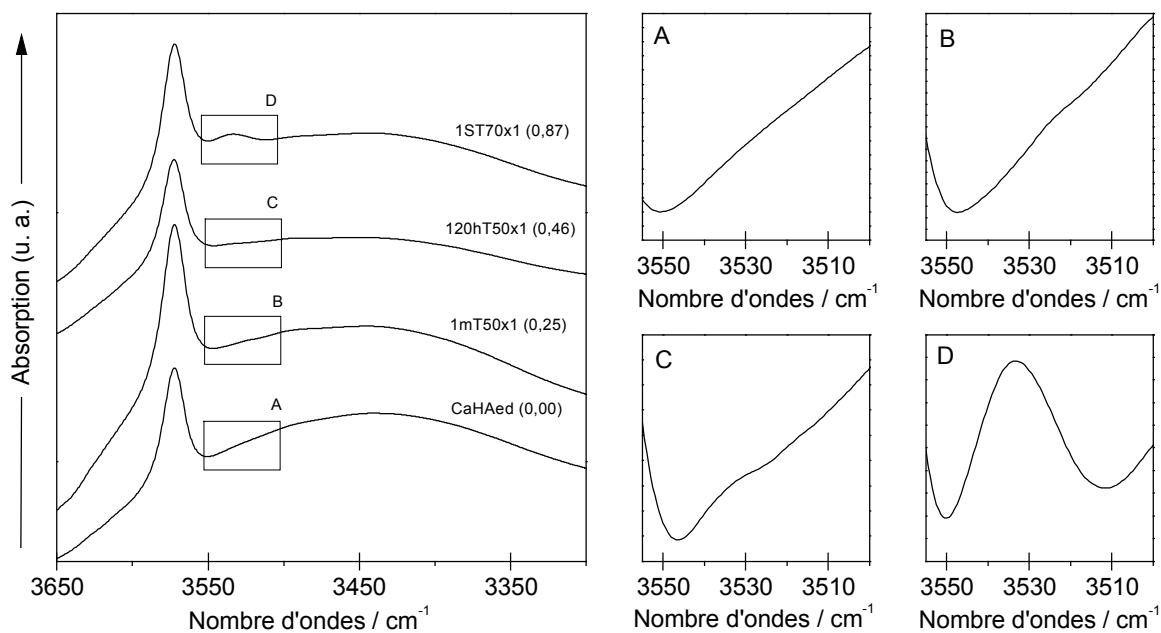
L'évolution des bandes relatives aux modes  $\nu_2 \text{ CO}_3$  et  $\nu_3 \text{ CO}_3$  a également été suivie en fonction de la quantité de cadmium fixé. La figure III-6 montre que ces bandes ne sont pas modifiées pour des quantités de cadmium inférieures à 0,87 mole par mole de CaHA (échantillon D : 1ST70x1). Au-delà de cette valeur, l'intensité des bandes et des épaulements diminue progressivement. Leur disparition est effective sur le spectre de l'échantillon I (2ST70x20) le plus chargé en cadmium. A l'inverse, la bande attribuée au groupement  $\text{NO}_3$  ( $1384 \text{ cm}^{-1}$ ), voit son intensité multipliée par huit entre les échantillons 1ST70x1 ( $0,87 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ) et 2ST70x20 ( $7,13 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ). L'augmentation de la quantité de résidus nitrés dans la poudre est liée à la nature du sel de cadmium utilisé pour ces expériences ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2, 4 \text{ H}_2\text{O}$ ). La multiplication par 20 de la concentration en cations  $\text{Cd}^{2+}$  entre les échantillons 1ST70x1 et 2ST70x20, entraîne nécessairement l'introduction de 20 fois plus d'ions  $\text{NO}_3^-$  susceptibles de neutraliser la charge de surface de l'hydroxyapatite.



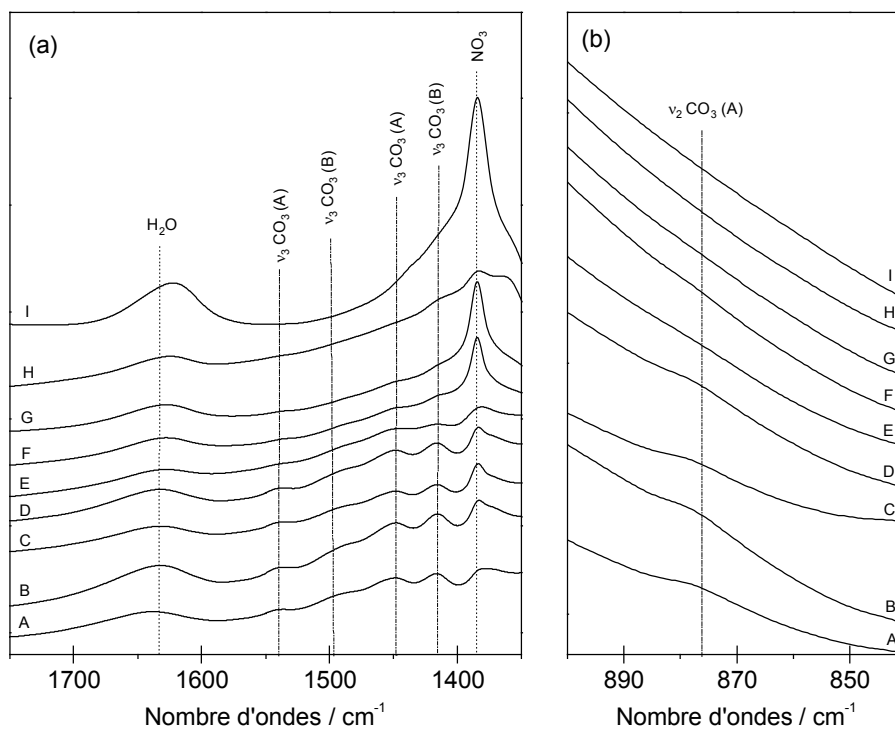
**Figure III-3** : spectres d'absorption infrarouge de la poudre référence CaHAed, et de huit échantillons contenant de 0,25 à  $7,13 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ .



**Figure III-4** : détails des spectres infrarouges de la figure III-3 ; les figures (a), (b), (c), (d), (e) et (f) sont centrées respectivement sur les domaines  $\nu_S$  OH,  $\nu_3$  PO<sub>4</sub>,  $\nu_1$  PO<sub>4</sub>,  $\nu_L$  OH,  $\nu_4$  PO<sub>4</sub> et  $\nu_2$  PO<sub>4</sub> des composés apatitiques.



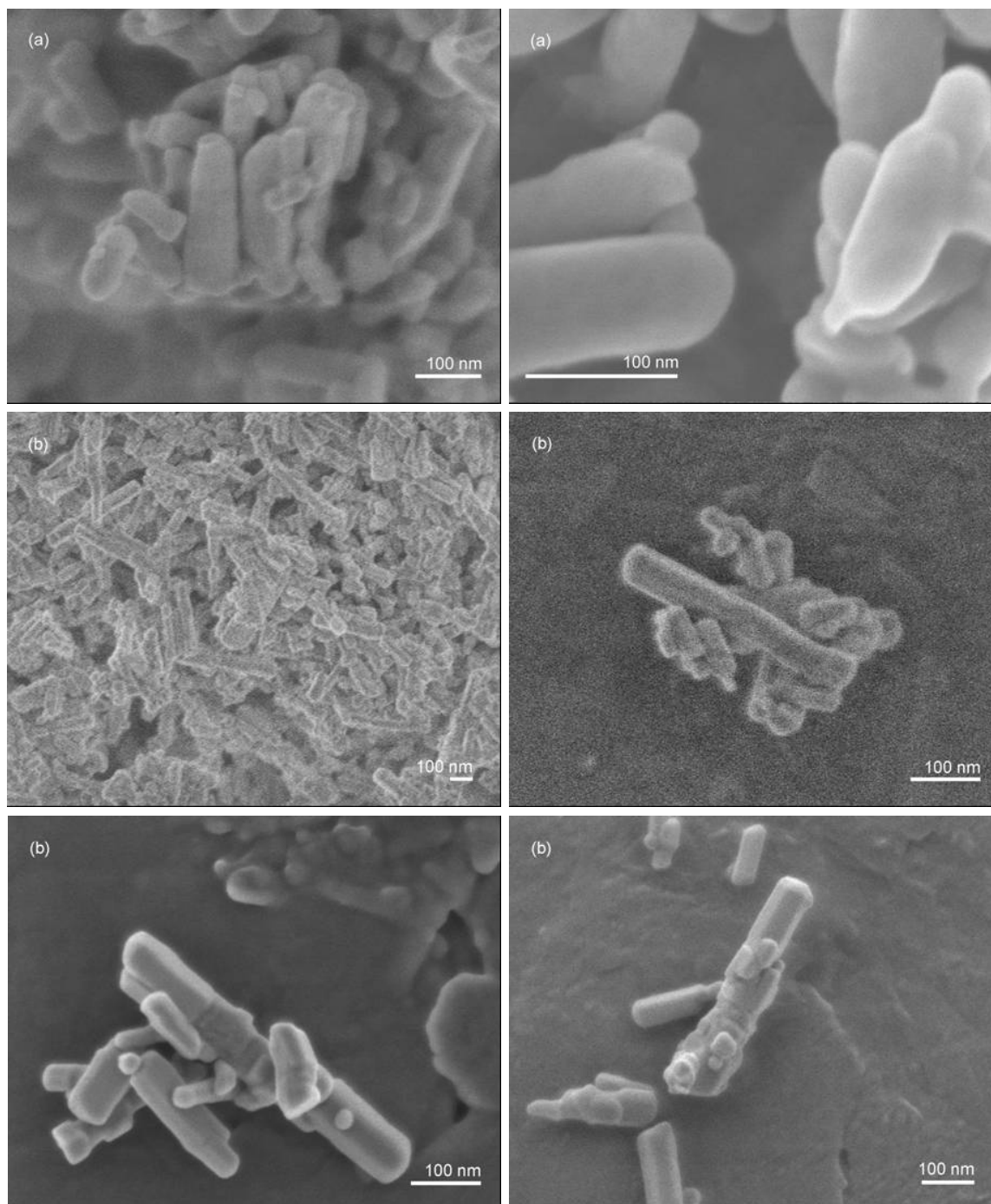
**Figure III-5** : spectres infrarouges centrés sur la bande  $\nu_s$  OH apatitique, pour les échantillons A (CaHAed), B (1mT50x1), C (120hT50x1) et D (1ST70x1) de la figure III-3.



**Figure III-6** : détails des spectres infrarouges de la figure III-3 ; (a) et (b) sont centrées respectivement sur les domaines  $\nu_3$   $\text{CO}_3$  et  $\nu_2$   $\text{CO}_3$ .

### III.1.3 Evolution morphologique et physique des échantillons

Les micrographies présentées figure III-7 ont été réalisées sur les échantillons 2ST70x1 (figure III-7 (a)) et 2ST70x10 (figure III-7 (b)) contenant respectivement 0,92 et 6,13 moles de Cd par mole de CaHA.



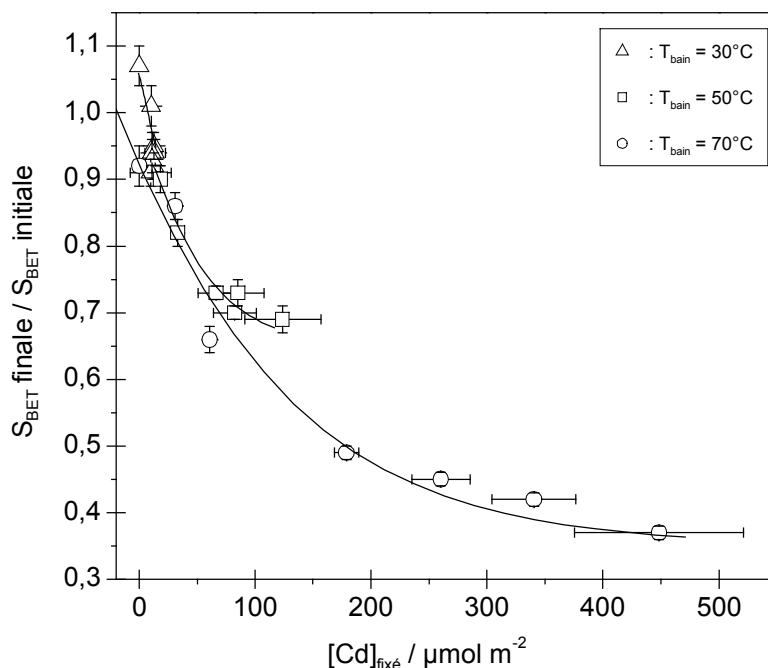
**Figure III-7** : micrographies MEB des échantillons : (a) 2ST70x1 contenant 0,92 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>, et (b) 2ST70x10 contenant 6,13 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>.



Après deux semaines d'agitation dans une solution de cadmium de 1 mole par mole de CaHA à 70°C (échantillon 2ST70x1), les grains sont sensiblement plus arrondis et plus longs que pour la poudre à l'équilibre de dissolution CaHAed (figure II-10 (b)). Pour les mêmes conditions de température et de temps d'agitation, mais dans une solution dix fois plus concentrée (échantillon 2ST70x10), les modifications sont beaucoup plus importantes. Les figures III-7 (b) indiquent une importante hétérogénéité dans la longueur des grains ; certains pouvant dépasser 400 nm. Leur morphologie très longiligne témoigne d'une croissance aciculaire. Des facettes apparaissent, et révèlent la structure hexagonale des cristaux.

L'analyse par contraste chimique des échantillons (détecteur BSE), indique une répartition homogène du cadmium à la surface des agglomérats, et ne fait apparaître aucun autre solide.

Les modifications morphologiques des poudres lors de la fixation du cadmium, sont également accompagnées par une évolution de leur surface spécifique. La figure III-8 montre que quelles que soient les conditions expérimentales, plus la quantité de Cd piégé est importante, plus la surface spécifique des poudres diminue. Les paramètres expérimentaux de chaque point de cette figure sont donnés dans le tableau III-2.



**Figure III-8** : évolution de la surface spécifique des échantillons décrits dans le tableau III-2 en fonction de la quantité de cadmium fixé (exprimée en  $\mu\text{mol}$  de Cd par unité de surface finale de poudre).

**Tableau III-2** : modification de la surface spécifique de le poudre CaHA, soumise à 2 semaines d'agitation (sauf contre indication) dans des conditions expérimentales variables.

	T <sub>bain</sub>	[Cd] <sub>o</sub>	S <sub>BET</sub> initiale	S <sub>BET</sub> finale	$\frac{S_{BET} \text{ finale}}{S_{BET} \text{ initiale}}$	[Cd] <sub>fixé</sub>	/ μmol m <sup>-2</sup> S <sub>BET</sub> init.	/ μmol m <sup>-2</sup> S <sub>BET</sub> fin.
	/ °C	/ mol mol <sup>-1</sup>	/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	/ m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		/ mol mol <sup>-1</sup>		
CaHAed	30	0	35,7	38,2	1,07	équilibre de dissolution		
2ST30x1	30	1	35,7	37,0	1,03	0,38	10,5	10,2
2ST30x1	30	1	42,8	39,9	0,93	0,45	10,4	11,1
2ST30x2	30	2	35,7	34,0	0,95	0,44	12,2	12,8
2ST30x5	30	5	35,7	33,0	0,92	0,42	11,8	12,7
2ST30x10	30	10	35,7	33,5	0,94	0,46	12,8	13,6
2ST30x20	30	20	35,7	32,5	0,91	0,47	13,1	10,1
2ST50x1	50	1	35,7	32,2	0,92	0,60	16,7	18,4
2ST50x2	50	2	35,7	29,2	0,83	0,97	27,1	33,1
2ST50x5	50	5	35,7	26,1	0,74	1,74	48,4	66,3
2ST50x7	50	7	35,7	24,8	0,71	2,05	57,2	82,3
2ST50x10	50	10	35,7	26,1	0,73	2,23	62,2	85,2
2ST50x20	50	20	35,7	24,6	0,69	3,06	85,3	123,8
CaHAed*	70	0	35,7	33,0	0,94	équilibre de dissolution		
2ST70x1	70	1	35,7	30,8	0,88	0,92	26,8	31,0
2ST70x2	70	2	42,8	28,5	0,66	1,74	40,4	60,7
2ST70x5	70	5	42,8	20,9	0,49	3,76	87,3	178,8
2ST70x7	70	7	42,8	19,3	0,45	5,04	117,3	260,2
2ST70x10	70	10	42,8	17,9	0,42	6,13	142,6	340,4
2ST70x20	70	20	42,8	15,8	0,37	7,13	165,8	448,5

\* : 1 semaine d'agitation

### III.1.4 Discussion

Les spectres infrarouges et les diffractogrammes des poudres issues des expériences de fixation présentent, pour une quantité de cadmium piégé supérieure à environ 0,90 mole par mole de CaHA, une seconde phase apatitique. Les résultats s'accordent à la décrire comme une solution solide  $Ca_{10-x}Cd_x(PO_4)_6(OH)_2$  fortement chargée en cadmium. Sa composition évolue avec la quantité de Cd piégé, et tend vers celle de l'hydroxyapatite cadmique.

Au-delà de la limite de  $0,90 \text{ mol}_{Cd} \text{ mol}_{CaHA}^{-1}$ , la poudre est ainsi constituée de l'hydroxyapatite calcique originelle et d'une solution solide. La proportion des deux phases est variable et dépend de la quantité de Cd fixé. L'augmentation de cette dernière entraîne la disparition progressive de l'hydroxyapatite calcique au profit de la solution solide.

La composition biphasée de la poudre, associée à la répartition homogène et uniforme du cadmium à la surface des grains, indiquent que ces derniers ne sont pas composés d'une solution solide uniforme mais de deux phases apatitiques contiguës. Ces résultats contredisent les hypothèses de plusieurs auteurs [AVN68; FED99; JEA94; McG00], qui décrivent les poudres issues des expériences de fixation comme des solutions solides homogènes pouvant

être définies par une formule simple du type  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , où  $x$  représente la quantité de cadmium fixé en mole par mole d'hydroxyapatite.

Outre les modifications chimiques, le piégeage du Cd génère des transformations physiques de CaHA. Ainsi, au cours de la fixation du Cd, une croissance aciculaire importante de certains grains est accompagnée par la diminution de la surface spécifique de la poudre. Ces observations indiquent qu'un phénomène de grossissement de grains, bien connu pour les apatites [NEU58] (I.3.1), prend place dans les suspensions. Celui-ci pourrait être défini plus exactement comme un mûrissement d'Ostwald, puisque certains grains semblent grossir exagérément au dépend d'autres.

L'incorporation du Cd dans une solution solide pourrait alors se produire par l'intermédiaire du grossissement des grains par mûrissement d'Ostwald. Toutefois, cette hypothèse n'est strictement valable que pour des quantités de cadmium fixé supérieures à 0,90 mole par mole de CaHA, pour lesquelles la solution solide est effectivement observée.

## III.2 Comportement thermique des poudres

L'analyse des poudres brutes après expériences de fixation ne permet pas d'évaluer la composition des poudres contenant moins de 0,90 mole de Cd par mole de CaHA.

De manière équivalente à ce qui a été montré pour l'hydroxyapatite dans la partie II.2.2, l'analyse des réactions et des produits formés au cours de la calcination est une méthode sensible de caractérisation des poudres. Ainsi, l'étude du comportement thermique des échantillons contenant moins de 0,90 mole de Cd par mole de CaHA, a pour but de préciser leur composition.

### III.2.1 Etude expérimentale

Les résultats exposés dans cette partie sont issus de l'analyse thermique des poudres contenant moins de 0,90 mole de Cd par mole de CaHA. Ils peuvent découler d'analyses réalisées en température (TD/TG/SM, DRX en température), ou d'analyses effectuées sur les échantillons préalablement calcinés (DRX, FTIR, analyse chimique élémentaire).

#### III.2.1.1 Analyses par couplage ATD/ATG/SM

Les figures III-9 et III-10 présentent les courbes ATG, ATD et DTG de huit échantillons décrits dans le tableau III-3. Leur comportement thermique est comparé à celui de l'hydroxyapatite à l'équilibre de dissolution CaHAed (II.3.1.3). Ces analyses ont été réalisées sous balayage d'hélium ( $80 \text{ mL mn}^{-1}$ ), avec une vitesse de montée en température de  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$ .

Les courbes d'analyses thermogravimétriques présentent un profil équivalent de celui de CaHAed dans les zones de températures 30°C-800°C et 1000°C-1400°C (figure III-10 (a), (c) et (e)). Par contre, la gamme de température intermédiaire 800°C-1100°C est le siège d'une importante perte de masses, qui croît lorsque la quantité de cadmium piégé augmente.

Les courbes DTG ont été divisées en quatre domaines (figure III-9), qui correspondent à ceux définis précédemment pour CaHAed (II.3.1.3.b). Les pertes de masse enregistrées pour chacun sont reportées dans le tableau III-3.

Le premier domaine de température (50°C-600°C) se caractérise par des pertes de masse qui ne varient pas avec la quantité de cadmium immobilisé. Elles oscillent entre 1,34% et 1,89%, et sont proches de celle enregistrée pour CaHAed (1,64%). La figure III-11 met en évidence les mêmes départs gazeux que pour l'échantillon référence (CaHAed) : une faible émission d'eau (masse 17 et 18) et de dioxyde de carbone (masse 12, 44 et 45) entre 300°C et 450°C, et un premier départ de résidus azotés entre 350°C et 550°C (masse 30 et 46).

Entre 600°C et 800°C (domaine II), les pertes de masses sont relativement constantes et correspondent aux départs de composés azotés (masse 30, 32 et 46 figure III-11). Elles sont comprises entre 1,20% et 1,30%, et sont légèrement plus importantes que les pertes enregistrées pour la poudre CaHAed ( $\Delta m_{II} = 1,00\%$ , tableau II-5).

Le troisième domaine a été délimité entre 800°C et 1250°C. La perte de masse brutale enregistrée entre 800°C et 1100°C augmente avec la quantité de cadmium fixé. Elle est ainsi multipliée par trois entre l'échantillon 1mT70x1 et 1ST70x1 contenant respectivement 0,19 et 0,87 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>.

En fait, les courbes DTG indiquent deux pertes de masses successives, définies par deux pics à 950°C et 990°C (figure III-9). Chacun d'eux est accompagné d'une réaction endothermique observée sur les courbes d'analyses thermiques différentielles (figure III-10 (b), (d) et (f)).

Le premier pic endothermique, s'étend de 700°C à environ 1000°C avec un maximum à 900°C. Il est large et bien défini même pour de faibles quantités de cadmium immobilisé. Son intensité augmente légèrement avec cette dernière.

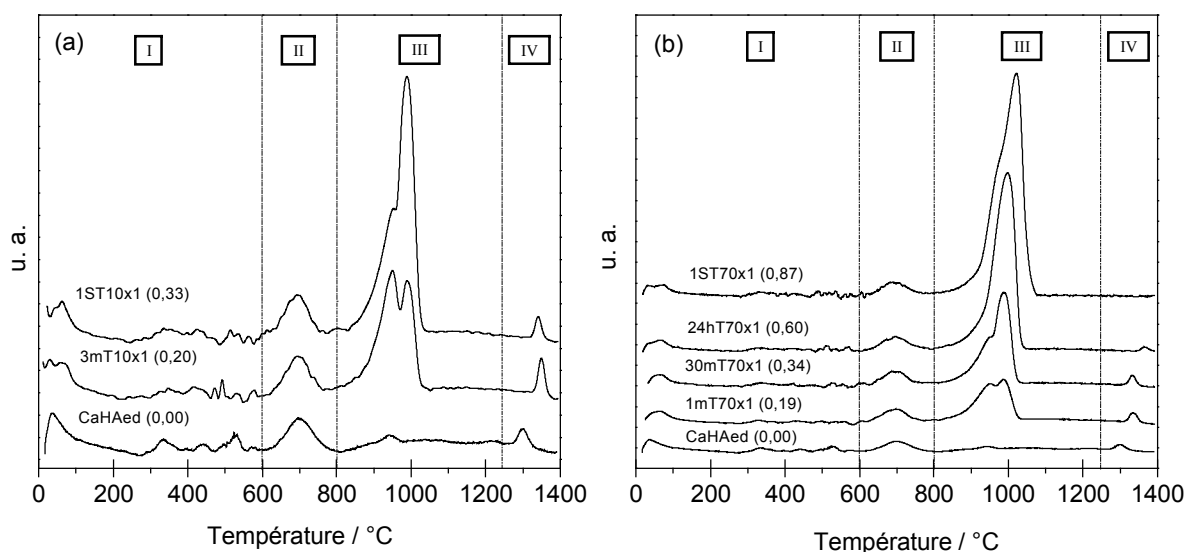
Le second est centré sur 950-1000°C. Il est à peine détectable pour de faibles quantités de cadmium fixé ( $[Cd]_{\text{fixé}} \leq 0,40 \text{ mol mol}^{-1}$ ), mais voit son intensité croître fortement avec celle-ci.

Il est à noter, que les mêmes variations sont observées pour les vitesses de perte de masse (DTG) qui caractérisent chacune de ces réactions.

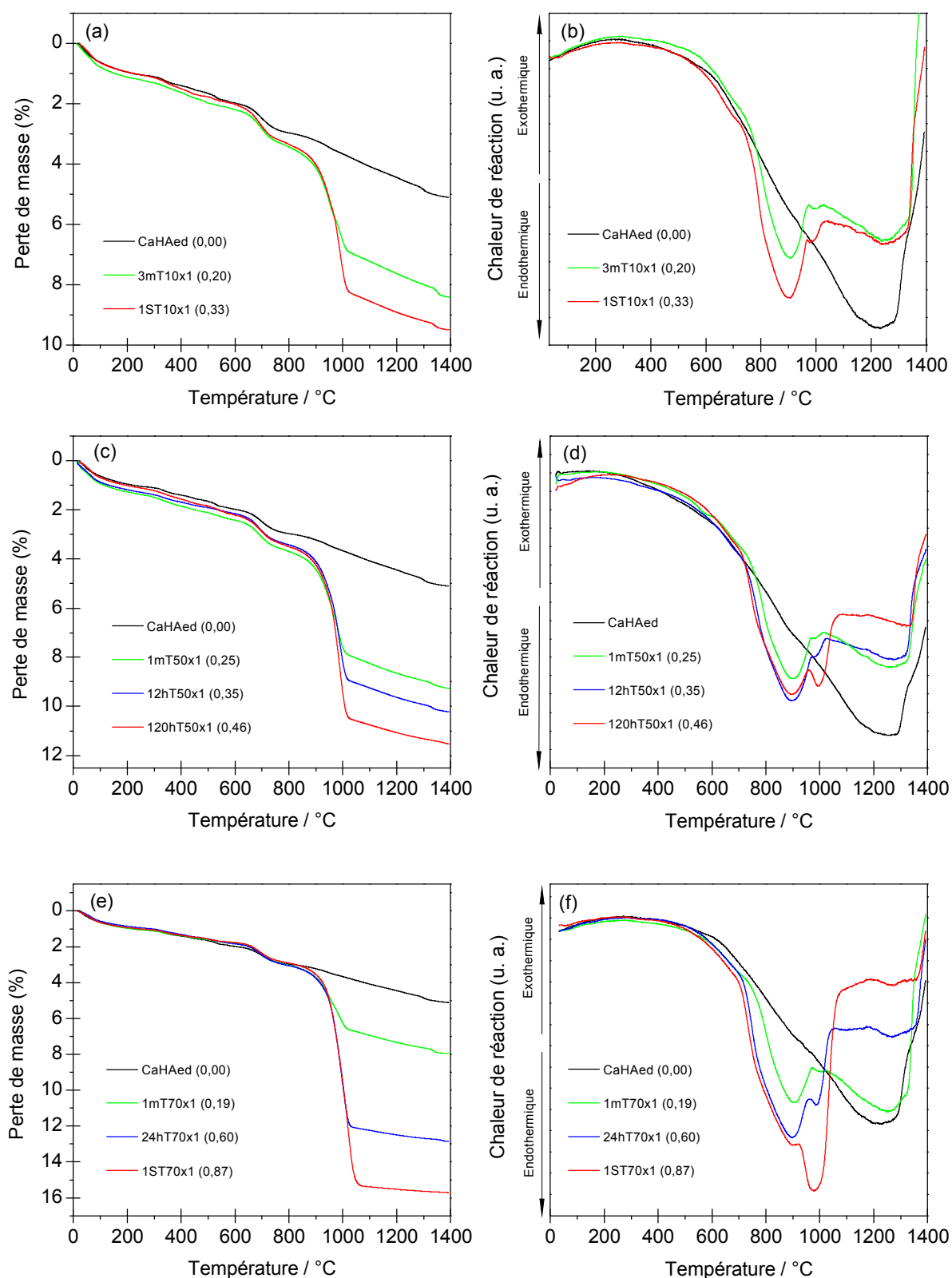
Les courbes d'émission gazeuse font apparaître en plus du dégagement de  $\text{CO}_2$ , décrit précédemment pour la poudre  $\text{CaHAed}$  (II.3.1.3.b), un départ d'eau entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1050^\circ\text{C}$ . Celui-ci semble correspondre au pic DTG situé à  $990^\circ\text{C}$  (figure III-12). Tout comme ce dernier, l'intensité du pic d'émission est d'autant plus intense, que la quantité de cadmium fixé est importante (masse 17 et 18, figure III-11).

La perte de masse enregistrée, dans le domaine IV ( $1250^\circ\text{C}$  à  $1375^\circ\text{C}$ ) diminue sensiblement avec  $[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$  (tableau III-3). Le léger décrochement observé à  $1350^\circ\text{C}$  sur les courbes thermogravimétriques (figure III-10 (a), (c) et (e)), s'estompe au fur et à mesure que  $[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$  augmente. De la même manière, l'intensité du pic endothermique large observé pour  $\text{CaHAed}$  diminue progressivement. Ces phénomènes s'accompagnent également de la disparition du dégagement d'eau enregistré à  $1350^\circ\text{C}$  (masse 17 et 18, figure III-11).

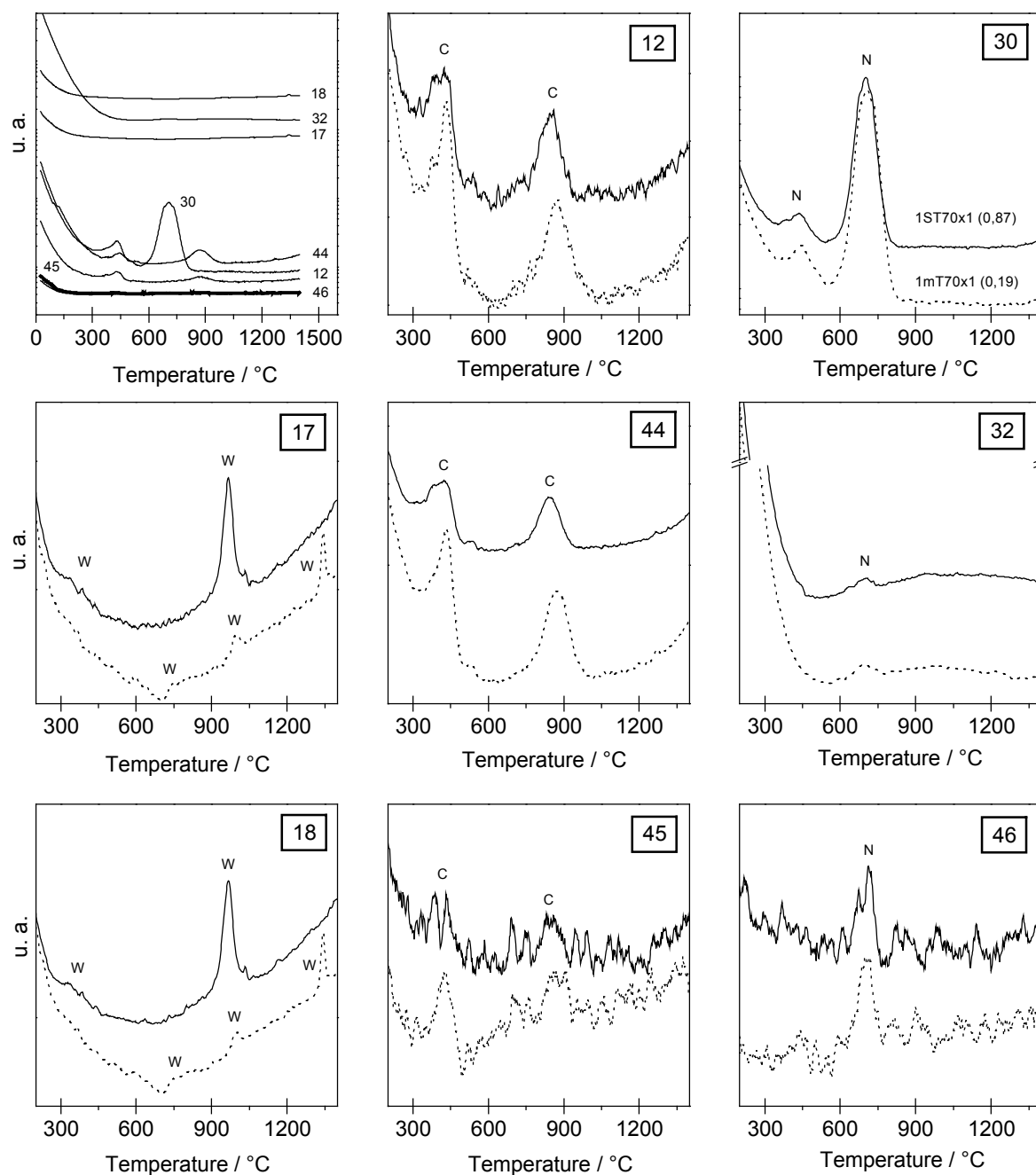
Il est également important de signaler que la perte de masse continue observée entre  $1050^\circ\text{C}$  et  $1300^\circ\text{C}$  voit sa vitesse diminuer avec la quantité de Cd fixé. Ainsi, entre l'échantillon 3mT10x1 ( $0,20 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ) et 1ST70x1 ( $0,87 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ), la pente passe de  $-0,38\%$  à  $-0,12\%$  tous les  $100^\circ\text{C}$ .



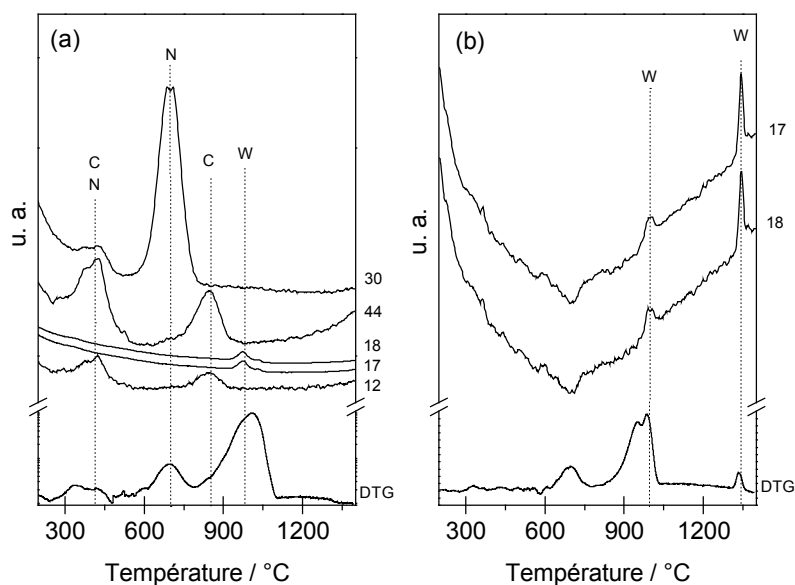
**Figure III-9** : dérivées des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG), réalisées à  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$  sous hélium ( $80 \text{ mL mn}^{-1}$ ), des échantillons obtenus pour une concentration initiale en cadmium de 1 mole par mole de  $\text{CaHA}$ , des temps de contact variable et une température de bain thermostaté de (a)  $10^\circ\text{C}$ , et (b)  $70^\circ\text{C}$ .



**Figure III-10 :** (a), (c) et (e) courbes d'analyses thermogravimétriques (TG), et (b), (d) et (f) courbes thermiques différentielles (TD) des échantillons décrit dans le tableau III-3. Ces analyses thermiques ont été réalisées sous hélium ( $80 \text{ mL mn}^{-1}$ ) avec une vitesse de montée en température de  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$ .



**Figure III-11** : émission des masses 12, 17, 18, 30, 32, 44, 45 et 46 au cours du traitement thermique sous He ( $80 \text{ mL mn}^{-1}$ ,  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$ ) des échantillons (.....) 1mT70x1 et (—) 1ST70x1, contenant respectivement 0,19 et 0,87 mole de Cd par mole de CaHA. (C) représente un départ de composés carbonés, (N) de résidus azotés et (W) d'eau.



**Figure III-12** : DTG et évolution des masses 12, 17, 18, 30 et 44 en fonction de la température pour les échantillons **(a)** 1ST70x1, et **(b)** 1mT70x1. (C) représente un départ de composés carbonés, (N) de résidus azotés et (W) d'eau.

**Tableau III-3** : pertes de masse enregistrées lors du traitement thermique de différents échantillons ; réalisé sous atmosphère inerte (He, 80 mL mn<sup>-1</sup>) avec une rampe de 10°C mn<sup>-1</sup>.

Caractéristiques des échantillons	Température de calcination / °C							Perte totale 50-1375°C
	$t_{\text{contact}}$	$T_{\text{bain}}$ / °C	$[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ /mol mol <sup>-1</sup>	50 I	600 II	800 III	1250 IV	
CaHAed	-	-	0,00	1,67 %	1,00 %	1,66 %	0,44 %	4,77 %
1mT70x1	1 mn	70	0,19	1,57 %	1,24 %	4,42 %	0,44 %	7,66 %
3mT10x1	3 mn	10	0,20	1,83 %	1,26 %	4,42 %	0,50 %	8,01 %
1mT50x1	1 mn	50	0,25	1,87 %	1,27 %	5,12 %	0,42 %	8,68 %
1ST10x1	1 Sem	10	0,33	1,79 %	1,30 %	5,73 %	0,40 %	9,22 %
12hT50x1	12 h	50	0,35	1,70 %	1,26 %	6,37 %	0,40 %	9,74 %
120hT50x1	120 h	50	0,46	1,89 %	1,28 %	7,71 %	0,28 %	11,16 %
24hT70x1	24 h	70	0,60	1,34 %	1,20 %	9,55 %	0,15 %	12,54 %
1ST70x1	1 Sem	70	0,87	1,49 %	1,20 %	12,68 %	0,09 %	15,45 %



### III.2.1.2 Analyses par diffraction des rayons X

#### III.2.1.2.a Technique de caractérisation

La diffraction des rayons X en température permet d'identifier la structure cristalline d'un composé à une température donnée. Les diffractogrammes sont enregistrés avec la radiation  $\text{CuK}\alpha$  (40 kV, 30 mA) sur un diffractomètre Bruker D8Advance, équipé d'un four haute température (Anton Paar HTK 16 avec support de chauffage en platine) et d'un détecteur à scintillation précédé d'un monochromateur (cristal en graphite). Les diagrammes sont collectés dans le domaine angulaire  $20^\circ$ - $55^\circ$  (en  $2\theta$ ), sous air. Le pas est fixé à  $0,03^\circ$  avec un temps de comptage de 5 secondes. La vitesse de chauffe est fixée à  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$ , et l'acquisition des données débute dès que la température de consigne est atteinte. Les cycles thermiques s'étendent de l'ambiante à  $1100^\circ\text{C}$ .

Les diagrammes de diffraction réalisés sur les poudres préalablement calcinées, sont enregistrés sur le même matériel et avec les mêmes paramètres que précédemment (II.2.2.1). Pour des questions de sécurité évidentes, les calcinations ont été effectuées dans un four clos, maintenu sous balayage d'air. Le four utilisé dans ce travail est constitué d'un tube vertical en alumine entouré d'éléments chauffants en superkantal ( $\text{MoSi}_2$ ). Sa sortie basse est dotée d'un système de bullage, permettant de piéger les éventuelles vapeurs toxiques. Les vitesses de chauffe sont fixées à  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$  jusqu'à la température de palier. Un système de nacelle amovible a également permis de réaliser des essais avec une vitesse de chauffe de l'ordre de  $120^\circ\text{C mn}^{-1}$ .

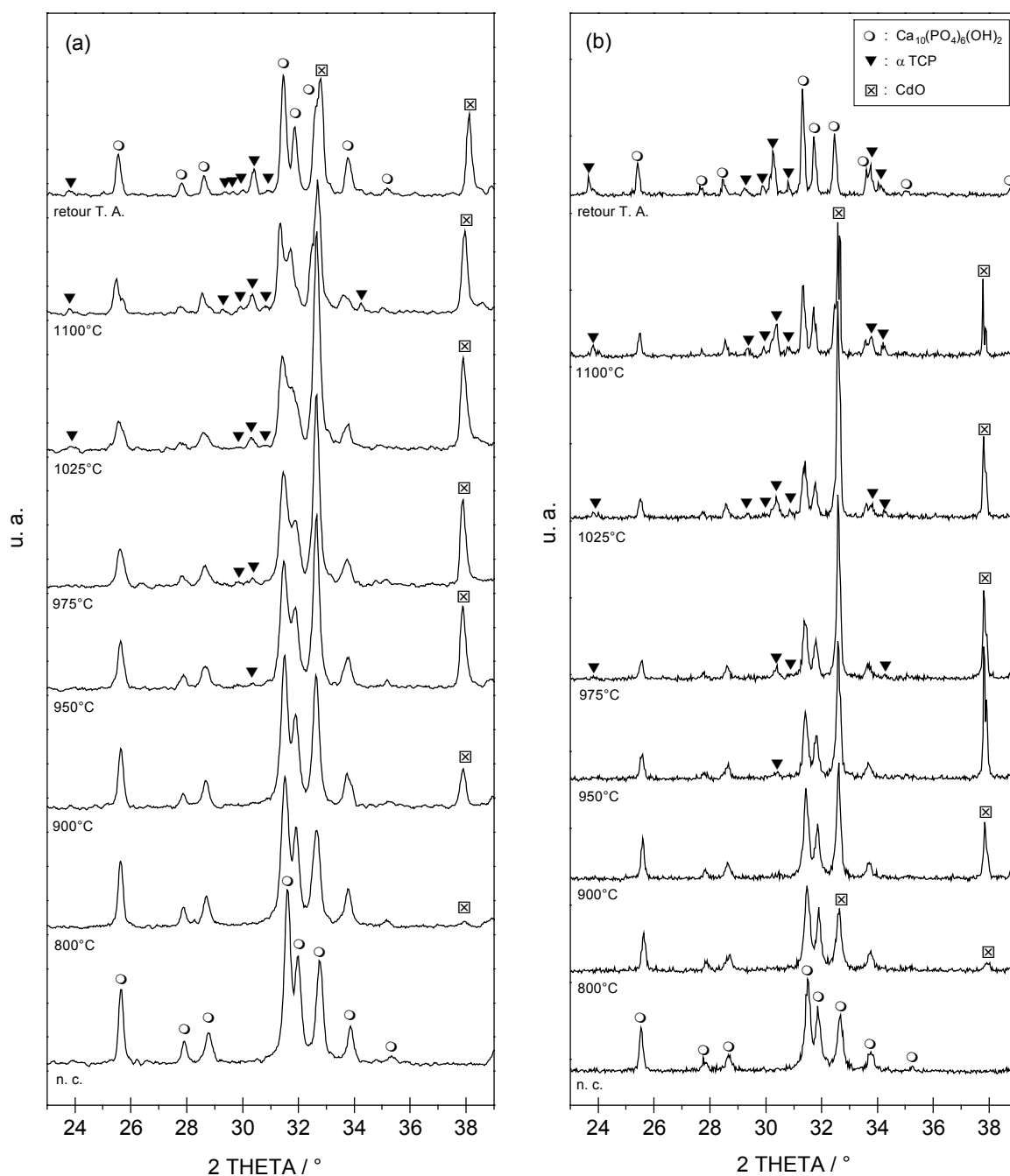
#### III.2.1.2.b Résultats

La figure III-14 présente les analyses thermosturales, réalisées sous air, des échantillons 96hT10x1 et 1ST50x1. Ces derniers contiennent respectivement 0,30 et 0,49 mole de cadmium par mole de CaHA.

Les diffractogrammes restent inchangés jusqu'à  $750^\circ\text{C}$ . Au dessus de cette température deux nouvelles phases sont détectées.

La première est un oxyde de cadmium CdO (PDF n°5-640), qui se forme entre  $750^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . Cet intervalle de température est également caractérisé par un changement de couleur de la poudre. Initialement blanche, elle devient uniformément orange, puis progressivement marron foncé.

La figure III-14 montre que l'intensité des pics associés à CdO, évolue au cours de la calcination. La proportion de CdO semble augmenter jusqu'à environ  $1050^\circ\text{C}$ , puis diminuer plus ou moins rapidement.



**Figure III-14** : diagrammes de diffraction des rayons X en température des échantillons **(a)** 96hT10x1 et **(b)** 1ST50x1 contenant respectivement 0,30 et 0,49 mole de cadmium par mole de CaHA. Pas angulaire fixé à  $0,03^\circ$  avec un temps de comptage de 5 secondes. La vitesse de montée en température est de  $10^\circ\text{C mn}^{-1}$ , et l'enregistrement des données débute dès que la température de consigne est atteinte.

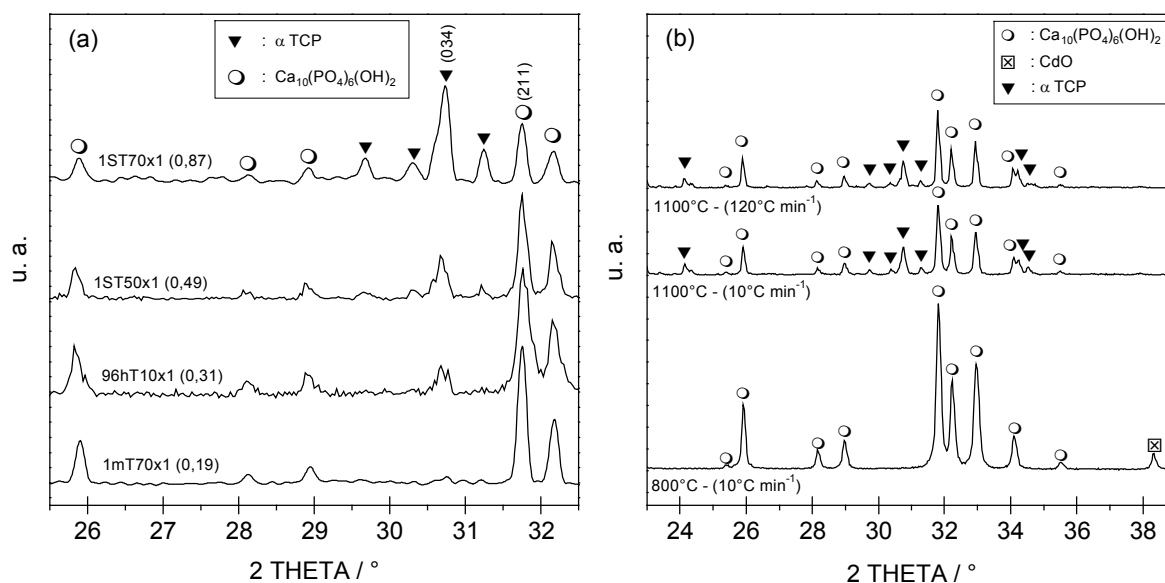
La seconde phase, apparaît entre  $950^\circ\text{C}$  et  $975^\circ\text{C}$ . Les pics qui lui sont associés, peuvent être indexés à partir de la phase  $\alpha$   $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\alpha$  TCP) de structure monoclinique (PDF n°29-359). Leur intensité croît progressivement avec l'augmentation de la température.

La structure monoclinique de type  $\alpha$  est conservée tout au long du traitement thermique et après refroidissement.

La figure III-15 (a) présente les diffractogrammes de plusieurs échantillons préalablement calcinés à 1100°C pendant 5 heures. Celle-ci indique, que dans le système biphasé hydroxyapatite-  $\alpha$  TCP, le rapport des intensités  $\left( \frac{I_{\alpha\text{TCP}}(034)}{I_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2}(211)} \right)$  augmente avec la quantité de cadmium immobilisé (tableau III-4). Ces observations sont valables pour une quantité de cadmium fixé comprise entre 0,13 et 0,87 mole de Cd par mole de CaHA.

La possibilité d'une diffusion du Cd dans la structure apatitique au cours du traitement thermique n'est pas à exclure. Cette diffusion pourrait être à l'origine de la formation du TCP  $\alpha$  observé à partir de 950°C. Pour écarter cette hypothèse, l'échantillon 120hT50x1 a été porté en 9 minutes, de la température ambiante à 1100°C ( $\sim 120^\circ\text{C min}^{-1}$ ). Cette vitesse de montée en température semble suffisante pour empêcher toute diffusion solide.

Le diffractogramme réalisé sur la poudre après refroidissement est présenté figure III-15 (b). Les pics de diffraction et l'intensité associée à chacun d'eux, sont parfaitement identiques quelle que soit la vitesse de montée en température. Ainsi, le phosphate tricalcique de type  $\alpha$  s'est formé au cours des expériences de fixation, et non au cours du traitement thermique.



**Figure III-15** : diffractogrammes réalisés à température ambiante, (a) des échantillons 1mT70x1, 96hT10x1, 1ST50x1 et 1ST70x1, contenant respectivement 0,19, 0,31, 0,49 et 0,87 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>, préalablement calcinés à 1100°C pendant 5 heures (10°C mn<sup>-1</sup>), et (b) de l'échantillon 120hT50x1 contenant 0,46 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup> préalablement calcinés sous air à 800°C pendant 5 heures (10°C mn<sup>-1</sup>), et 1100°C pendant 5 heures avec une vitesse de montée en température de 10°C mn<sup>-1</sup> ou 120°C mn<sup>-1</sup>.

**Tableau III-4** : intensité des pics attribués à la réflexion (211) de la phase  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  hexagonal, et à la réflexion (034) de la phase  $\alpha$  TCP monoclinique de cinq échantillons préalablement calcinés à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 5 heures.

Echantillon	$[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ /mol mol <sup>-1</sup>	$I_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2}$ (211)	$I_{\alpha \text{ TCP}}$ (034)	$I_{\alpha \text{ TCP}}$	$I_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2}$ Ech.
				$I_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2}$	$I_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2} \text{ CaHAed.}$
CaHAed	0,00	95,0	0,0	-	1,000
1mT70x1	0,19	89,1	5,0	0,056	0,938
96hT10x1	0,31	80,0	19,2	0,240	0,842
120hT50x1	0,46	68,7	26,9	0,391	0,723
1ST50x1	0,49	68,0	27,7	0,407	0,716
1ST70x1	0,87	38,6	62,5	1,620	0,406

### III.2.1.3 Analyses par spectrométrie infrarouge

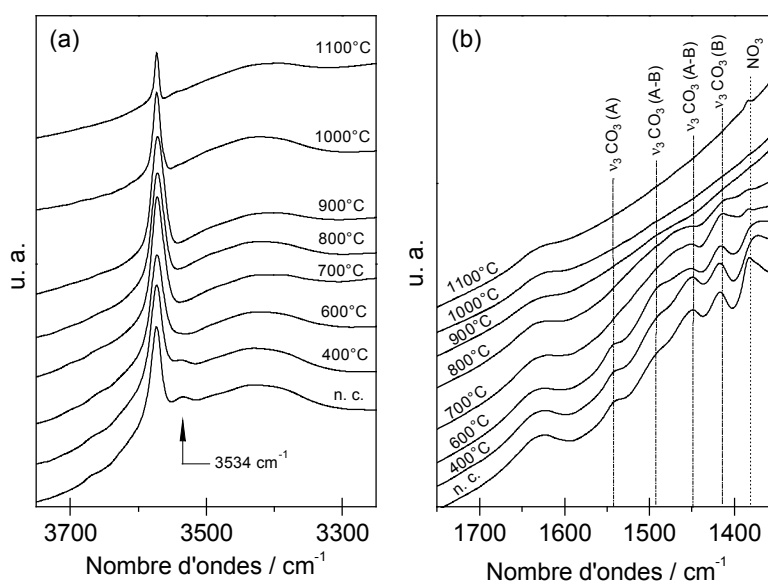
Contrairement aux résultats des analyses thermostructurales précédentes, les informations fournies par les analyses spectrométriques IRTF renseignent sur la composition des poudres après traitement thermique puis refroidissement. Ainsi, les phases observées sont les phases stables à température ambiante.

Le protocole opératoire et l'appareillage utilisés sont identiques à ceux décrits dans la partie II.3.1.2.a. Les calcinations ont quant à elles été faites dans le four vertical en alumine précédemment décrit (III.2.1.3).

Les figures III-16 et III-17 ont été réalisées sur les échantillons 120hT50x1 et 1ST70x1, contenant respectivement 0,46 et 0,87 mole de Cd par mole de CaHA. Afin de comparer leur comportement thermique à celui de la poudre initiale, les spectres réalisés sur CaHAed sont également présentés.

La figure III-16 (a) indique, qu'entre  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$ , la bande située à  $3534 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de valence symétrique des ions  $\text{OH}^-$  ( $\nu_s$ ) d'une hydroxyapatite riche en cadmium disparaît (figure III-4 (a)).

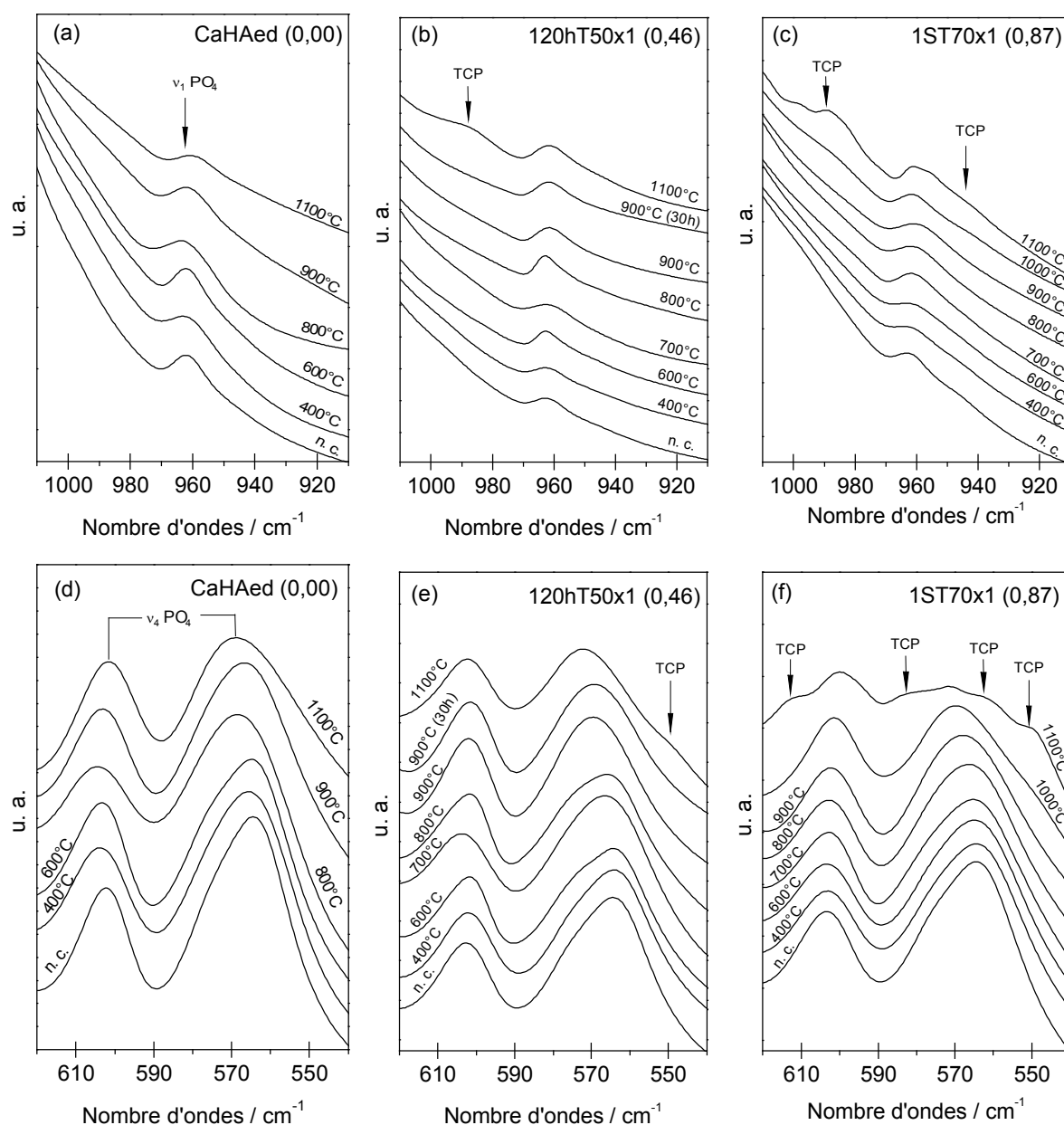
De façon équivalente à ce qui a été montré pour CaHAed (figure II-4 (c)), les spectres de la figure III-16 (b) témoignent d'un départ progressif des ions nitrate et carbonate entre  $600^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$ .



**Figure III-16** : spectres infrarouges réalisés à partir de l'échantillon 1ST70x1 ( $0,87 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ) calciné à différentes températures sous air pendant 1 heure. Les figures sont centrées sur les bandes **(a)**  $\nu_{\text{S}}$  des groupements OH et **(b)**  $\nu_{\text{3}}$  des groupements carbonate.

Au-delà de  $900^{\circ}\text{C}$ , les spectres infrarouges des poudres chargées en cadmium présentent de nombreuses différences avec ceux de CaHAed. Ainsi, la figure III-17 révèle l'apparition d'épaulements et de bandes attribués au phosphate tricalcique. Les trois principales bandes observées sont situées à  $989 \text{ cm}^{-1}$ ,  $945 \text{ cm}^{-1}$  et  $550 \text{ cm}^{-1}$ . Les épaulements situés à  $610 \text{ cm}^{-1}$ ,  $582 \text{ cm}^{-1}$ ,  $564 \text{ cm}^{-1}$  ont également été attribués au TCP par Tonković et al. [TON00]. La formation de cette phase, s'accompagne également d'une diminution importante de l'intensité des bandes  $\nu_{\text{L}}$  et  $\nu_{\text{S}}$  des groupements OH apatitiques situés respectivement à  $632 \text{ cm}^{-1}$  (non présentée) et  $3570 \text{ cm}^{-1}$  (figure III-16 (a)).

La variation de l'intensité des bandes relatives au TCP et aux groupements OH apatitiques est d'autant plus visible que la quantité de cadmium piégé par la poudre est importante.



**Figure III-17** : spectres infrarouges réalisés à partir de la poudre de référence CaHAed et des échantillons 120hT50x1 ( $0,46 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ) et 1ST70x1 ( $0,87 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ) calcinée à différentes températures sous air pendant 1 heure (sauf contre indication). Les figures (a), (b) et (c) sont centrées sur l'élongation symétrique  $\nu_1$  des groupements PO<sub>4</sub>, et (d), (e) et (f) sur la déformation antisymétrique  $\nu_4$  des groupements PO<sub>4</sub>.

### III.2.1.4 Discussion

Les événements thermiques enregistrés, leur température de déclenchement, et les phases formées lors de la calcination des échantillons sont parfaitement identiques, et ce, quelle que soit la quantité de Cd fixé comprise entre 0,13 et 0,87 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>. Ces phénomènes sont d'autant plus intenses que la quantité de Cd fixé est importante.

Entre 400°C et 600°C la bande  $\nu_s$  de l'hydroxyapatite calcocadmée disparaît (figure III-16 (a)). De façon équivalente, A. Nounah [NOU92a] constate dès 500°C une diminution de l'intensité des bandes de vibrations dues aux ions hydroxyde pour les apatites riches en cadmium. Il attribue ce phénomène à la déshydroxylation de ces dernières, et indique que l'oxyapatite ainsi formée se décompose entre 720°C et 960°C.

Cette gamme de température est justement marquée par une différence de comportement entre les échantillons chargés en cadmium, et la poudre de référence CaHAed.

Le premier phénomène enregistré, est la formation d'un oxyde de cadmium entre 750°C et 800°C sans que la phase apatitique ne soit affectée. Il n'est caractérisé par aucun événement thermique détectable. Il n'est également accompagné d'aucun dégagement gazeux, excepté ceux décrits pour CaHAed (II.3.1.3). La couleur orange marron uniforme de la poudre, indique que l'oxyde de cadmium recouvre parfaitement toute la surface des grains.

Entre 850°C et 1050°C, deux réactions endothermiques, associées à deux pertes de masses brutales sont observées.

La première débute peu avant 900°C, avec une vitesse maximale observée autour de 950°C. Elle n'est accompagnée d'aucun dégagement gazeux détectable par spectrométrie de masse. Toutefois, d'après la littérature [BAU62], l'oxyde de cadmium se sublime à partir de 880°C. Il est donc probable que cette réaction soit à l'origine du pic DTG observé à 950°C (figure III-10). Cette hypothèse sera démontrée en détail dans la partie suivante III.2.2.2.

La seconde perte de masse se superpose en partie à la précédente. Sa vitesse maximale est observée autour de 990°C (figure III-10). Elle est accompagnée de la formation d'un phosphate tricalcique de type  $\alpha$ , de CdO et d'un départ d'eau. Elle est également associée à la diminution de l'intensité des pics de diffraction des RX et des bandes IR relatives à la phase Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>. Ces phénomènes sont liés, et leurs intensités augmentent avec la quantité de cadmium immobilisé.

La formation simultanée de TCP  $\alpha$ , de CdO et d'eau, pourrait être due à la décomposition d'une hydroxyapatite calcocadmée formée au cours des expériences de fixation. Les travaux de Nounah et al. [NOU93] sur la stabilité thermique des hydroxyapatites calcocadmées, indiquent en effet que ces trois espèces peuvent être les produits de la décomposition de la solution solide  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , selon la réaction (eq. I-12) :



pour  $1 \leq x \leq 4$  avec  $x = 1 + 3y$  soit  $0 \leq y \leq 1$

Toutefois, un doute subsiste sur la composition du phosphate observé après décomposition. En effet, d'après l'étude de Romdhane et al. [ROM82b], sur les variétés allotropiques du phosphate trimétallique  $\text{Ca}_{3-y}\text{Cd}_y(\text{PO}_4)_2$  ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta'$ ), la phase  $\alpha$  est observée pour  $2,33 \geq y \geq 0,55$  (I.1.3.2). Or, les pics de diffraction des rayons X relatifs à cette phase, correspondent uniquement à un phosphate tricalcique  $\alpha \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  de structure monoclinique.

Afin de mieux décrire le système, un suivi quantitatif du cadmium dans les poudres au cours du traitement thermique a été réalisé.

### III.2.2 Analyse chimique élémentaire

Cette analyse quantitative du cadmium dans les poudres a deux objectifs principaux, apporter les indices nécessaires pour décrire la réaction de décomposition observée à partir de 950°C, et évaluer la répartition du cadmium entre les différentes phases observées en fonction des paramètres expérimentaux.

#### III.2.2.1 Techniques de caractérisation

Les concentrations en cadmium ont été déterminées par ICP/AES, avec un appareil Thermo-Opteck de modèle Iris. Les solutions utilisées pour ce dosage, ont été élaborées par dissolution d'une masse précise de poudre dans des fioles jaugées de volume compris entre 50 et 1000 mL. Les échantillons ont été dissous à l'aide d'une solution de  $\text{HNO}_3$  à 2M (50 mL de cette solution par gramme de poudre).

Dans la mesure du possible, la masse de poudre et le volume des fioles ont été ajustés pour que la concentration en Cd dans les solutions à doser, soit comprise entre 20 et 40  $\text{mg L}^{-1}$  (ppm).



Les calcinations ont été réalisées dans le four vertical présenté précédemment (III.2.1.3). Ce four présente deux avantages, il permet tout d'abord de piéger les vapeurs toxiques libérées au cours des différentes réactions, mais également de monter rapidement à la température de palier ( $120^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ ).

Enfin, un contrôle de la nature des phases présentes dans la poudre est réalisé par diffraction des rayons X avant chaque dosage.

### III.2.2.2 Méthode de séparation des phases, CdO et $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

#### III.2.2.2.a Principe

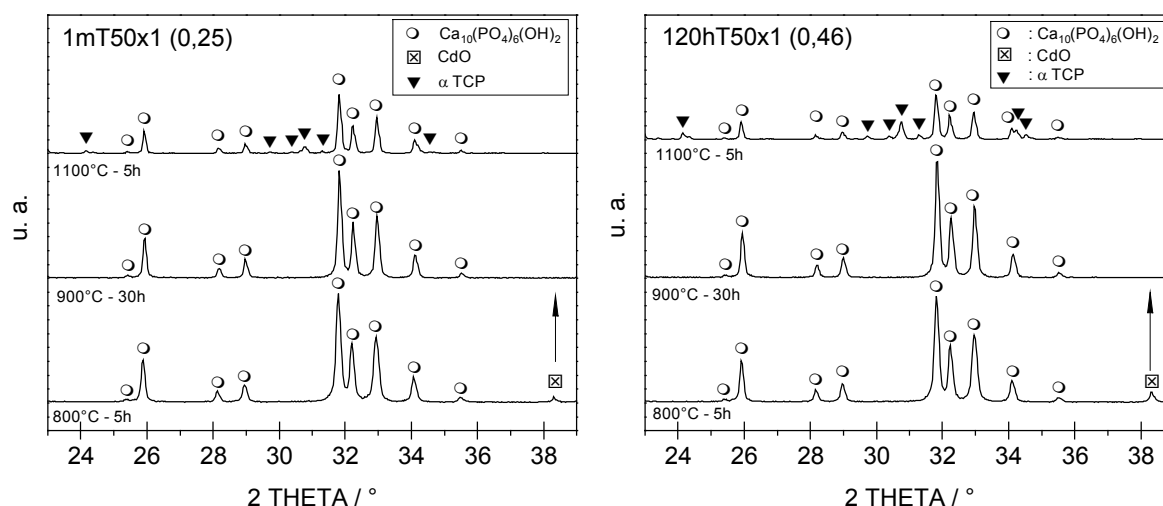
La différence entre les températures de sublimation du CdO ( $880^{\circ}\text{C}$ ) [BAU62], et d'apparition du TCP ( $\sim 950^{\circ}\text{C}$ ), est suffisamment importante pour permettre de dissocier le Cd transformé en CdO, de celui incorporé en solution solide. Ainsi, un traitement thermique prolongé entre ces deux températures doit permettre de sublimer tout le CdO sans décomposer la solution solide.

La quantité de cadmium mesurée dans la poudre après ce traitement thermique constitue alors la part de cadmium en solution solide. La différence de cadmium dosé dans les poudres avant et après ce traitement thermique, représente la quantité de Cd perdu par sublimation du CdO.

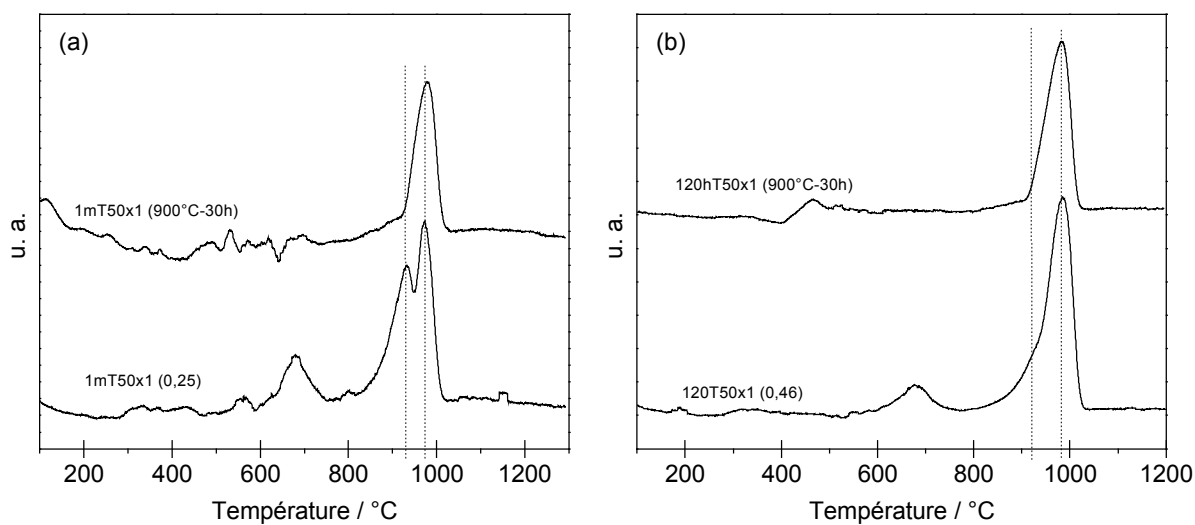
#### III.2.2.2.b Résultats

La figure III-18 démontre qu'un traitement thermique de 30 heures à  $900^{\circ}\text{C}$ , entraîne la disparition complète des pics de CdO. Cette sublimation est réalisée sans décomposition de la solution solide puisque aucune trace de TCP n'est détectée. Les courbes DTG tracées après la calcination des échantillons à  $900^{\circ}\text{C}$  pendant 30 heures, sont exemptes du pic observé à  $950^{\circ}\text{C}$  sur les poudres brutes (Figure III-19). Cette calcination, a également pour effet de redonner sa couleur blanche à la poudre (Figure III-20).

Ces résultats confirment que la première perte de masse, enregistrée entre  $850^{\circ}\text{C}$  et  $1050^{\circ}\text{C}$ , est due à la sublimation de l'oxyde de cadmium formé à partir de  $750^{\circ}\text{C}$ . Ils montrent également, que la calcination prolongée à  $900^{\circ}\text{C}$  permet effectivement de séparer le Cd transformé en CdO de celui incorporé dans la solution solide.



**Figure III-18** : spectres DRX des échantillons 1mT50x1 et 120hT50x1, contenant respectivement 0,25 et 0,46 mole de Cd par mole de CaHA, préalablement calcinés sous air à 800°C pendant 5 heures ( $10^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ ), 900°C pendant 30 heures ( $10^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ ) et 1100°C pendant 5 heures ( $10^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ ).



**Figure III-19** : dérivées des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) des échantillons (a) 1mT50x1 et (b) 120hT50x1 bruts et préalablement calcinés 900°C pendant 30 heures. Les analyses thermiques ont été réalisées sous hélium ( $80 \text{ mL mn}^{-1}$ ) à  $10^{\circ}\text{C mn}^{-1}$ .



Figure III-20 : changement de couleur des échantillons au cours du traitement thermique

### III.2.2.3 Résultats du dosage sélectif et discussion

Le tableau III-5 présente les quantités de cadmium mesurées en mg par g de poudre pesée, dans deux échantillons, 1mT50x1 ( $0,25 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ) et 120hT50x1 ( $0,46 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ), préalablement calcinés à différentes températures.

Entre 20°C et 800°C, aucun départ de cadmium n'est observé. La légère augmentation est liée à la perte de masse d'un peu plus de 3%, subie par les échantillons dans cet intervalle de température (tableau III-3).

Suite à la calcination de 30 heures à 900°C, les deux échantillons ont perdu environ 14 mg de Cd par gramme de poudre pesée. Ainsi, malgré une différence importante de Cd total piégé, la quantité de CdO éliminée au cours du traitement thermique est la même.

Au vu de ces premiers résultats, cette étude a été élargie à des échantillons élaborés dans des conditions différentes, et avec une hydroxyapatite initiale (CaHA) de surface spécifique variable. Le tableau III-6 présente les quantités de cadmium perdu par 12 échantillons après un traitement thermique de 30 heures à 900°C. Les paramètres expérimentaux, ainsi que les surfaces spécifiques initiales et finales des échantillons, sont également regroupées dans celui-ci.

La quantité de cadmium incorporé en solution solide est comprise entre 3 et 77 mg par g de poudre pesée. La variation de cette valeur est fonction des paramètres expérimentaux. Ainsi, le Cd s'incorpore d'autant plus en solution solide que le temps de contact, la température du bain, et/ou la surface spécifique initiale de CaHA augmentent.

A l'inverse, la quantité de cadmium transformé en CdO au cours du traitement thermique varie peu avec les paramètres expérimentaux. Elle est comprise entre 7 et 14 mg par g de poudre pesée. Normalisée par rapport à la surface spécifique finale des échantillons, elle est comprise entre 2,4 et 4,6  $\mu\text{mol m}^{-2}$ . Ainsi, la quantité d'oxyde de cadmium formé lors du traitement thermique est proche du nombre de sites  $\equiv\text{Ca}$  ( $4,8 \mu\text{mol m}^{-2}$ ) ou  $\equiv\text{P}$  ( $4,1 \mu\text{mol m}^{-2}$ ) disponibles à la surface des poudres d'hydroxyapatite (tableau I-3).

La décomposition de la solution solide à partir de 950°C, provoque le départ du cadmium incorporé dans cette phase (tableau III-5). Au terme de cette réaction (1100°C, 5 h), la poudre peut être considérée comme dépourvue de cadmium. Le phosphate observé n'est donc pas un phosphate trimétallique calcocadmique, mais bien un phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  de type  $\alpha$ .

**Tableau III-5** : quantité de Cd contenue dans les échantillons 120hT50x1 et 1mT50x1 calcinés à différentes températures sous air

Echantillon	$T_{\text{bain}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{contact}}$	Quantité de Cd dans la poudre / $\text{mg}_{\text{Cd}} \text{g}_{\text{poudre pesée}}^{-1}$					
			20°C	800°C – 1h	900°C – 30h	975°C – 5h	1100°C – 5h	
35,7 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$								
120hT50x1	50	120 h	51,3	53,6	37,3	4,9	0,7	
1mT50x1	50	1 mn	27,4	28,7	15,4	3,2	0,6	

**Tableau III-6** : quantité de Cd contenu dans différents échantillons avant et après un traitement thermique de 30 heures à 900°C.

$t_{\text{contact}}$	$T_{\text{bain}}$	[Cd]		$S_{\text{BET}}$ initiale	$S_{\text{BET}}$ finale	[Cd] dans la poudre		[Cd] perdue	
		initial	fixé			Brute	900°C (30h)	après 900°C (30h)	
	$/ ^\circ\text{C}$	mol	$\text{mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$	$/ \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$/ \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$/ \text{mg} \text{g}_{\text{poudre}}^{-1}$		$/ \text{mg} \text{g}_{\text{poudre}}^{-1}$	$/ \mu\text{mol} \text{m}^{-2}$
1 mn	10	1	0,13	35,7	35,7	13,6	3,3	10,3	$2,6 \pm 0,4$
2 Sem	10	1	0,35	35,7	38,5	37,4	24,3	13,1	$3,0 \pm 0,7$
2 Sem	30	1	0,38	35,7	37,0	40,6	29,9	10,7	$2,6 \pm 0,5$
1 mn	50	1	0,25	35,7	36,4	27,4	15,4	12,0	$2,9 \pm 0,5$
120 h	50	1	0,46	35,7	33,0	51,3	37,3	14,0	$3,8 \pm 0,7$
1 mn	70	1	0,19	35,7	35,4	23,6	9,9	13,6	$3,4 \pm 0,5$
5 mn	70	1	0,29	35,7	35,6	32,4	18,6	13,8	$3,5 \pm 0,6$
1 Sem	70	1	0,87	35,7	31,4	93,5	77,4	16,1	$4,6 \pm 1,3$
2 Sem	30	1	0,19	22,1	22,7	20,0	13,3	6,7	$2,6 \pm 0,4$
2 Sem	30	1	0,30	24,3	26,7	30,9	23,6	7,3	$2,4 \pm 0,5$
2 Sem	30	1	0,44	42,8	39,9	47,7	36,4	11,3	$2,5 \pm 0,4$
2 Sem	70	1	0,53	22,1	25,3	55,7	48,0	7,7	$2,7 \pm 0,9$

### III.2.3 Discussion

Le traitement thermique des poudres issues des expériences de fixation ( $[Cd]_{\text{fixé}} \leq 0,90 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ), a permis de distinguer deux phases cadmiées indépendantes, issues de deux mécanismes de piégeage.

L'oxyde de cadmium piège de 2,4 à 4,6  $\mu\text{mole}$  de Cd par  $\text{m}^2$  de poudre, soit, des valeurs correspondant à la concentration en sites  $\equiv\text{Ca}$  ou  $\equiv\text{P}$  facilement accessibles à la surface d'une hydroxyapatite ; respectivement de 4,8  $\mu\text{mol m}^{-2}$  et 4,1  $\mu\text{mol m}^{-2}$  (tableau I-3). Ainsi, l'oxyde de cadmium serait le produit de décomposition d'une espèce cadmiée fixée à la surface des cristallites aux niveaux des sites  $\equiv\text{Ca}$  ou  $\equiv\text{P}$ .

En outre, l'étape de fixation en surface est très rapide. En effet, quelle que soit la température du bain thermostaté comprise entre 10°C et 70°C, plus de 75% des quantités de Cd fixé à la surface de la poudre après deux semaines de contact, le sont dès la première minute (tableau III-6).

A l'inverse, l'incorporation de Cd en solution solide, fait appel à un mécanisme plus lent et thermoactivé. Toutefois, comme le précédent, il implique la surface de la poudre.

A partir de 950°C la poudre est le siège d'une réaction de décomposition générant la formation de phosphate tricalcique  $\alpha$ , de CdO, et d'eau. A l'issue de celle-ci la poudre est constituée de phosphate tricalcique  $\alpha$  et d'hydroxyapatite phosphocalcique.

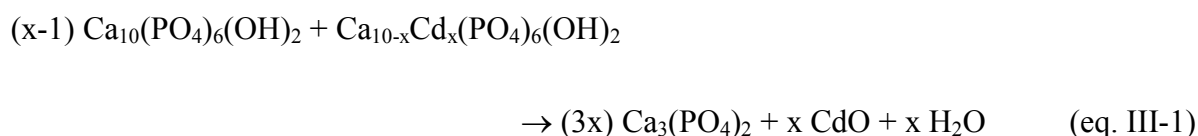
D'après la littérature [NOU93], les produits de décomposition des hydroxyapatites calcocadmiées sont fonction de la teneur en cadmium (I.1.3.2). Elle observe ainsi la formation d'oxyde de cadmium, d'oxyde de calcium, de phosphate trimétallique  $\text{Ca}_{3-y}\text{Cd}_y(\text{PO}_4)_2$  ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\beta'$ ), de phosphate tétracadmique, mais jamais de composé apatitique (tableau I-6, et eq. I-11, I-12 et I-13).

Ceci signifie, que l'hydroxyapatite phosphocalcique détectée n'est pas un produit de décomposition, mais une partie de la phase apatitique originelle n'ayant pas réagi avec les cations  $\text{Cd}^{2+}$ . Ainsi, la coexistence des phases TCP  $\alpha$  et  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , dans les échantillons calcinés au dessus de 950°C, prouve que ces derniers ne sont pas constitués d'une solution solide homogène, mais de deux phases apatitiques distinctes :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Les produits de décomposition observés à partir de 950°C, et plus particulièrement le phosphate tricalcique  $\alpha$ , ne peuvent pas être issus de la réaction de décomposition d'une hydroxyapatite calcocadmiée seule (eq. I-11, I-12 et I-13, et tableau I-6), ni de celle de l'hydroxyapatite calcique qui est stable jusqu'à environ 1250°C sous air.

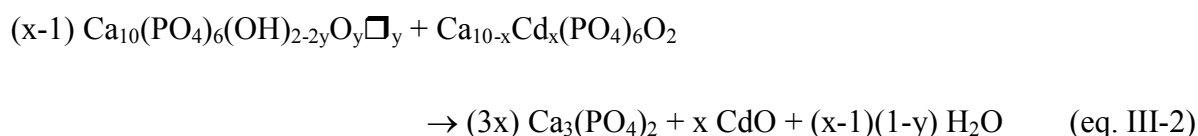
En outre, toutes les observations conduisent à penser que la formation du phosphate tricalcique se fait aux dépens de la phase  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (III.2.1.4). L'atténuation du pic endothermique large (figure III-9) et la diminution des pertes de masse (tableau III-3), liés à la déshydroxylation et à la décomposition de l'hydroxyapatite initiale, en sont également des preuves.

Ainsi, l'ensemble des résultats indique que le mélange biphasé  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  /  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , n'est plus stable à partir de  $950^\circ\text{C}$ , et permet d'envisager la réaction entre les deux hydroxyapatites selon un processus global pouvant s'écrire :



avec  $x \geq 1$

Celui-ci est toutefois simplifié. En effet, à cette température la solution solide est déshydratée (III.2.1.4), et l'hydroxyapatite calcique a débuté sa déshydratation (II.3.1.4). La réaction suivante est ainsi préférable :



avec  $\blacksquare$  : lacune,  $x \geq 1$  et  $y \leq 1$

Il est important de souligner que ce processus de réaction est global, et que la réaction entre les deux phases apatitiques peut générer des produits intermédiaires invisibles, soit du fait de leur faible quantité, soit d'une cinétique de réaction rapide.

D'un point de vue qualitatif, les produits de décomposition sont tous mis en évidence par les différentes techniques d'analyses (DRX, IR, SM ; III.2.1).

Quantitativement, nous avons confirmé la consommation de  $(x-1)$  mole de  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  pour 1 mole de  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  par DRX.

La méthode consiste à comparer après décomposition ( $1100^\circ\text{C}$ , 5h), la variation de l'intensité d'un pic de diffraction de la phase  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , en l'occurrence la réflexion (211), avec la variation théorique de sa concentration. Quatre échantillons ont été utilisés : 1mT70x1, 96hT10x1, 120hT50x1 et 1ST70x1, contenant respectivement 0,19, 0,31, 0,46 et 0,87  $\text{mol}_{\text{Cd}} \text{mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ .

Les valeurs du rapport de l'intensité du pic de diffraction (211), des échantillons et de la poudre CaHAed après décomposition  $\left( \frac{I_{\text{échantillon}} (1100^\circ\text{C} - 5\text{h})}{I_{\text{CaHAed}} (1100^\circ\text{C} - 5\text{h})} \right)$ , sont données dans le tableau III-4.

Le tableau III-7 présente les variations quantitatives théoriques de la phase  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Ces quantités, exprimées comme un rapport molaire  $\left( \frac{n_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2} \text{ après décomposition}}{n_{\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2} \text{ initial}} \right)$ , ont été déterminées à partir des données du tableau III-6 et de l'équation III-2.

**Tableau III-7** : calcul théorique des concentrations en phase  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  formée au cours des expériences de fixation, et  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  restante après la réaction de décomposition avec la solution solide (eq III-1). Calculs réalisés pour 4 échantillons contenant entre 0,19 et 0,87 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>.

Echantillon	[Cd] <sub>fixé</sub>	[Cd] <sub>fixé</sub> en	$\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$		$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	
	totale	solution solide*	x	formée	consommée	restante
	/ mol <sub>Cd</sub>	mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>		/ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	/ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	/ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>
1mT70x1	0,19	0,08	10	0,008	0,072	0,928
			8	0,010	0,070	0,930
			6	0,013	0,066	0,933
			4	0,020	0,060	0,940
96hT10x1	0,31	0,18 <sup>▲</sup>	10	0,018	0,167	0,834
			8	0,023	0,162	0,838
			6	0,031	0,154	0,846
120hT50x1	0,46	0,33	10	0,033	0,297	0,703
			8	0,041	0,289	0,711
			6	0,055	0,275	0,725
1ST70x1	0,87	0,72	10	0,072	0,648	0,352
			8	0,090	0,630	0,370
			6	0,120	0,600	0,400
			4	0,180	0,540	0,460

\* : valeurs tirées du tableau III-6 (sauf contre indication)

▲ : valeur approximée à partir des résultats obtenus sur l'échantillon 1ST10x1 contenant 0,33 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>, dont 0,20 mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup> en solution solide (tableau III-6)

Les données théoriques et les résultats expérimentaux se recoupent parfaitement. Ainsi, il ne fait aucun doute que la réaction observée à partir de 950°C, fait intervenir une hydroxyapatite calcique et une hydroxyapatite calcocadmée. La composition de cette dernière est, si l'on se réfère aux valeurs calculées dans le tableau III-7, comprise entre  $\text{Ca}_6\text{Cd}_4(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et  $\text{Ca}_2\text{Cd}_8(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

D'un point de vue cinétique, la décomposition du système biphasé  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 / \text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est rapide et complète (tableau III-5). Une telle réaction ne peut avoir lieu qu'avec un contact intime des deux phases. Or, les observations précédentes indiquent que le mécanisme de formation de la solution solide est fonction de la surface spécifique de la poudre. Ainsi, tout porte à croire que l'hydroxyapatite calcocadmée s'édifie à la surface des cristallites d'hydroxyapatite calcique.

Il a par ailleurs été montré, que les produits de décomposition des échantillons contenant plus de  $2 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ , sont beaucoup moins simples que pour les échantillons précédents. Par exemple, le diffractogramme réalisé sur l'échantillon 2ST50x7, contenant  $2,05 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ , préalablement calciné à 1100°C pendant 5 heures, présente les phosphates tricalcique  $\beta$  et  $\alpha$ , mais également des phosphates trimétallique calcocadmée  $\text{Ca}_{3-y}\text{Cd}_y(\text{PO}_4)_2$ . Ceci reflète certainement le fait qu'une partie de l'hydroxyapatite calcocadmée, ou de ses produits de décomposition, n'a pas pu réagir avec l'hydroxyapatite phosphocalcique. L'épaisseur de la solution solide formée à la surface des grains de CaHA serait alors trop importante, ce qui conduirait à une diffusion lente et limitante du processus global.

### III.3 Conclusion

Il ressort de cette étude que les poudres issues des expériences de fixation, sont toutes constituées de deux phases apatitiques contiguës, l'hydroxyapatite originelle, et une hydroxyapatite calcocadmée. L'analyse thermique des poudres contenant moins de  $0,90 \text{ mol}_{\text{Cd}} \text{ mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$  a également mis en évidence la présence de cadmium fixé à la surface des cristallites.

Au cours de la fixation du cadmium par l'hydroxyapatite, la quantité de cadmium piégé à la surface des grains atteint rapidement une valeur quasi constante. Cette réaction ne semble pas dépendre de la température, et est principalement limitée par le nombre de sites  $\equiv\text{Ca}$  ou  $\equiv\text{P}$  facilement accessibles à la surface des cristallites. L'ensemble de ces observations, tend à décrire ce mécanisme comme une adsorption de complexes cadmiés sur des sites spécifiques à la surface des grains.

L'incorporation du Cd en solution solide est due à un mécanisme plus lent que le précédent, thermoactivé, et fonction de la surface spécifique de la poudre. La composition de l'hydroxyapatite calcocadmée formée, évolue sensiblement avec la quantité de cadmium piégé. Cette dernière, fixe également la proportion entre les deux phases apatitiques.



Ainsi, l'hydroxyapatite calcique disparaît progressivement au profit de la solution solide lorsque la quantité de cadmium fixé augmente. Ces modifications sont accompagnées par le grossissement aciculaire des grains, et par la diminution de la surface spécifique des poudres.

La mise en solution solide des cations  $\text{Cd}^{2+}$  n'est donc pas due à un mécanisme de diffusion intraparticulaire, mais à un phénomène de mûrissement d'Ostwald. Ainsi, la dissolution des plus petits grains d'hydroxyapatite fournit les éléments nécessaires à la précipitation d'une hydroxyapatite calcocadmée à la surface des plus gros. Ces derniers sont alors constitués d'un cœur en hydroxyapatite calcique, entouré d'une coque en hydroxyapatite calcocadmée.



# **CHAPITRE IV**

## **ETUDE EXPERIMENTALE DES INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES CaHA/Cd<sup>2+</sup>**



## Chapitre IV Etude expérimentale des interactions physico-chimiques CaHA/Cd<sup>2+</sup>

Afin de mieux appréhender le mécanisme qui gouverne la rétention du cadmium par l'hydroxyapatite, des études de cinétique de fixation et de mise en équilibre ont été menées. Ce chapitre est composé de cinq parties principales.

La première détaille la méthode utilisée pour étudier la fixation du cadmium par l'hydroxyapatite.

La deuxième est consacrée au tracé des isothermes de fixation, et à leur confrontation avec les modèles non linéaires les plus utilisés par la littérature.

La troisième partie précise l'influence de la surface spécifique de la poudre sur la quantité de cadmium fixé.

La quatrième partie a pour objet d'étudier en détail le comportement cinétique de tous les ions échangés au cours de la réaction.

Enfin, la cinquième partie fournit un bilan de l'ensemble des résultats, et propose une première analyse de ceux-ci.

### IV.1 Méthode expérimentale

La démarche utilisée pour mettre en évidence les interactions entre le solide et le cation métallique, repose sur une analyse méthodique et drastique des solutions et des poudres, issues des essais en « batch ».

Le protocole opératoire, les techniques d'analyses, les diverses notations, et les bilans matière nécessaires à l'exploitation des résultats sont décrits dans les paragraphes suivants.

#### IV.1.1 Protocole opératoire des expériences de fixation

Le travail a été abordé par des expériences en conditions statiques, sous forme de tests en « batch ». Le dénominateur commun de ces tests est la mise en œuvre d'une suspension

maintenue sous agitation dans un réacteur fermé. Cette méthode présente avant tout l'intérêt d'être simple et rapide à mettre en œuvre. Cette simplicité ne doit toutefois pas être surestimée car de nombreux facteurs doivent être pris en compte, notamment du fait des propriétés particulières de l'hydroxyapatite (I.1.2.3). L'autre point sensible de cette méthode est la dispersion de la phase solide dans la solution par agitation. Celle-ci peut entraîner une abrasion des surfaces et une modification des propriétés surfaciques.

Les essais en batch ont été réalisés dans des erlenmeyers de 100 mL fermés et agités. Le contact solide/liquide est maintenu par agitation magnétique continue, par barreaux aimantés, à 400 tr mn<sup>-1</sup>. Ces derniers ont été choisis en forme d'altères pour limiter les frottements.

Les expériences de fixation sont construites de la même façon pour les études cinétiques et les études à l'équilibre (isothermes). Elles sont composées de trois étapes successives.

La première consiste à mettre l'hydroxyapatite à l'équilibre de dissolution. Pour cela un volume de 50,00 ± 0,05 mL d'eau distillée est introduit dans l'erlenmeyer contenant 0,7000 ± 0,0005 g de poudre. Cette suspension est alors agitée pendant 24 heures à la température de travail. Des études préalables ont montré qu'un temps d'agitation de 24 heures était suffisant pour que l'équilibre thermodynamique soit atteint, et ce, quelle que soit la température (II.3.3). Cette étape primordiale, permet de séparer les échanges ioniques dus au mécanisme de fixation du cadmium par l'hydroxyapatite, de ceux liés aux seules propriétés physico-chimiques de celle-ci (I.1.2.3). En effet, placée au contact d'une solution aqueuse, l'hydroxyapatite est capable de libérer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphate avant d'atteindre l'équilibre de dissolution (II.3.3).

La deuxième étape constitue la mise en contact de la suspension d'hydroxyapatite et des cations Cd<sup>2+</sup>. Elle est obtenue en complétant l'erlenmeyer avec 50,00 ± 0,05 mL d'une solution de nitrate de cadmium Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O (99% Aldrich, France), de concentration variable. Ce sel a été choisi car les ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ont la particularité d'être indifférents vis-à-vis de la surface de l'hydroxyapatite [SMI00; SUZ84].

Enfin, après un temps de contact  $t_{\text{contact}}$ , la suspension est filtrée à l'aide d'une unité de filtration Millipore et de filtres Magma nylon (0,8 μm). Les poudres, préalablement séchées à 80°C pendant 24 heures, et les filtrats, sont ensuite conservés avant analyse dans des flacons hermétiquement fermés.

Pour éviter toute interaction entre l'électrolyte et la surface de l'hydroxyapatite autre que celle étudiée, aucun ion n'a été ajouté pour stabiliser la force ionique de la suspension. De manière équivalente, le pH n'a pas été stabilisé.

Le rapport (liquide/solide) n'a selon la littérature aucune influence sur la quantité de cadmium immobilisé [FED99; VAL98]. Il a été déterminé par rapport aux analyses à effectuer, et a été fixé à (100/0,7) mL g<sup>-1</sup> pour l'ensemble des expériences.

La verrerie et les équipements en contact avec les échantillons, comme les postes de filtration par exemple, sont nettoyés avec des solutions d'acide nitrique à 10%, puis rincés à l'eau distillée. Les essais sont au moins doublés.

## IV.1.2 Méthodes d'analyses et appareillages

Les paragraphes suivants présentent les modes opératoires et les techniques d'analyses relatifs au dosage du cadmium, du calcium et du phosphore dans les filtrats et dans les poudres, ainsi que le protocole de mesure du pH.

### IV.1.2.1 Analyses élémentaires

La quantification des espèces Ca, P et Cd dans les filtrats et dans les poudres a été réalisée par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction ICP/AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy), à l'aide d'un appareil Thermo-Opteck de modèle Iris (Franklin, MA, USA).

Cette technique est polyvalente, sensible, mais nécessite que les éléments à doser soient dispersés en solution.

Tout élément est émissif par excitation quand il est porté à une température suffisamment élevée (~8000 K). L'étude spectrale des échantillons repose sur la mesure du rayonnement émis. L'échantillon à analyser est nébulisé dans un plasma d'argon entretenu par induction électromagnétique. L'intensité du rayonnement émis selon la longueur d'onde correspondant à l'élément à doser, permet de déterminer la concentration dans l'échantillon. L'étalonnage préalable de l'appareil a été réalisé à l'aide de solutions Aldrich (Cd ; Milwaukee, USA) et Acros (Ca et P ; New Jersey, USA) à 1000 ppm (mg L<sup>-1</sup>), diluées entre 20 et 200 fois. Au cours des analyses, une solution témoin à 30 ppm est régulièrement dosée pour s'assurer que la courbe d'étalonnage ne dérive pas.

Le dosage de Ca, Cd et P dans les filtrats a nécessité des dilutions, fonctions des paramètres d'études et de l'élément à doser.

Les solutions relatives aux poudres ont été élaborées par dissolution d'une masse précise de celles-ci dans des fioles jaugées de volume compris entre 50 et 2000 mL. Les échantillons ont été dissout à l'aide d'une solution de HNO<sub>3</sub> à 2M (50 mL de cette solution par gramme de poudre).

Dans la mesure du possible, les paramètres de dissolution (poudre) ou de dilution (filtrat) ont été ajustés pour que la concentration en élément à doser dans les solutions soit comprise entre 20 et 40 ppm.

Chaque dosage a été réalisé au minimum trois fois.

### IV.1.2.2 Suivi du pH

Le pH est mesuré sur un pH-mètre MeterLab PHM 210, avec une sonde Ag/AgCl. Les solutions tampons utilisées sont des solutions Analnorm à pH 4,00, pH 7,00 et pH 10,00.

Des études préalables ont montré que le signal fournit par ce type de sondes dérive au cours du temps. Pour éviter ce désagrément, les mesures ont été réalisées de façon ponctuelle. Cette méthode permet d'étalonner le pH-mètre avant chaque mesure, et ainsi de fiabiliser les valeurs obtenues.

### IV.1.3 Paramètres expérimentaux

Les isothermes de fixation ont été tracées pour deux valeurs de surface spécifique de l'hydroxyapatite ( $S_{\text{BET}}$ ,  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) et trois températures de bain ( $T_{\text{bain}}$ , °C).

L'étude de la cinétique de fixation du cadmium par l'hydroxyapatite a été réalisée en faisant varier quatre paramètres :

- l'agitation,
- la surface spécifique de l'hydroxyapatite CaHA ( $S_{\text{BET}}$ ,  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ),
- la concentration initiale en cadmium ( $[\text{Cd}]_0$ ,  $\text{mol}_{\text{Cd}} \text{mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ),
- la température du bain ( $T_{\text{bain}}$ , °C).

Cinq paramètres ont été suivis au cours du temps :

- la quantité de cadmium fixé par la poudre ( $[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ , en  $\text{g}_{\text{Cd}} \text{g}_{\text{poudre}}^{-1}$ ),
- la quantité de cadmium restant en solution ( $[\text{Cd}]_{\text{restant}}$ ,  $\text{mol}_{\text{Cd}} \text{mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ),
- la quantité de calcium échangé ( $[\text{Ca}]_{\text{échangé}}$ ,  $\text{mol}_{\text{Ca}} \text{mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ )
- la quantité de phosphore échangé ( $[\text{P}]_{\text{échangé}}$ ,  $\text{mol}_{\text{P}} \text{mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ),
- l'évolution du pH lors des différentes étapes de la mise en contact.

Les valeurs numériques des paramètres seront présentées dans les parties relatives à chacune des expériences de fixation.

L'explication des différentes notations est donnée dans le paragraphe suivant.



## IV.1.4 Exploitation des résultats et notation

### IV.1.4.1 Résultats issus des filtrats

Dans la suite du texte, la quantité de cations Cd<sup>2+</sup> ayant « disparue » de la solution entre la mise en contact initiale et le dosage final, sera notée quantité « fixée » par le solide. Ainsi, la quantité de cadmium fixé ([Cd]<sub>fixé</sub>) se déduit de la quantité restante en solution ([Cd]<sub>restant</sub>) et de la quantité initialement en solution ([Cd]<sub>o</sub>) selon :

$$[Cd]_{\text{fixé}} = [Cd]_o - [Cd]_{\text{restant}} \quad (\text{eq. IV-1})$$

Ces quantités de cadmium fixé seront exprimées en mole de Cd fixé par mole de CaHA mise en jeu (mol<sub>Cd</sub> mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>).

Les quantités de calcium et de phosphore qui « apparaissent » ou « disparaissent » de la solution au cours de la réaction de fixation du cadmium seront notées quantité « échangée » par le solide. La grandeur [X]<sub>échangé</sub> est calculée en retranchant la quantité d'élément X en solution au temps t<sub>contact</sub> ([X]<sub>total</sub>), à la quantité d'élément X dosée initialement une fois l'équilibre de dissolution de l'hydroxyapatite atteint (t<sub>contact</sub> = 0, [X]<sub>ed</sub>, tableau II-7). Le bilan matière peut alors s'écrire :

$$[X]_{\text{échangé}} = [X]_{\text{total}} - [X]_{\text{ed}} \quad (\text{eq. IV-2})$$

Une valeur positive ou négative de la quantité [X]<sub>échangé</sub> indiquera respectivement la libération ou la disparition d'éléments X de la solution.

Au même titre que la quantité [Cd]<sub>fixé</sub>, les concentrations [Ca]<sub>échangé</sub> et [P]<sub>échangé</sub> seront exprimées en mole par mole de CaHA mise en jeu.

### IV.1.4.2 Résultats issus des poudres

La quantification du cadmium à partir de la dissolution des échantillons solides, donne directement la quantité de cadmium fixé par la poudre. Celle-ci sera exprimée en gramme de Cd fixé par gramme de poudre pesée (g<sub>Cd</sub> g<sub>poudre</sub><sup>-1</sup>). Elle diffère légèrement des résultats obtenus à partir des filtrats. En effet, ces derniers expriment la quantité de Cd immobilisé par une masse d'hydroxyapatite CaHA mise en jeu, alors que les concentrations massiques issues des poudres indiquent la quantité de Cd contenu dans la masse m de poudre après échange.

## IV.2 Mise en équilibre : isotherme de fixation

Les expériences présentées dans cette partie donnent accès à la répartition des ions cadmium entre le solide et la solution à l'équilibre. A partir de ces données expérimentales, peuvent être obtenues des isothermes dites "d'adsorption" qui, malgré cette dénomination ancienne et très générale, ne préjuge en rien du mécanisme mis en jeu entre le solide et les ions présents en solution. Schweich et Sardin [SCH81] préconisent l'emploi du terme « isothermes de fixation », pour éviter toute hypothèse sur la nature de l'équilibre entre les phases mobiles et stationnaires.

Dans un premier temps un rappel théorique sur la représentation des isothermes et sur quelques modèles d'isothermes sera effectué. Puis, les résultats expérimentaux seront décrits, comparés aux modèles théoriques et discutés.

### IV.2.1 Généralités : revue bibliographique

Il est parfois difficile d'identifier clairement les réactions de fixation mises en jeu lorsqu'un métal est en contact avec un solide. Les incertitudes sur les réactions impliquées peuvent être contournées par la représentation d'isothermes de fixation et leur confrontation à des modèles théoriques.

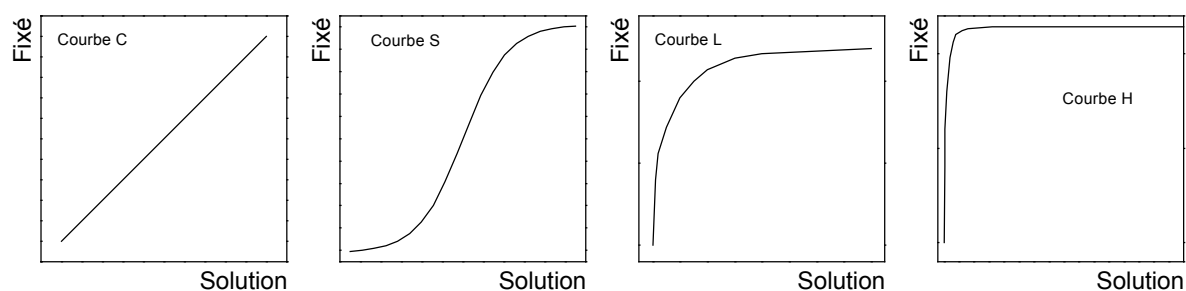
Cette approche a été très largement utilisée pour décrire les équilibres d'adsorption en modélisation des transferts réactifs de radionucléides, de métaux traces et de pesticides. Elle tente de globaliser l'adsorption sans entrer dans le détail des mécanismes physico-chimiques mis en jeu au niveau des surfaces. Elle est qualifiée de phénoménologique [WEB91].

#### IV.2.1.1 Représentation des isothermes

Les isothermes de fixation sont des représentations graphiques reliant la concentration d'une espèce en solution à l'équilibre et la quantité fixée par la phase solide à température constante. La représentation de la réaction est donc fondée sur des lois de la forme  $q = f(C)$ , avec :

- $q$ , la concentration de l'élément dans la phase solide, exprimée en fonction de la masse de solide sec, ( $[Cd]_{\text{fixé}}$  en mol  $g_{\text{CaHA}}^{-1}$ ),
- $C$ , la concentration de l'élément en phase aqueuse, exprimée en fonction du volume de liquide ( $[Cd]_{\text{restant}}$ , en mol  $L^{-1}$ ).

Quatre types d'isothermes sont distingués : « S », « L », « H », « C » (figure IV-1). L'isotherme en « S » traduit une affinité variable du solide par rapport à la substance fixée. Les isothermes en « L » et « H » traduisent une affinité décroissante pour la substance. Dans le cas de l'isotherme « H », l'affinité initiale est particulièrement élevée. L'isotherme linéaire traduit une affinité constante.



**Figure IV-1** : représentation des principaux types d'isothermes de fixation [SPO89]

L'isotherme L est de loin la plus répandue dans la littérature de la chimie des sols [SIG99; SPO89]. Plusieurs équations d'isothermes sont utilisées pour reproduire les données expérimentales. Les plus utilisés sont les modèles de Langmuir et Freundlich.

#### IV.2.1.2 Modèles d'isothermes non linéaires

Dans ce paragraphe, sont décrits les trois modèles qui seront confrontés aux résultats expérimentaux. La pertinence de ce choix sera expliquée dans la partie résultats IV.2.2.2.

##### IV.2.1.2.a Modèle de Langmuir

Développée à l'origine pour décrire les mécanismes d'adsorption d'un gaz sur un solide, l'équation de Langmuir est largement utilisée pour les systèmes diphasiques liquide-solide. Dans la théorie initiale, Langmuir suppose que la surface du solide comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption. Il indique également que la réaction d'adsorption est renversable (désorption).

Par la suite d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation :

- les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface des particules,
- chaque site ne peut adsorber qu'un ion,
- l'adsorption est limitée à une seule couche,
- il n'y a aucune interaction entre les ions qui s'adsorbent,
- tous les sites sont identiques.

Langmuir a ainsi exprimé l'existence d'un équilibre dynamique entre les molécules qui se fixent et celles qui quittent la surface. Celui-ci peut être défini à l'équilibre par l'équation suivante :

$$q = q_{\max} \left( \frac{k_L C}{1 + k_L C} \right) \quad (\text{eq. IV-3})$$

où,  $q_{\max}$  représente la capacité maximale de fixation, et  $k_L$  une constante d'équilibre fonction de la température.

Cette équation représente de façon convenable les isothermes de type L (figure IV-1).

#### IV.2.1.2.b Modèle de Freundlich

Dans ce modèle, la quantité de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum. L'affinité chimique des sites (l'énergie de liaison) est supposée décroître exponentiellement avec l'augmentation de la saturation de la surface.

Les concentrations en éléments fixés et en solution à l'équilibre sont alors reliées par l'équation suivante :

$$q = k_F C^{n_F} \quad (\text{eq. IV-4})$$

où  $k_F$  et  $n_F$  sont deux coefficients, représentant respectivement la capacité d'adsorption et l'intensité d'adsorption.

Le paramètre  $n_F$  est généralement compris entre 0 et 1.

#### IV.2.1.2.c Modèle de Freundlich-Langmuir

Comme le modèle de Langmuir ne permet pas de prédire correctement les équilibres des mélanges, plusieurs auteurs [RUT84] ont combiné cette équation avec celle de Freundlich pour obtenir l'équation suivante :

$$q = \left( \frac{k_{LF} C^{n_{LF}}}{1 + a_{LF} C^{n_{LF}}} \right) \quad (\text{eq. IV-5})$$

avec  $k_{LF}$ ,  $a_{LF}$  et  $n_{LF}$  des constantes.

## IV.2.2 Résultats expérimentaux et modèles d'adsorption non linéaire

La représentation de la répartition à l'équilibre des cations Cd<sup>2+</sup>, entre la phase liquide et l'hydroxyapatite, conduit au tracé des isothermes de fixation. Divers paramètres ont été étudiés et ont permis de démontrer l'importance de la surface de la poudre sur la fixation du cadmium par l'hydroxyapatite.

### IV.2.2.1 Paramètres expérimentaux

Les expériences de fixation ont été réalisées sous forme d'essais « batch » (IV.1.1), avec un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Ce dernier a été supposé atteint après deux semaines de réaction.

Outre la concentration initiale en cadmium [Cd]<sub>o</sub>, l'influence de la surface spécifique de la poudre d'hydroxyapatite (S<sub>BET</sub>) et celle de la température du bain thermostaté (T<sub>bain</sub>) ont été étudiées. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau IV-1. La poudre CaHA à 11,2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, a été obtenue par traitement thermique à 900°C durant 30 minutes du lot original à 35,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (IV.3.1).

Pour chaque point au moins deux essais ont été systématiquement effectués.

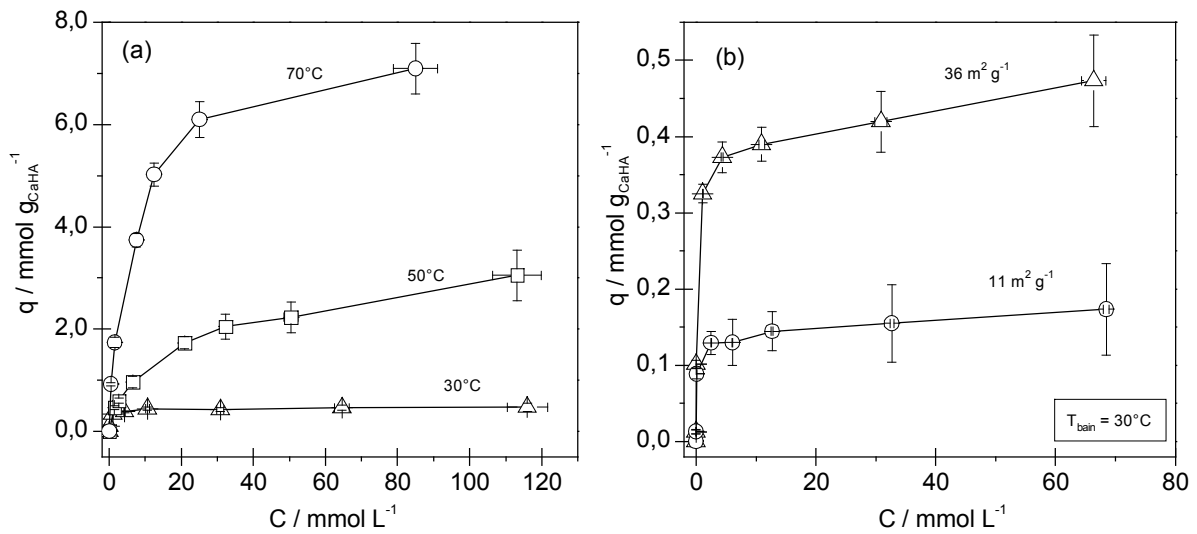
**Tableau IV-1** : récapitulatif des paramètres expérimentaux étudiés pour élaborer les isothermes de fixation

$t_{\text{contact}}$	2 Semaines							
$X_{\text{Cd}} = (n_{\text{Cd}}/n_{\text{CaHA}})$	0,01	/ 0,1	/ 0,5	/ 1,0	/ 2,0	/ 5,0	/ 10,0	/ 20,0
$[\text{Cd}]_o / \text{mol L}^{-1}$	$6,97 \cdot 10^{-3}$	/ $6,97 \cdot 10^{-4}$	/ $3,48 \cdot 10^{-3}$	/ $6,97 \cdot 10^{-3}$	/ $1,39 \cdot 10^{-2}$	/ $3,48 \cdot 10^{-2}$	/ $6,97 \cdot 10^{-2}$	/ 0,1393
$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	11,2 / 35,7							
$T / ^\circ\text{C}$	10 / 30 / 50 / 70							

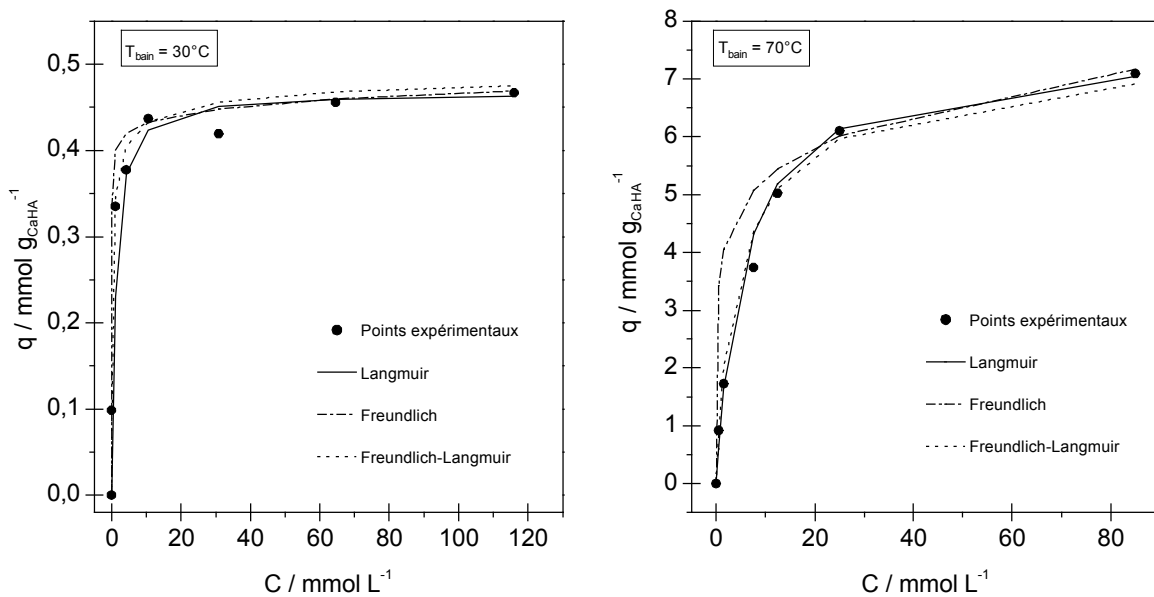
### IV.2.2.2 Résultats

La figure IV-2, représente les isothermes de fixation du cadmium par une poudre d'hydroxyapatite. Chaque tracé est spécifique de l'influence d'un paramètre.

Les isothermes ont une allure générale similaire, de courbure convexe plus ou moins prononcée. Elles sont caractérisées par une pente qui décroît en fonction de la concentration en cadmium dans la solution. Elles correspondent sans ambiguïté à des isothermes de type L (figure IV-1). Compte tenu de l'allure de ces courbes, la modélisation par les équations de Freundlich et Langmuir semble pertinente. La figure IV-3 présente la comparaison des valeurs expérimentales avec les modèles de Langmuir, Freundlich et Freundlich-Langmuir décrits précédemment (IV.2.1.2).



**Figure IV-2** : isothermes de fixation des cations Cd<sup>2+</sup> par l'hydroxyapatite CaHA après 2 semaines d'agitation, (a)  $S_{BET} = 36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  -  $T_{\text{bain}} = 30^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  ou  $70^\circ\text{C}$ , et (b)  $S_{BET} = 11$  et  $36 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  -  $T_{\text{bain}} = 30^\circ\text{C}$ .



**Figure IV-3** : ajustement des valeurs expérimentales de la figure IV-2 (a), pour les températures de bain 30°C et 70°C, par les modèles de Langmuir, Freundlich et Freundlich-Langmuir

Il y a une bonne corrélation des données expérimentales avec les modèles de Freundlich-Langmuir et de Langmuir. Ce dernier est toutefois le modèle le plus largement utilisé par la littérature pour décrire les équilibres de fixation des métaux traces sur l'hydroxyapatite [CHR88; MAN95; MID91; ROC02; XU94b].

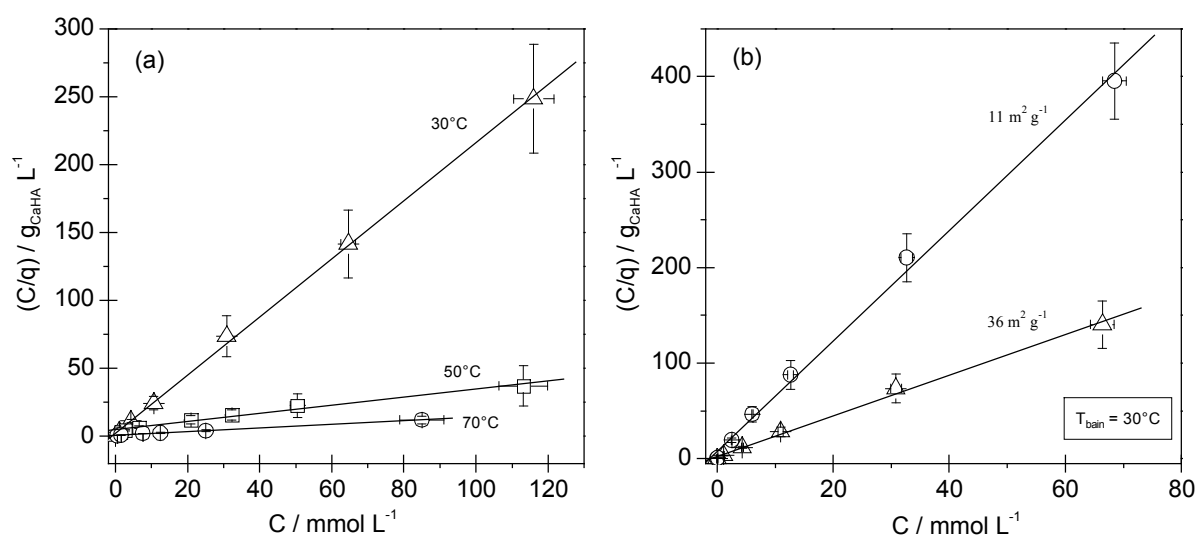
Pour déterminer de façon simple les termes  $q_{\max}$  et  $k_L$  de l'expression mathématique de Langmuir, ces auteurs n'utilisent pas l'équation IV-3 mais l'équation suivante :

$$\left(\frac{C}{q}\right) = \left[\left(\frac{C}{q_{\max}}\right) + \left(\frac{1}{k_L q_{\max}}\right)\right] \quad (\text{eq. IV-6})$$

La figure IV-4 présente la linéarisation des isothermes de la figure IV-2 à partir de cette équation (eq. IV-6).

Les valeurs des coefficients de corrélations de chaque droite et des différentes constantes ( $q_{\max}$  et  $k_L$ ) établies à partir de celles-ci, sont consignées dans le tableau IV-2.

Les maximums de fixation estimés par le coefficient  $q_{\max}$  de Langmuir illustrent, dans les conditions batch, une forte potentialité de l'hydroxyapatite. La surface spécifique des poudres, et surtout la température modifie la capacité de fixation de l'hydroxyapatite. Ainsi, cette dernière tend à croître lorsque la surface spécifique et/ou la température augmentent.



**Figure IV-4** : transformées linéaires par l'équation de Langmuir (eq IV-6) des données expérimentales présentées sur la figure IV-2 (a) et (b).

**Tableau IV-2** : équations et constantes des transformées linéaires par l'équation de Langmuir des données expérimentales de la figure IV-2

T <sub>bain</sub> / °C	S <sub>BET</sub> initiale / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	équation*	R <sup>2</sup>	q <sub>max</sub> / mmol g <sup>-1</sup>	q <sub>max</sub> / μmol m <sup>-2</sup>	k <sub>L</sub> / L mmol <sup>-1</sup>
30	35,7	y = 2,140 x + 2,300	0,999	0,467	13,09	0,931
50	35,7	y = 0,300 x + 4,813	0,987	3,329	93,25	0,062
70	35,7	y = 0,135 x + 0,596	0,994	7,396	207,18	0,227
30	35,7	y = 2,134 x + 1,813	0,997	0,469	13,12	1,177
30	11,2	y = 5,815 x + 6,096	0,997	0,172	15,35	0,954

$$*: y = \left( \frac{C}{q} \right) = \frac{x}{q_{\max}} + \left( \frac{1}{K * q_{\max}} \right) \text{ avec } x = C$$

### IV.2.3 Discussion

Le comportement de type Langmuir des isothermes, révèle tout d'abord une affinité relativement haute de l'hydroxyapatite pour le cadmium, couplée vraisemblablement avec une diminution du nombre de sites de fixation disponible. En toute rigueur, il devrait également suggérer l'adsorption d'une monocouche de cadmium à la surface des particules sur des sites d'échange équivalents. Toutefois, la représentation satisfaisante des courbes d'adsorption par l'équation de Langmuir, ne signifie pas forcément que le phénomène décrit répond à l'ensemble des hypothèses de départ. Selon Sposito [SPO89], le calage d'un modèle d'isotherme sur les données expérimentales ne renseigne en rien sur la nature du phénomène régissant la fixation. Pour preuve, bien que les données expérimentales suivent ce modèle, la quantité de cadmium fixé peut être très supérieure à la concentration maximale de sites de surface envisageable (40 μmol m<sup>-2</sup>, tableau I-3).

Cette étude a tout de même permis de mettre en évidence un lien entre la quantité de cadmium immobilisé et la surface de l'hydroxyapatite. Cette dernière est semble-t-il un paramètre important du processus de fixation. Pour confirmer cette hypothèse, une étude approfondie de l'influence de la surface spécifique de la poudre sur la quantité de cadmium fixé a été réalisée.



## IV.3 Influence de la surface spécifique

Cette étude a pour but de mieux appréhender le rôle joué par la surface de la poudre au cours de la fixation du cadmium. Pour cela, les suspensions d'hydroxyapatite ont été réalisées avec des poudres de surfaces spécifiques différentes.

### IV.3.1 Matériels et méthode

D'une manière générale, une diminution de leur surface spécifique est associée à la calcination des poudres céramiques. Ce phénomène est lié à l'augmentation de la cohésion du matériau et à une croissance granulaire sous l'effet de la température.

Cette caractéristique a été utilisée pour obtenir des échantillons de CaHA de différentes surfaces spécifiques. Les calcinations ont été réalisées sous air, avec une vitesse de montée en température de 10°C mn<sup>-1</sup>. Le tableau IV-3 précise les paramètres de calcination, ainsi que les valeurs de surfaces spécifiques obtenues pour chacun d'eux. Ces dernières ont été déterminées comme précédemment (II.3.2.1) par la méthode B.E.T. 8 points, à l'aide d'un système Micromeritics ASAP 2010.

Des essais ont également été réalisés sur l'hydroxyapatite calcique stœchiométrique utilisée comme référence dans le chapitre II (II.3.1.3). Cette poudre calcinée à 400°C pendant 30 minutes présente une surface spécifique de 42,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

**Tableau IV-3** : paramètres de calcinations et surface spécifique des échantillons issus du lot de poudre CaHA

Température / °C	400	650	700	900	1000	1000
temps de palier / h	0,5	1	1	0,5	1	8
Surface spécifique / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	35,7	24,3	22,1	11,2	7,0	3,0

Le protocole des essais en batch est identique à celui décrit dans la partie IV.1.1. Les paramètres expérimentaux relatifs à cette étude sont rassemblés dans le tableau IV-4.

**Tableau IV-4** : paramètres expérimentaux pour l'étude de l'influence de la surface spécifique

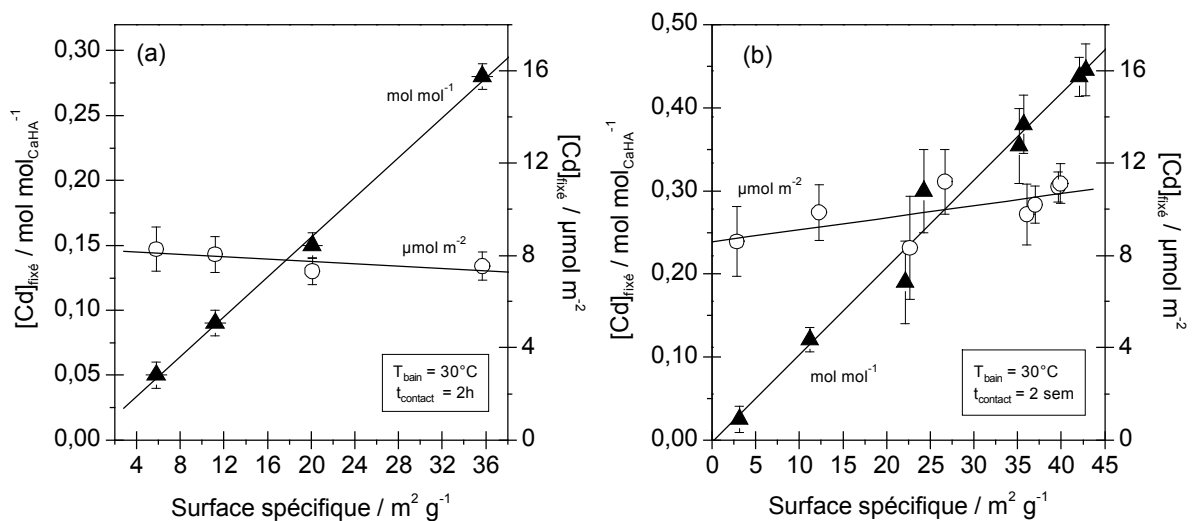
$t_{\text{contact}}$	2 h / 2 Sem
$X_{\text{Cd}} = (n_{\text{Cd}}/n_{\text{CaHA}})$	1,0
$[\text{Cd}]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$6,97 \cdot 10^{-3}$
$S_{\text{BET}} \pm 0,5 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	3,0 / 7,0 / 11,2 / 22,1 / 24,3 / 35,7 / 42,8
$T \pm 1 / ^\circ\text{C}$	30

### IV.3.2 Résultats expérimentaux et discussion

Les figures IV-5 et IV-6 présentent l'évolution de la quantité de cadmium piégé en fonction de la surface spécifique des poudres. Après 2 heures ou 2 semaines de contact, le nombre de mole de cadmium immobilisé exprimé par mole d'hydroxyapatite mise en jeu (en mol mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>), est une fonction linéaire de la surface spécifique. Normalisée par rapport à celle-ci, cette quantité devient alors logiquement constante ( $\mu\text{mol m}^{-2}$ ), et ce, quelle que soit la durée de l'expérience (figure IV-5) ou sa température de réalisation (IV-6).

Plus généralement, le tableau IV-5 indique que pour des conditions opératoires proches, la conversion par unité de surface des capacités de fixation données par la littérature, resserre toutes les valeurs ; le rapport de la plus grande valeur sur la plus petite passant de 8,0 à 1,8 lors de ce changement d'unité.

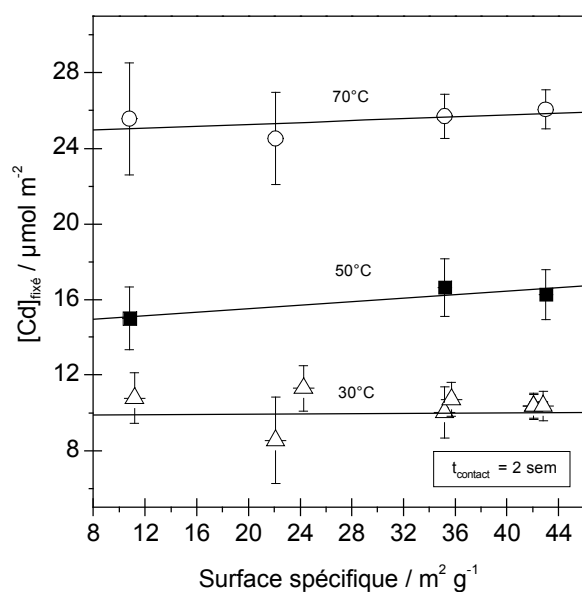
De façon équivalente, le tableau IV-6 compare les résultats de Fedoroff et al. [FED99] sur l'évolution de la quantité de cadmium piégé avec la température, à ceux obtenus au cours de cette étude. Exprimés en fonction de la quantité de matière mise en jeu, les résultats sont très différents. A l'inverse, exprimés en unité de surface ils se confondent parfaitement.



**Figure IV-5** : quantité de cations Cd<sup>2+</sup> fixés en fonction de la surface spécifique finale des poudres après, (a) 2 heures et (b) 2 semaines de contact avec une solution contenant 1 mole de Cd par mole de CaHA, maintenue à 30°C.

**Tableau IV-5** : normalisation par rapport à la surface spécifique des poudres, des capacités de fixation des cations Cd<sup>2+</sup> par l'hydroxyapatite déterminées par la littérature.

Référence	T (°C) / °C	X=[Cd] <sub>o</sub> / mol mol <sup>-1</sup>	t <sub>contact</sub> / h	[Cd] <sub>fixé</sub> / mol mol <sup>-1</sup>	[Cd] <sub>fixé</sub> / μmol m <sup>-2</sup>
[CHR88]	37	0,3	-	0,21	<b>6,4</b>
[ROC02]	25	1,8	72	0,63	8,5
[XU94b]	26	1,3	30	0,59	7,7
[FED99]	28	2	25	0,70	9,7
[MAN98]	30	4,0	9	0,60 <b>0,80</b>	<b>11,5</b> 11,1
[MAN95]	30	0,7-0,9	-	0,43	8,3
[SUZ80]	20-40	-	50	0,71	11,3
[SMI00]	25	0,2	48	0,15	7,2
Présent travail	30	1,0	48	0,32 <b>0,10</b>	8,9 9,1

**Figure IV-6** : quantité de Cd<sup>2+</sup> fixés en fonction de la S<sub>BET</sub> initiale des poudres ; [Cd]<sub>o</sub>=1 mol mol<sup>-1</sup>, T<sub>bain</sub> = 30, 50 ou 70°C, et t<sub>contact</sub> = 2 Sem.**Tableau IV-6** : évolution de la quantité de cadmium fixé par une hydroxyapatite avec la température ; résultats tirés des travaux de Fedoroff et al [FED99] et du présent travail.

Réf.	[FED99]	Présent travail		
S <sub>BET</sub>	72 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	36 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		
t <sub>contact</sub>	250 h	336 h		
[Cd] <sub>o</sub>	2 mol mol <sup>-1</sup>	1 mol mol <sup>-1</sup>		
[Cd] <sub>fixé</sub>	mol mol <sup>-1</sup>	μmol m <sup>-2</sup>	mol mol <sup>-1</sup>	μmol m <sup>-2</sup>
10°C			0,35	9,7
18°C	0,62	8,6		
28°C	0,79	11,0		
30°C			0,38	10,7
50°C			0,60	16,7
70°C			0,92	25,7
75°C	1,95	27,0		

### IV.3.3 Discussion

La quasi-totalité des résultats présentés dans la littérature (tableaux IV-5 et IV-6) a été obtenue à partir de poudres d'hydroxyapatites commerciales. Ces poudres ont des compositions variables. Elles sont riches en impuretés et très souvent déficientes en calcium. Malgré cela, pour des conditions opératoires peu différentes, la capacité de fixation des cations Cd<sup>2+</sup> par unité de surface est constante. Ainsi, la composition de la poudre semble moins influente que la quantité de sites disponible à la surface de celle-ci.

A la différence des résultats publiés sur le piégeage du plomb par une hydroxyapatite [MA94; MA93; XU94a], la fixation des cations Cd<sup>2+</sup> est principalement due à des effets de surface et non de volume. Elle est ainsi nécessairement associée à un mécanisme faisant intervenir la surface des particules, tel qu'une adsorption (échange ionique, complexation de surface), une substitution, ou une précipitation de surface (I.2.3.2). Une dissolution de CaHA suivie de la précipitation homogène d'une hydroxyapatite, ne peut en aucun cas être le mécanisme principal de piégeage du cadmium.

## IV.4 Cinétique des interactions chimiques

Les études cinétiques ont été menées en réacteurs fermés, agités (« essais en batch », IV.1.1).

L'objectif de ce travail est d'apporter des informations complémentaires quant à l'évolution du système « suspension d'hydroxyapatite - ion cadmium » dans le temps, tant du point de vue de la cinétique de fixation du cadmium, que de la cinétique d'échange global entre les ions de la solution et l'hydroxyapatite.

### IV.4.1 Cinétique de fixation du Cd

L'étude cinétique de la fixation du cadmium par l'hydroxyapatite a été réalisée en faisant varier les quatre paramètres décrits précédemment (agitation, S<sub>BET</sub>, [Cd]<sub>0</sub> et T<sub>bain</sub>). Les valeurs de ces paramètres et des 25 temps de contact sélectionnés, compris entre 1 minute et 5 semaines, sont donnés dans le tableau IV-7.

**Tableau IV-7** : paramètres expérimentaux utilisés pour les cinétiques de fixation

$t_{\text{contact}}$ (min, h, Sem)	1 mn / 3mn / 5 mn / 10 mn / 15 mn / 20 mn / 30 mn / 45 mn / 1 h / 90 mn / 2 h / 3 h / 5 h / 8 h / 12 h / 24 h / 36 h / 48 h / 58 h / 72 h / 96 h / 120 h / 1 Sem / 2 Sem / 5 Sem
$X_{\text{Cd}} = (n_{\text{Cd}}/n_{\text{CaHA}})$	1,0 / 10,0
$[\text{Cd}]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$6,97 \cdot 10^{-3}$ / $6,97 \cdot 10^{-2}$
$S_{\text{BET}} \pm 0,5 / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	11,2 / 35,7
$T \pm 1 / ^\circ\text{C}$	10 / 30 / 50 / 70

Les figures IV-7, IV-8 et IV-9 présentent les évolutions de la quantité de cadmium fixé ( $[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ ) en fonction du temps de contact ( $t_{\text{contact}}$ ) pour différentes valeurs des paramètres expérimentaux.

La quantité de cadmium fixé augmente avec le temps de contact, la température (figure IV-7), la surface spécifique de la poudre (figure IV-8) et la concentration initiale en cadmium (figure IV-8). L'influence de l'agitation sur cette quantité n'est limitée qu'aux toutes premières minutes de réaction (figure IV-9).

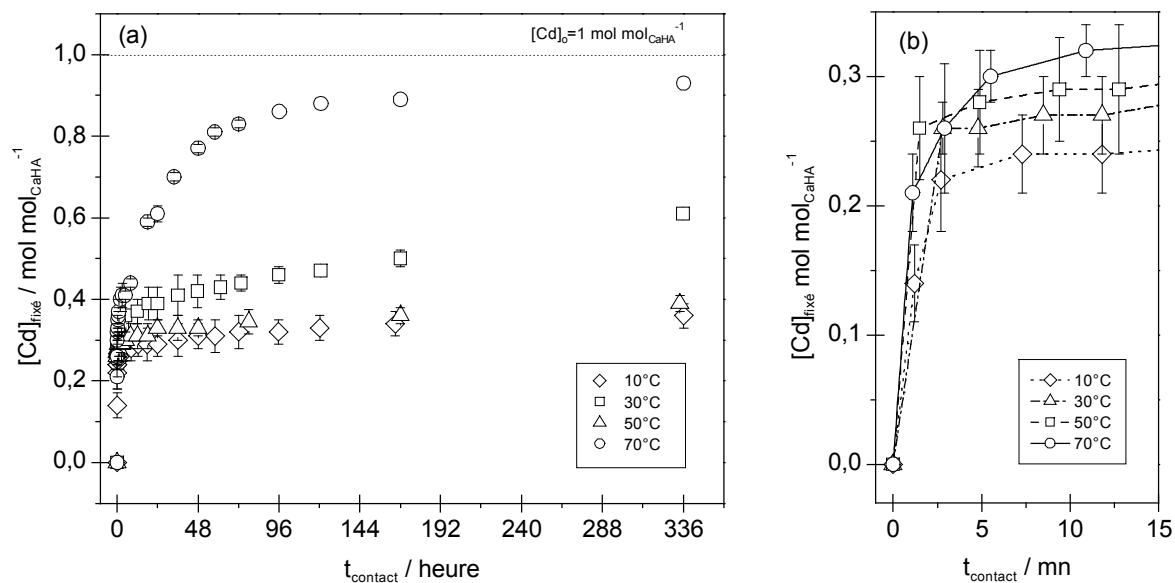
Quels que soient les paramètres, l'allure générale des courbes est sensiblement la même, et la fixation du cadmium peut être décomposée en deux étapes.

Lors des toutes premières minutes de contact ( $t_{\text{contact}} < 5$  mn), la vitesse de fixation est très rapide. Dans cet intervalle de temps, la quantité de cadmium fixé n'est pas fonction de la température (figure IV-7 (b)). A l'inverse, elle augmente avec la surface développée par la poudre, la concentration initiale en cadmium, et est sensiblement réduite par l'absence d'agitation (figure IV-8 (b) et IV-9).

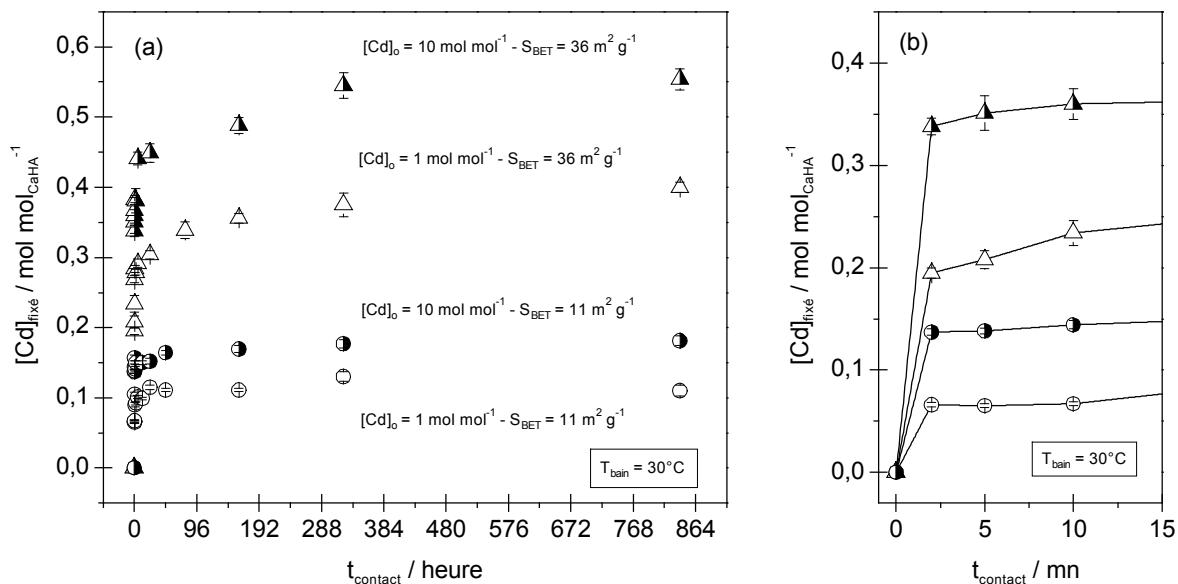
Au-delà de cet intervalle de temps, la vitesse de fixation décroît d'autant plus rapidement que la surface spécifique, la concentration initiale en cadmium, mais surtout la température sont faibles. L'agitation n'a quant à elle plus aucune influence sur l'évolution de la quantité de cadmium fixé.

Dans les limites temporelles de cette étude (5 semaines), la quantité de cadmium fixé ne semble pas atteindre d'équilibre, excepté pour les expériences réalisées avec une poudre de surface spécifique faible, en l'occurrence  $11,2 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ . Fedoroff et al. [FED99] ont proposé le terme de « pseudo-équilibre » pour caractériser cet état.

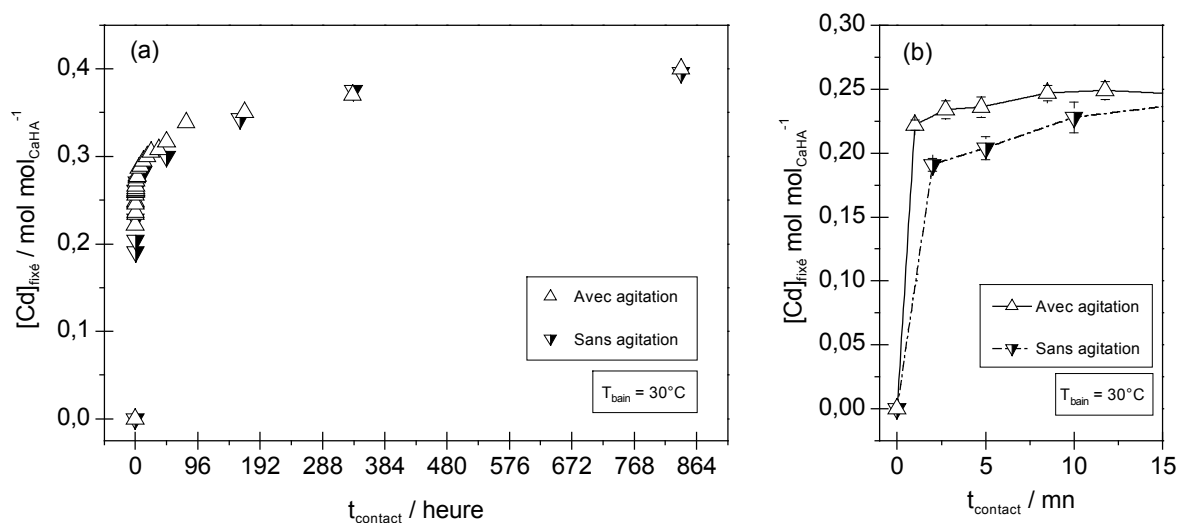
La figure IV-7 indique également que pour des paramètres expérimentaux adéquats (courbe réalisée à  $70^\circ\text{C}$ ), cet intervalle de temps est presque suffisant pour que l'hydroxyapatite immobilise la totalité des cations  $\text{Cd}^{2+}$  introduit initialement en solution ( $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ).



**Figure IV-7** : cinétique de fixation des cations Cd<sup>2+</sup> sur l'hydroxyapatite CaHA (a) 0 ≤ t<sub>contact</sub> ≤ 2 Sem et (b) 0 ≤ t<sub>contact</sub> ≤ 15 mn ; S<sub>BET</sub> = 35,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, [Cd]<sub>o</sub> = 1 mol mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>, et T<sub>bain</sub> = 10, 30, 50 et 70 °C.



**Figure IV-8** : cinétique de fixation des cations Cd<sup>2+</sup> sur l'hydroxyapatite CaHA (a) 0 ≤ t<sub>contact</sub> ≤ 5 Sem et (b) 0 ≤ t<sub>contact</sub> ≤ 15 mn ; S<sub>BET</sub> = 11,2 ou 35,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, [Cd]<sub>o</sub> = 1 ou 10 mol mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup>, et T<sub>bain</sub> = 30 °C.



**Figure IV-9** : cinétique de fixation avec et sans agitation des cations Cd<sup>2+</sup> sur l'hydroxyapatite CaHA **(a)**  $0 \leq t_{\text{contact}} \leq 5 \text{ Sem}$  et **(b)**  $0 \leq t_{\text{contact}} \leq 15 \text{ mn}$  ;  $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ , et  $T_{\text{bain}} = 30^\circ\text{C}$ .

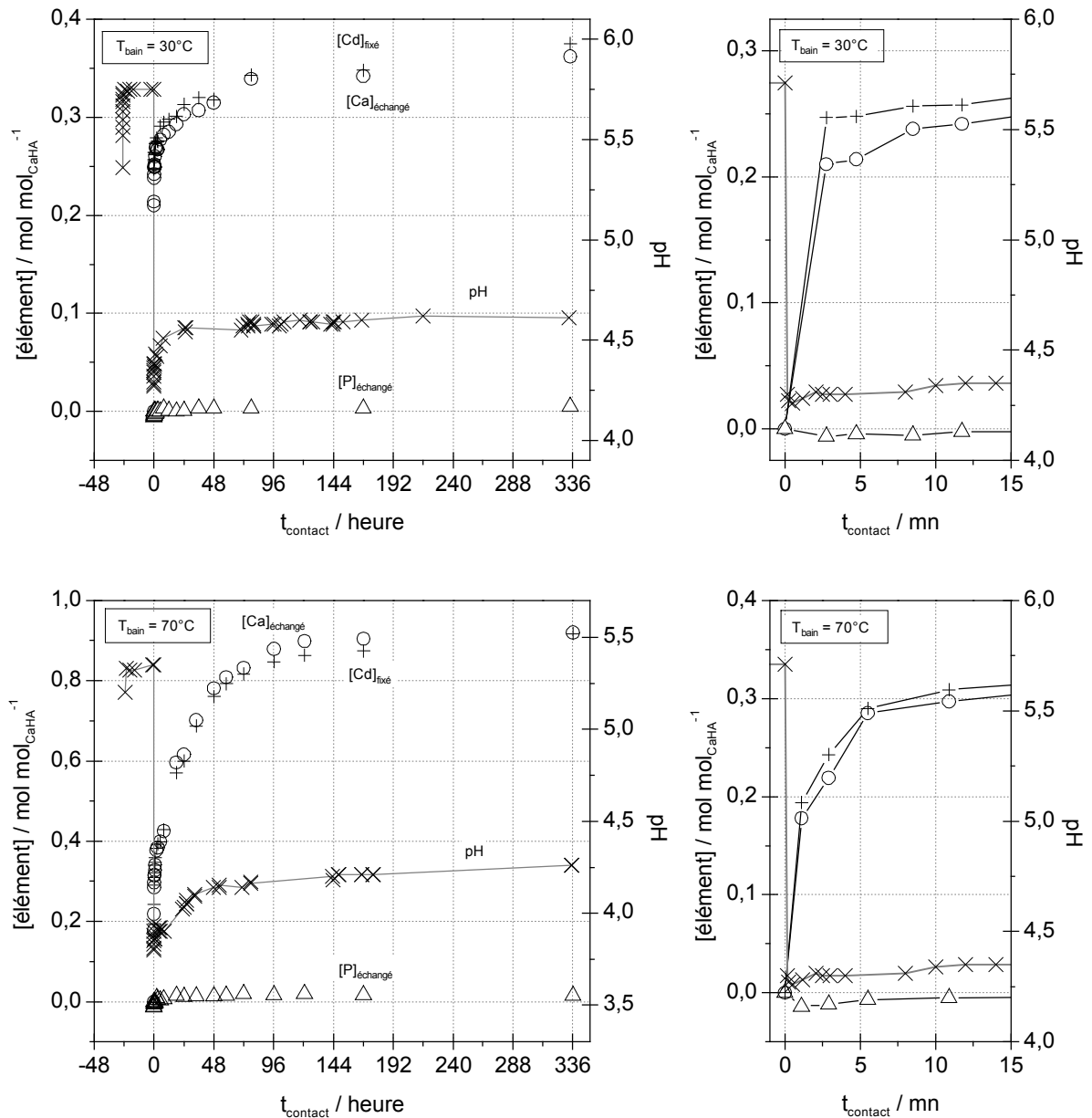
#### IV.4.2 Cinétique des échanges ioniques

Outre la quantité de cadmium fixé ( $[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ ), trois paramètres ont été suivis au cours du temps lors des essais en « batch » : les quantités de calcium et de phosphore échangés ( $[\text{Ca}]_{\text{échangé}}$ ,  $[\text{P}]_{\text{échangé}}$ ) et le pH de la solution lors des différentes étapes de la mise en contact (IV.1.1). Les paramètres expérimentaux choisis pour cette étude sont regroupés dans le tableau IV-8.

**Tableau IV-8** : paramètres expérimentaux fixés pour les cinétiques d'échange

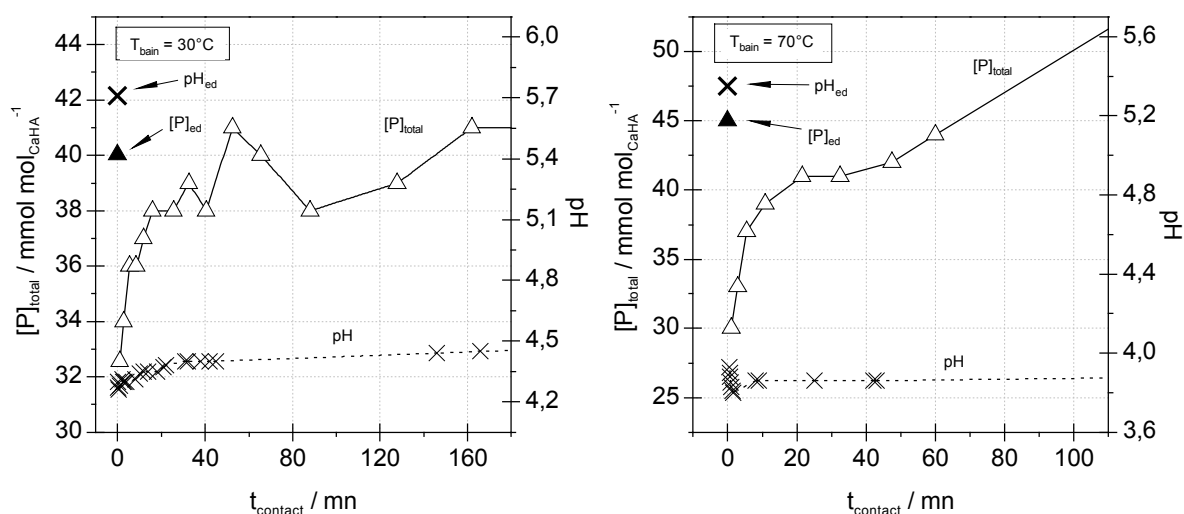
$t_{\text{contact}}$	1 mn à 2 Sem
$X_{\text{Cd}} = (n_{\text{Cd}}/n_{\text{CaHA}})$	1,0
$[\text{Cd}]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$6,97 \cdot 10^{-3}$
$S_{\text{BET}} \pm 0,5 / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	35,7
$T \pm 1 / ^\circ\text{C}$	10 / 30 / 50 / 70

Les cinétiques d'échange et d'évolution du pH sont présentées sur la figure IV-10. La figure IV-11 détaille la variation du pH et de la quantité de phosphore en solution ( $[\text{P}]_{\text{total}}$ ), lors des premiers instants de la réaction.



**Figure IV-10** : évolution au cours du temps des valeurs du pH (×), de [Ca]<sub>échangé</sub> (○), de [P]<sub>échangé</sub> (△) et de [Cd]<sub>fixé</sub> (+) lors des différentes étapes de la mise en contact d'une suspension de CaHA (35,7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) avec une solution de nitrate de cadmium à [Cd] = 1 mol mol<sub>CaHA</sub><sup>-1</sup> ; -24 h ≤ t<sub>contact</sub> < 0 représente la mise à l'équilibre de dissolution de CaHA, et t<sub>contact</sub> = 0 la mise en contact.





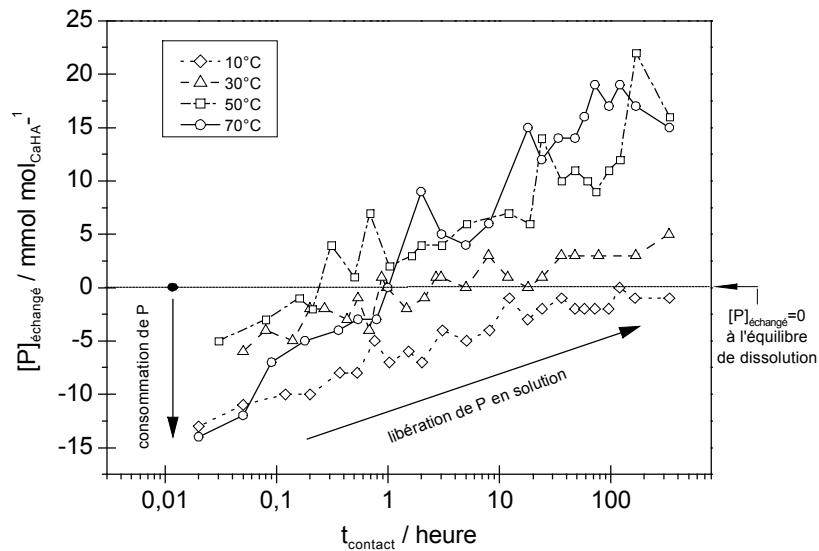
**Figure IV-11** : évolution des valeurs de  $\text{pH}$  ( $\times$ ) et de  $[\text{P}]_{\text{total}}$  ( $\Delta$ ) lors des premières minutes de contact ; ( $\blacktriangle$ ) et ( $\times$ ) représentent respectivement la  $[\text{P}]_{\text{total}}$  et le  $\text{pH}$  à  $t_{\text{contact}} = 0$  (équilibre de dissolution).

A l'instar de la cinétique de fixation du cadmium, la cinétique des échanges peut être décomposée en deux phases (figures IV-10 et IV-11).

Dès l'introduction des cations  $\text{Cd}^{2+}$  dans la suspension d'hydroxyapatite le  $\text{pH}$  chute brutalement d'environ 1,5 unité ( $6 \geq \text{pH} \geq 4$ ). Parallèlement, la quantité de phosphore en solution ( $[\text{P}]_{\text{total}}$ ) baisse légèrement, et les concentrations en cadmium immobilisé ( $[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ ) et en calcium échangé ( $[\text{Ca}]_{\text{échangé}}$ ) augmentent rapidement. La première minute de contact est donc caractérisée par la consommation d'une partie du phosphore issu de la mise à l'équilibre de dissolution ( $[\text{P}]_{\text{ed}}$ ), et par la libération d'une importante quantité de cations  $\text{Ca}^{2+}$  (tableau IV-9).

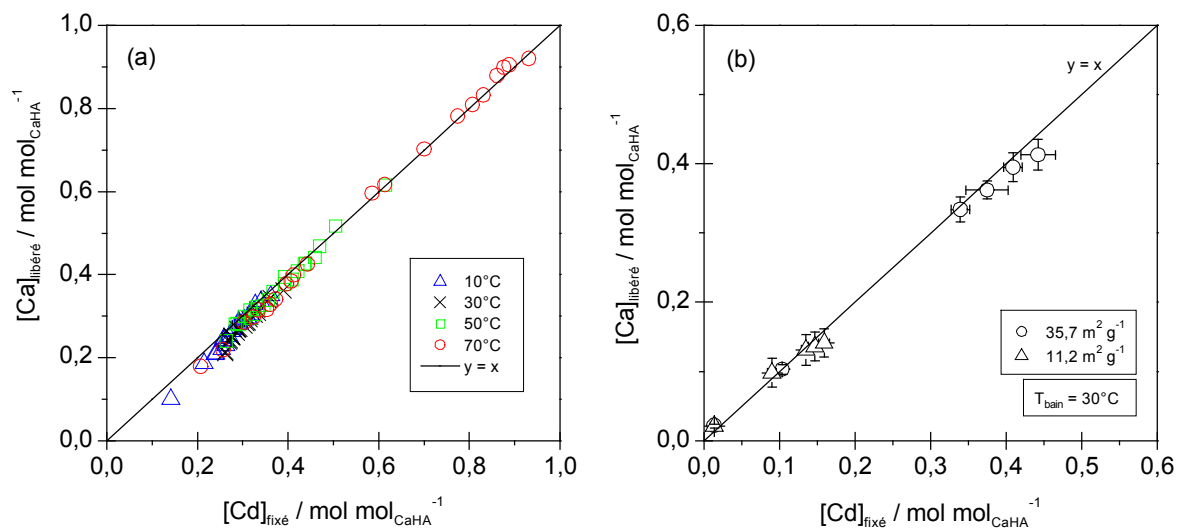
Après quelques secondes le  $\text{pH}$  cesse de chuter, puis réaugmente de façon asymptotique vers une valeur voisine de 4,6 à  $30^{\circ}\text{C}$ , et 4,3 à  $70^{\circ}\text{C}$ . Cette augmentation est relativement proche de celle décrite pour le piégeage du cadmium. La même évolution, en moins accentuée, est relevée pour la concentration en phosphore dans le filtrat. Les figures IV-11 et IV-12 indiquent en effet, qu'après une nette consommation du phosphore à l'instant de la mise en contact, la concentration de cet élément en solution augmente, et ce, d'autant plus rapidement que la température est élevée. Parallèlement, la concentration en calcium libéré dans la solution continue à augmenter avec une vitesse décroissante qui suit celle de la fixation du cadmium.

Ainsi, au-delà de la première minute de contact les paramètres  $[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ ,  $[\text{Ca}]_{\text{échangé}}$ ,  $[\text{P}]_{\text{échangé}}$  et valeur du  $\text{pH}$ , augmentent de façon identique. Après 24 à 72 heures de réaction, ces valeurs évoluent peu au cours du temps. Le système tend alors vers un pseudo-équilibre.



**Figure IV-12** : évolution de la quantité de phosphore échangé ( $[P]_{\text{échangé}} = [P]_{\text{total}} - [P]_{\text{ed}}$ ) en fonction du temps de contact pour  $T_{\text{bain}} = 10^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$  et  $70^{\circ}\text{C}$ .

La figure IV-13 présente la quantité de calcium libéré en solution en fonction de la quantité de cadmium fixé par l'hydroxyapatite.



**Figure IV-13** : relation entre les quantités de cadmium fixé par CaHA ( $[Cd]_{\text{fixé}}$ ) et la quantité de calcium relargué en solution ( $[Ca]_{\text{libéré}}$ ), (a)  $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $[Cd]_o = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$  et  $t_{\text{contact}} = 1 \text{ mn à } 2 \text{ sem}$ , et (b)  $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ ou } 11,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $[Cd]_o = 0,01, 0,1, 0,5, 1,0, 2,0 \text{ et } 5,0 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ , et  $t_{\text{contact}} = 2 \text{ sem}$ .

L'intégralité des essais réalisés a conduit à un rapport molaire ( $n(\text{Ca}_{\text{libéré}})/n(\text{Cd}_{\text{fixé}})$ ) égal à  $1,00 \pm 0,05$ , excepté pour des temps de contact inférieurs à 30 minutes. Le tableau IV-10 montre en effet que ce rapport est toujours inférieur à 1 au terme de la première minute de

contact, alors qu'il est toujours proche de 1, deux semaines plus tard. Les valeurs détaillées pour chaque temps de contact (annexe 3), indiquent que ce rapport tend très rapidement vers 1 (moins de 30 minutes), puis augmente très légèrement au cours du temps.

Le tableau IV-9 soulève un point plus délicat. Entre la mise en contact et la première minute de réaction la quantité de calcium libéré est toujours inférieure à la quantité de cadmium fixé. A l'inverse, le nombre de moles de calcium relargué au-delà de cette première minute est toujours légèrement supérieur à celui de cadmium fixé. Ainsi, l'égalité du rapport  $(n(\text{Ca}_{\text{libéré}})/n(\text{Cd}_{\text{fixé}}))$  serait due à une compensation de ces deux phénomènes au cours du temps.

Enfin, les quantités de phosphore échangées sont faibles par rapport aux quantités de calcium ou de cadmium déplacés ; le rapport  $(n(\text{P}_{\text{échangé}})/n(\text{Cd}_{\text{fixé}}))$  n'excédant pas 0,1 (tableau IV-10). En outre, les variations les plus intenses sont enregistrées lors de la première minute de contact.

**Tableau IV-9** : quantité de cadmium, de calcium et de phosphore déplacé lors de la première minute de contact et au-delà de celle-ci ( $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ,  $T_{\text{bain}} = 10, 30, 50 \text{ et } 70^\circ$ )

$t_{\text{contact}}$	$n(\text{Cd}_{\text{fixé}}) / \text{mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$			$n(\text{Cd}_{\text{fixé}}) / \text{mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$	
	0	1 mn	2 Sem	0⇒1 mn	1 mn ⇒ 2 Sem
10°C	0,000	0,129	0,348	0,129	0,220
30°C	0,000	0,220	0,375	0,220	0,155
50°C	0,000	0,248	0,601	0,248	0,353
70°C	0,000	0,194	0,917	0,194	0,724

$t_{\text{contact}}$	$n(\text{Ca}_{\text{total}}) / \text{mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$			$n(\text{Ca}_{\text{échangé}}) / \text{mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$	
	0	1 mn	2 Sem	0⇒1 mn	1 mn ⇒ 2 Sem
10°C	0,072	0,165	0,421	0,093	0,256
30°C	0,071	0,258	0,434	0,187	0,175
50°C	0,072	0,313	0,688	0,241	0,376
70°C	0,078	0,256	0,998	0,178	0,742

$t_{\text{contact}}$	$n(\text{P}_{\text{total}}) / \text{mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$			$n(\text{P}_{\text{échangé}}) / \text{mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$	
	0	1 mn	2 Sem	0⇒1 mn	1 mn ⇒ 2 Sem
10°C	0,043	0,030	0,042	-0,013	0,012
30°C	0,040	0,033	0,045	-0,007	0,012
50°C	0,040	0,035	0,056	-0,005	0,021
70°C	0,045	0,030	0,059	-0,015	0,029

**Tableau IV-10** : quantité de phosphore échangé et de calcium libéré, rapportée aux quantités de cadmium fixé après 1 minute et 2 semaines de réaction ( $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ,  $T_{\text{bain}} = 10, 30, 50 \text{ et } 70^\circ\text{C}$ )

	$(n(\text{Ca}_{\text{libéré}})/n(\text{Cd}_{\text{fixé}}))$		$(n(\text{P}_{\text{échangé}})/n(\text{Cd}_{\text{fixé}}))$	
	Après 1 minute	Après 2 semaines	Après 1 minute	Après 2 semaines
10°C	0,72	1,00	10%	7%
30°C	0,85	0,98	3%	5%
50°C	0,96	1,02	2%	4%
70°C	0,92	1,00	7%	5%

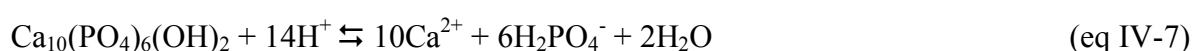
### IV.4.3 Discussion

Ces résultats permettent tout d'abord de préciser la nature chimique des cations Cd<sup>2+</sup> en solution. En effet, compte tenu de la gamme de pH associée à cette étude ( $4 \leq \text{pH} \leq 6$ ) et de la courbe de distribution des espèces Cd<sup>2+</sup> en solution (I.2.1.1, figure I-11), il est possible d'affirmer que ces derniers sont sous la forme de complexe hexa-aquo  $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ .

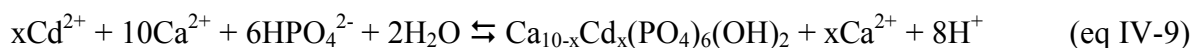
Trois processus peuvent expliquer une égalité entre la quantité de cadmium fixé et celle de calcium libéré en solution : un processus de dissolution-précipitation, un échange ionique ou une réaction de substitution.

La dissolution de l'hydroxyapatite, suivie de la précipitation d'une hydroxyapatite calcocadmée peut être illustrée par les réactions suivantes :

#### Dissolution

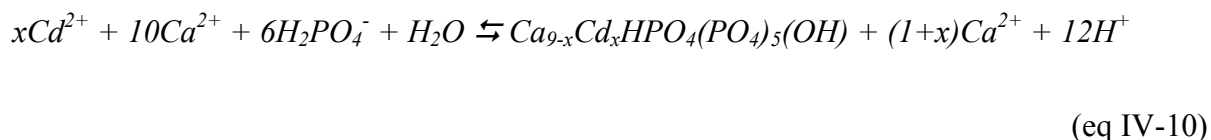


#### Précipitation d'une hydroxyapatite calcocadmée



Les calculs de spéciation du triacide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (figure II-13) révèlent que H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> est l'espèce majoritaire (> 98 %) dans la gamme de pH balayé lors de cette étude ( $4 \leq \text{pH} \leq 6$ ). Ainsi, dans l'hypothèse d'une coprécipitation, la réaction IV-8 est majoritaire.

*Remarque* : la précipitation d'un phosphate trimétallique apatitique ne pourrait pas expliquer l'égalité précédente puisque dans ce cas (1+x) cations Ca<sup>2+</sup> seraient libérés pour x cations Cd<sup>2+</sup> piégés :



D'autant plus que les groupements HPO<sub>4</sub> ne sont pas détectés par spectrométrie d'absorption infrarouge.

L'échange ionique, défini au paragraphe I.2.3.1.c, est représenté par la réaction générale suivante :



où, (Ca<sup>2+</sup>)<sub>fixé</sub> et (Cd<sup>2+</sup>)<sub>fixé</sub> sont les ions adsorbés à la surface des particules, et (Ca<sup>2+</sup>)<sub>solution</sub> et (Cd<sup>2+</sup>)<sub>solution</sub> les ions en solution.

Cette réaction peut également décrire un processus de substitution. Mais, dans ce cas les cations Cd<sup>2+</sup> de la phase aqueuse s'échangent avec les ions calcium composant les groupes de surfaces de l'hydroxyapatite ; c'est-à-dire situés dans la maille cristalline à l'interface solide-liquide.

La chute de pH enregistrée à l'instant de la mise en contact ( $t_{\text{contact}} < 1$  mn), indique également qu'une quantité non négligeable de protons est libérée en solution. Xu et al. [XU94b] ont proposé deux processus susceptibles de générer ces protons, une complexation de surface de sphère interne et une précipitation.

La complexation de surface de sphère interne a fait l'objet d'un rappel bibliographique aux paragraphes I.2.2.1 et I.2.3.1. Elle correspond à la mise en place d'une liaison chimique, avec un contact direct entre l'oxygène des sites de surface et le Cd du complexe [Cd(OH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> en partie ou totalement déshydraté.

D'après Zachara et al. [ZAC91], le cadmium a une énergie d'hydratation assez faible et perd facilement sa première couche d'hydratation au profit d'une liaison forte de surface. Ainsi, en considérant ce dernier cas, la complexation de sphère interne des cations Cd<sup>2+</sup> sur la surface de l'hydroxyapatite peut être décrite par les réactions suivantes :



Le mécanisme de complexation est dépendant des réactions de protonation-déprotonation de surface en fonction du pH de la solution. D'après les travaux de Wu et al. [WU91], et la gamme de pH associée à l'étude présente ( $4 \leq \text{pH} \leq 6$ ), les espèces prédominantes sont  $\equiv\text{PO}^-$ ,  $\equiv\text{POH}$ , et  $\equiv\text{CaOH}_2^+$ . Par conséquent, la réaction IV-12 serait prédominante dans l'hypothèse d'un déplacement de protons par complexation de surface.

*Remarque* : deux réactions de complexation de surface ne générant pas de protons peuvent également être envisagées :



La première est issue du modèle de Wu et al. [WU91] et la seconde de celui de Cases et al. [CAS89].

La coprécipitation de Cd<sup>2+</sup> avec Ca<sup>2+</sup> est représentée par la réaction IV-8.

Il est important d'insister sur le fait que le mécanisme global dissolution-précipitation, représenté par les réactions IV-7 et IV-8, n'est rigoureusement pas créateur de protons, puisque la coprécipitation génère autant de protons que la dissolution en consomme.

D'un point de vue cinétique, l'échange entre la suspension d'hydroxyapatite et la solution de cadmium peut être dissociée en deux phases nettement différentes.

La première très rapide et intense, ne semble pas dépendre de la température (tableau IV-10). Ces observations sont identiques à celles rapportées lors de l'étude des échanges entre l'isotope <sup>45</sup>Ca et une hydroxyapatite (I.3.1), et ont été attribuées à une réaction d'échange ionique. Toutefois, cette réaction seule, ne permet pas d'expliquer la variation de pH enregistrée. La première minute de contact est donc le siège d'une réaction plus complexe.

La deuxième voit la vitesse des échanges décroître, et ce, d'autant plus vite que la température, la surface spécifique de la poudre, ou la concentration initiale en cadmium sont faibles. D'après la littérature, ces observations sont imputables soit à une réaction d'adsorption (d'échange ionique en l'occurrence), soit à un mécanisme de substitution/diffusion, soit à un mécanisme de dissolution/précipitation (I.3).

## IV.5 Conclusion

L'étude expérimentale des interactions physico-chimiques CaHA/Cd<sup>2+</sup> a permis de constater que le processus de fixation est principalement fonction de la surface spécifique des poudres et de la température de réaction. Il a été associé à un échange équimolaire entre les cations Cd<sup>2+</sup> de la solution et les cations Ca<sup>2+</sup> du solide. Toutefois, le rapport ( $n(\text{Ca}_{\text{libéré}})/n(\text{Cd}_{\text{fixé}})$ ) évolue sensiblement au cours du temps. Le processus de fixation des cations Cd<sup>2+</sup> semble faire intervenir plusieurs étapes simultanées et/ou successives.

La détermination du mécanisme global ne peut être envisagé que par une analyse détaillée de l'ensemble des résultats, ce qui sera fait dans le chapitre V.





**CHAPITRE V**

**MECANISME DE FIXATION DU**

**CADMIUM**



## Chapitre V Mécanisme de fixation du cadmium

Ce chapitre a pour objectif de préciser le mécanisme cinétique du processus de fixation du cadmium (nature et enchaînement des étapes).

La première partie aborde les étapes principales qui permettent d'expliquer l'échange équimolaire entre le calcium et le cadmium. Elle propose notamment une comparaison des résultats expérimentaux des vitesses de fixation aux modèles relatifs à une réaction d'échange ionique.

La seconde partie analyse en détail les réactions minoritaires, qui expliquent l'évolution du pH et de la concentration en phosphore, et justifient l'écart observé en début d'expérience entre la quantité de calcium relargué et la quantité de cadmium fixé.

### V.1 L'échange équimolaire calcium/cadmium : réactions prédominantes

Trois réactions peuvent être responsables de l'échange équimolaire observé tout au long des expériences :

- un échange ionique de surface,
- une substitution pouvant être suivie d'une diffusion dans la structure,
- une dissolution-précipitation hétérogène.

Une association de ces réactions peut également être envisagée. Ainsi, Weikel et al [WEI54], Avnimelech [AVN68], ou encore Pak et al [PAK67a; PAK67b] ont suggéré l'intervention des deux premières lors des échanges entre l'isotope  $^{45}\text{Ca}^{2+}$  et une hydroxyapatite.

La figure V-1 présente schématiquement les réactions pouvant avoir lieu à l'interface hydroxyapatite - solution

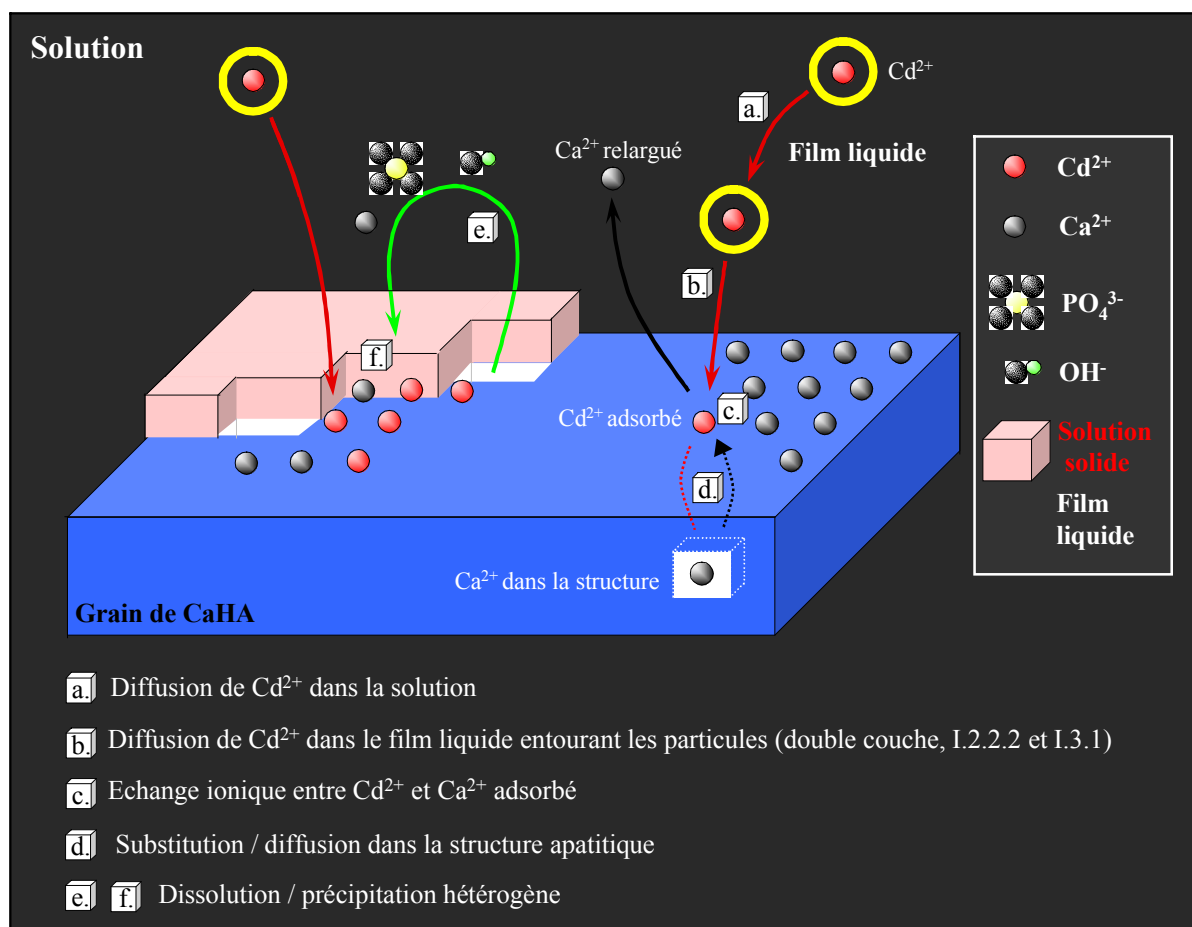


Figure V-1 : réactions à l'interface hydroxyapatite - solution

### V.1.1 Echange ionique

L'échange ionique constitue un cas particulier de l'adsorption. C'est un phénomène de surface, qui implique des réactions de physisorption, mais également de chimisorption [SPO89].

Le but de ce paragraphe est de vérifier si l'échange équimolaire observé est lié à une réaction d'échange ionique. Pour cela, les résultats expérimentaux ont été confrontés à quatre modèles cinétiques [BAI03].

#### V.1.1.1 Les modèles cinétiques

D'après M. I. Panayotava [PAN01], l'échange ionique au cours de la rétention des cations de métaux lourds par des sols naturels, est généralement décrit par 3 modèles simples (admettant un ordre) : un modèle cinétique du premier ordre renversable, un modèle cinétique du premier ordre non renversable et un modèle cinétique du second ordre non renversable.

Tous ces modèles supposent les différentes étapes de diffusion comme infiniment rapides. Leurs formalismes sont détaillés ci-après.

### Modèle cinétique du 1<sup>er</sup> ordre renversible

L'équilibre d'échange entre la solution et le solide peut être schématisé ainsi :



avec  $k_1$  la constante cinétique d'adsorption du cadmium et de libération du calcium et  $k_2$  la constante de la réaction inverse.

Soit  $C_0$  la concentration initiale en cadmium dans la solution, et  $C$  la quantité restante en solution à l'instant  $t$ , la vitesse de transfert du cadmium de la phase liquide à la phase solide peut alors s'écrire :

$$\frac{d(C_0 - C)}{dt} = k_1 C - k_2 (C_0 - C) \quad (\text{eq V-2})$$

La résolution de cette équation différentielle linéaire du premier ordre (eq V-2) donne :

$$\left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) = \left( \frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) (\exp\{-(k_1 + k_2)t\} - 1) \quad (\text{eq V-3})$$

Soit  $C_e$ , la concentration en cadmium dans la solution à l'équilibre, à cet instant :

$$\left( \frac{k_1}{k_1 + k_2} \right) = \left( \frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \quad \text{car} \quad \frac{d(C_0 - C)}{dt} = 0 \quad (\text{eq V-4})$$

Au final, l'expression mathématique donnant l'évolution de la concentration en cadmium en solution ( $C$ ) en fonction du temps ( $t$ ) s'écrit :

$$\ln \left( 1 - \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e} \right) = -k t \quad \text{ou encore} \quad \frac{C}{C_0} = \frac{C_e}{C_0} + \left( 1 - \frac{C_e}{C_0} \right) \exp\{-k t\} \quad (\text{eq V-5})$$

avec  $k = k_1 + k_2$

Modèle cinétique du 1<sup>er</sup> ordre non renversable

Pour ce cas plus simple que précédemment, la réaction peut s'écrire:



avec  $k$  la constante cinétique d'adsorption du cadmium.

Ainsi, l'expression  $\frac{dC}{dt} = -k_3 C$  permet d'obtenir la relation entre la concentration en métal dans la solution et le temps :

$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = k_3 t \quad \text{ou} \quad \frac{C}{C_o} = \exp\{-k_3 t\} \quad (\text{eq V-7})$$

Modèle cinétique du 2<sup>nd</sup> ordre non renversable

La réaction est la même que précédemment mais avec un ordre deux. L'équation devient alors :

$$\frac{dC}{dt} = -k_4 C^2 \quad (\text{eq V-8})$$

La résolution de celle-ci permet d'obtenir la relation suivante :

$$\frac{C_o - C}{C_o C} = k_4 t \quad \text{soit} \quad \frac{C}{C_o} = \frac{1}{1 + k_4 C_o t} \quad (\text{eq V-9})$$

Ces trois modèles supposent la réaction d'interface limitante. Le contre-pied qui attribue la réaction limitante à la diffusion, a également été développé.

Modèle de diffusion

Les résultats expérimentaux ont également été confrontés au modèle proposé par Takeuchi et Arai [TAK90; TAK87]. Celui-ci est fondé sur une étape lente de diffusion dans le film liquide (double couche) entourant les particules.

Celui-ci a été développé pour décrire le mécanisme d'« échange ionique » observé lors de la fixation des cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et plus particulièrement  $\text{Pb}^{2+}$  par une hydroxyapatite. La réaction générale suivante a été proposée :



Les auteurs ont indiqué que « dans tous les cas, la structure de l'hydroxyapatite est conservée et les cations divalent de métaux lourds sont rentrés dans cette structure ». Le terme d'« échange ionique » utilisé est donc un abus de langage (partie I.2.3.1.c), le mécanisme décrit s'apparentant plus à une substitution/diffusion qu'à une adsorption.

A partir de l'équilibre d'échange (eq V-10), Takeuchi et Arai ont défini le bilan de masse comme suit :

$$mq = V(C_0 - C) \quad (\text{eq V-11})$$

avec:  $m$ , la masse d'hydroxyapatite mise en jeu (kg) ;

$q$ , la quantité de  $\text{Me}^{2+}$  fixée par l'hydroxyapatite ( $\text{kg kg}^{-1}$ ) ;

$V$ , le volume de liquide ( $\text{m}^3$ ) ;

$C_0$  la concentration initiale en  $\text{Me}^{2+}$  dans la phase liquide ( $\text{kg m}^{-3}$ ) ;

$C$  la concentration en  $\text{Me}^{2+}$  dans la phase liquide ( $\text{kg m}^{-3}$ ).

A l'équilibre, la concentration en  $\text{Me}^{2+}$  en solution sera égale à  $C_e$  et la quantité fixée à  $q_e$ .

Takeuchi et Arai ont alors supposé un échange rapide à la surface des particules entre les deux cations. A partir de ces hypothèses et de l'équation de Fick en régime stationnaire, ils ont pu écrire l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = K_F a_p (C - C_s) \quad (\text{eq V-12})$$

avec:  $C_s$ , la concentration en  $\text{Me}^{2+}$  à l'interface solide-liquide ( $\text{kg m}^{-3}$ ) ;

$K_F$ , le coefficient général de transfert de masse ( $\text{m s}^{-1}$ ), qui intègre le coefficient et la longueur de diffusion ;

$a_p$ , la surface spécifique des particules ( $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ).

A partir des conditions initiales suivantes :

$$C = C_0 \text{ et } q = 0, \text{ à } t = 0$$

et, du fait qu'à tout moment le rapport de la quantité fixée sur la quantité à l'interface est constant :

$$\frac{q}{C_s} = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{eq V-13})$$

l'évolution de la concentration en  $\text{Me}^{2+}$  en solution en fonction du temps peut s'écrire :

$$\left(\frac{C}{C_o}\right) = 1 - \left[ \left( \frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \left( 1 - \exp \left\{ \left( \frac{K_F a_p m}{V} \right) \left( \frac{C_o}{C_o - C_e} \right) t \right\} \right) \right] \quad (\text{eq V-14})$$

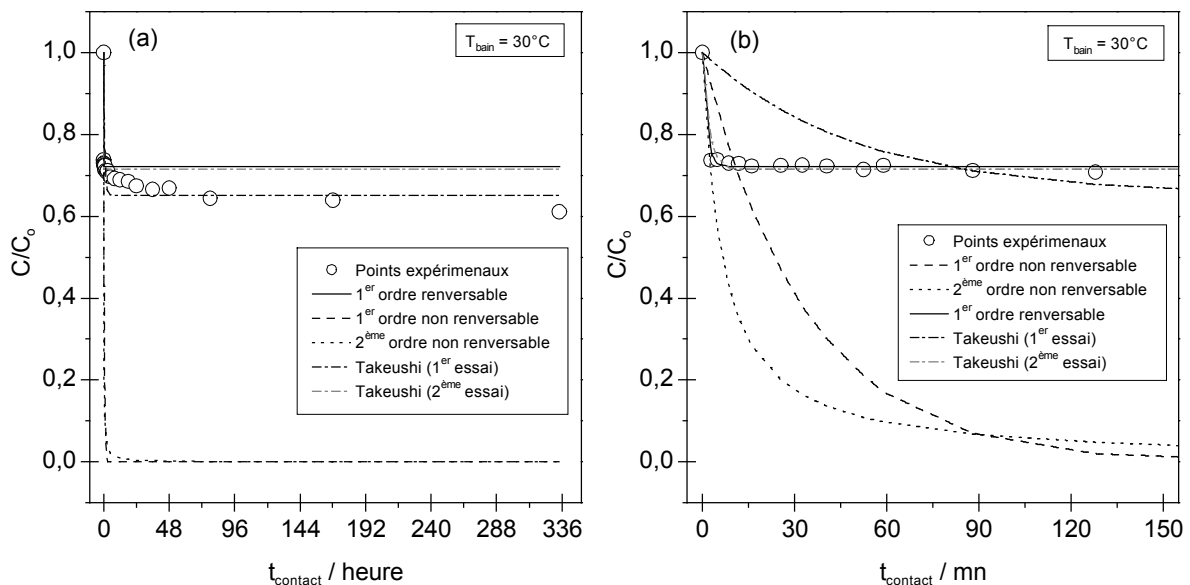
ou encore

$$\left(\frac{C}{C_o}\right) = 1 - \left[ \left( \frac{1}{1 + \frac{C_e V}{q_e m}} \right) \left( 1 - \exp \left\{ \left( \frac{K_F a_p m}{V} \right) \left( 1 - \frac{C_e V}{q_e m} \right) t \right\} \right) \right] \quad (\text{eq V-15})$$

Hormis les résultats expérimentaux de Takeuchi et Arai, cette relation définit assez convenablement ceux de S. Bailliez sur le piégeage du plomb par une hydroxyapatite phosphocalcique [BAI03].

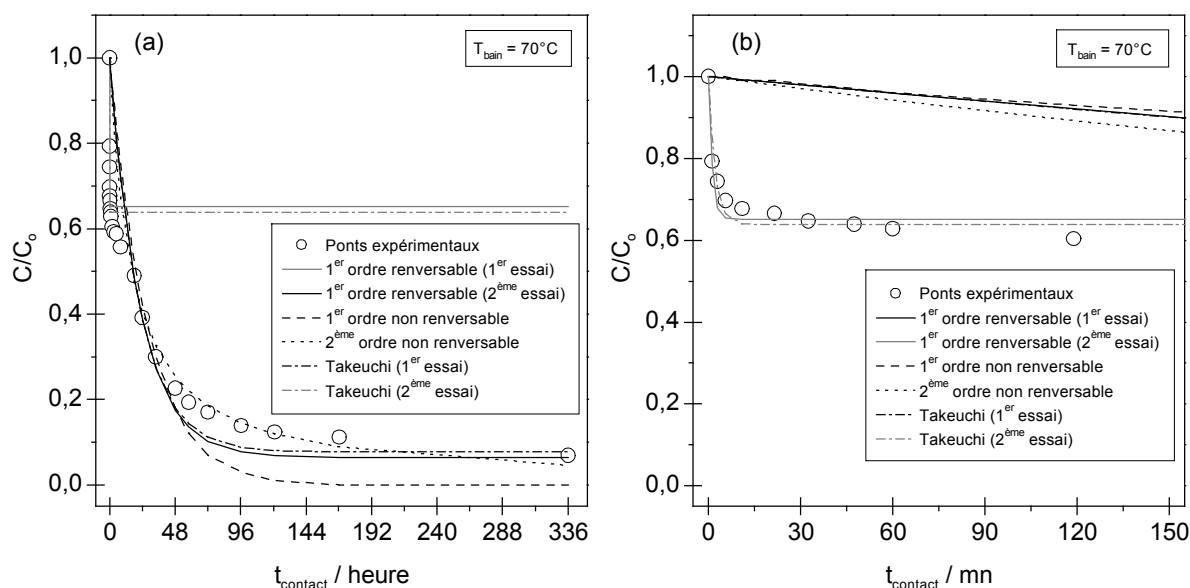
### V.1.1.2 Résultats et discussions

Les figures V-2 et V-3 confrontent les résultats expérimentaux réalisés à 30°C et 70°C (figure IV-7) et les courbes théoriques obtenues à partir des modèles décrits précédemment (IV.4.4.1). Pour les modèles de Takeuchi et du 1<sup>er</sup> ordre renversible, la concentration en cadmium dans la solution à l'équilibre ( $C_e$ ) est imposée. Puis, pour chaque essai les constantes cinétique  $k$  ou  $K_F a_p$  sont ajustées par régression (tableau V-1).



**Figure V-2** : confrontation des modèles et des valeurs expérimentales de cinétique de fixation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  sur CaHA ( $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $[\text{Cd}]_o = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ). (a)  $0 \leq t_{\text{contact}} \leq 2 \text{ Sem}$  et (b)  $0 \leq t_{\text{contact}} \leq 150 \text{ mn}$ .





**Figure V-3** : confrontation des modèles et des valeurs expérimentales de cinétique de fixation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  sur CaHA ( $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ ). **(a)**  $0 \leq t_{\text{contact}} \leq 2 \text{ Sem}$  et **(b)**  $0 \leq t_{\text{contact}} \leq 150 \text{ mn}$ .

Quelle que soit la température du bain, aucun des quatre modèles utilisés ne se rapproche de la cinétique globale de fixation du cadmium par l'hydroxyapatite. Les valeurs des paramètres des modèles sont données dans le tableau V-1. Elles sont fournies à titre indicatif puisque les fonctions ne sont pas représentatives du comportement expérimental global.

Les modèles de Takeuchi et du 1<sup>er</sup> ordre renversible semblent toutefois décrire assez convenablement la première heure de fixation, notamment à 30°C. L'ajustement de ces modèles sur les points expérimentaux obtenus lors des 30 premières minutes de contact, aboutit à des constantes cinétiques ( $k$  ou  $K_F$ ) équivalentes à 30°C et à 70°C (tableau V-1, valeurs grisés). Ce résultat indique que le mécanisme qui régit la fixation du cadmium dans cet intervalle de temps a une énergie d'activation faible ou n'est pas activé thermiquement. Il correspondrait à une adsorption purement physique.

En solution on distingue deux types de coefficient de diffusion, le coefficient de diffusion moléculaire  $D_m$  et le coefficient de diffusion efficace  $D_e$  ; s'exprimant tous les deux en  $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Le premier correspond au coefficient dans la solution aqueuse vierge de matériau adsorbant, et le second au coefficient dans la porosité que comporte le matériau. En général, le processus de diffusion à l'intérieur des pores du matériau est plus lent que dans un système homogène possédant la même composition que le liquide situé dans les pores [HEL62a].

Pour  $\text{Cd}^{2+}$ , la littérature donne un coefficient de diffusion moléculaire de  $7,19 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  [HOR85]. Le rapport  $D_e/D_m$  est très variable et dépend du matériau considéré et des conditions opératoires. Yang et al. [YAN98] ont par exemple déterminé un coefficient de diffusion efficace de  $3,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  lors de l'étude de la fixation du cadmium sur une algue.

En considérant un grain isolé entouré d'un film immobile de 100 Å et un coefficient de diffusion de  $1.10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , le temps estimé pour atteindre l'équilibre entre ce film et la solution est de l'ordre de la seconde. Cette réaction semble donc instantanée par rapport à l'échelle de temps des expériences de fixation.

De ce fait, il est possible de dire que la réaction de surface est du type renversible, et que sa vitesse n'est pas limitée par la diffusion dans le film liquide.

Au-delà de ce laps de temps (~1 heure), les points expérimentaux s'écartent des modèles, et ce, d'autant plus que la température est élevée (figure V-1 (a) et V-2 (a)).

**Tableau V-1** : paramètres des modèles cinétiques ; pour  $C_0 = 783 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$  et  $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

T	1 <sup>er</sup> ordre renversible	1 <sup>er</sup> ordre non renversible	2 <sup>ème</sup> ordre non renversible	Takeuchi
30°C	$C_e = 565 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ $k = 47 \text{ s}^{-1}$	$k_3 = 1,8 \text{ s}^{-1}$	$k_4 = 1,2 \cdot 10^{-15} \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	1 <sup>er</sup> essai $C_e = 510 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ $K_F a_p = 6 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
				2 <sup>ème</sup> essai $C_e = 560 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ $K_F a_p = 1,2 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
70°C	1 <sup>er</sup> essai $C_e = 50 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ $k = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_3 = 3,6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_4 = 7,8 \cdot 10^{-8} \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-1}$	1 <sup>er</sup> essai $C_e = 60 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ $K_F a_p = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$
	2 <sup>ème</sup> essai $C_e = 510 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ $k = 52 \text{ s}^{-1}$			2 <sup>ème</sup> essai $C_e = 500 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ $K_F a_p = 1,5 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}$

### V.1.1.3 Bilan

De manière générale, et comme il a été décrit précédemment (chapitre IV), la concentration en cadmium soluble diminue au cours des 2 semaines d'expérience. Cette décroissance suit une cinétique en deux périodes : une première, rapide, inférieure à une dizaine de minutes, qui correspond à un simple échange ionique superficiel (eq IV-11), et une deuxième plus lente durant laquelle les concentrations en solution ne cessent de décroître.

Ces résultats corroborent parfaitement l'hypothèse d'une adsorption de complexes cadmiés (III.2.3). Cette réaction a en effet été décrite comme indépendante de la température et rapide.

Plus de 75% des cations  $\text{Cd}^{2+}$  fixés sur les sites de surface après 2 semaines, le sont dès la première minute (tableau III-6).

Ainsi, le phénomène décrit comme une adsorption de complexes cadmiés, est plus précisément une réaction d'échange ionique. Elle intervient entre les cations  $\text{Cd}^{2+}$  de la solution et les cations  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbés sur des sites spécifiques à la surface des particules de CaHA.

L'échange ionique est principalement limité par le nombre de sites  $\equiv\text{Ca}$  ou  $\equiv\text{P}$  facilement accessibles à la surface des cristallites, soit respectivement  $4,8 \mu\text{mol m}^{-2}$  et  $4,1 \mu\text{mol m}^{-2}$  (tableau I-3). Cet échange ne peut donc en aucun cas expliquer la totalité des cations  $\text{Cd}^{2+}$  fixés ( $10 \leq [\text{Cd}]_{\text{fixé}} \leq 450 \mu\text{mol m}^{-2}$ , tableau III-2). D'autant plus, qu'une solution solide  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  est formée au cours de la fixation.

Deux processus peuvent expliquer la formation de cette phase calcocadmiée, un processus de substitution/diffusion, et/ou un processus de dissolution/précipitation hétérogène. Le premier repose sur la capacité de diffusion des ions cadmium dans la maille apatitique. Le second dépend, entre autre, de la différence de solubilité entre la phase qui se dissout et la phase qui précipite.

### V.1.2 Substitution/diffusion

La substitution des cations  $\text{Ca}^{2+}$  de la structure apatitique par des cations  $\text{Cd}^{2+}$  de la solution peut être suivie par la diffusion de ces derniers dans la maille cristalline. Ce processus est notamment plébiscité par J. Jeanjean et ses collaborateurs [FED99; JEA96a; JEA96b; JEA94; MAN98; McG00; TOU96] (I.3.3).

Les coefficients de diffusion donnés par la littérature ont été obtenus lors de l'étude de la diffusion de terres rares, de strontium ou de plomb dans des apatites naturelles ou des fluoroapatites synthétiques [CHE00; CHE91; FAR89; WAT85]. Par exemple les coefficients de diffusion du plomb et du strontium dans une fluoroapatite sont respectivement de  $1,16 \cdot 10^{-52}$  et  $3,2 \cdot 10^{-70} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $30^\circ\text{C}$ .

Par analogie, le coefficient de diffusion du cadmium dans une hydroxyapatite doit être relativement proche de ceux-ci. Il est donc impossible que le cadmium puisse diffuser dans la structure apatitique dans la gamme de température étudiée. Cette hypothèse rejoint les conclusions de nombreux auteurs [EDG65; KUK73; MID91; VAL98].

En outre, plusieurs résultats expérimentaux permettent d'affirmer que la diffusion n'est pas le mode d'incorporation du Cd en solution solide.

- Une diffusion du cadmium formerait des grains de composition homogène, ou tout au moins avec un gradient de composition entre la surface et le cœur. Or, l'analyse structurale indique qu'ils sont constitués de deux phases apatitiques distinctes et contiguës : une hydroxyapatite calcique et une hydroxyapatite calcocadmée  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (avec  $x \geq 4$ ).
- Hors de la solution durant le stockage des poudres, après les expériences de fixation, un mécanisme de diffusion devrait perdurer et la composition des poudres devrait s'homogénéiser. Ce qui n'est absolument pas le cas.
- Enfin, le piégeage du cadmium génère des transformations physiques des grains (forme et dimension) qu'un mécanisme de diffusion en volume ne peut expliquer.

L'idée d'une diffusion dans la couche superficielle du solide, de l'ordre d'une unité de maille, est toutefois concevable et a également été proposée par Davis et al. [DAV87] pour expliquer la fixation du Cd sur de la calcite. Toutefois, la substitution de l'ensemble des sites Ca de cette couche ne correspondrait qu'à 24  $\mu\text{mole}$  de Cd fixé par  $\text{m}^2$ , soit environ 20 fois moins que la quantité maximum de cadmium piégé (448  $\mu\text{mol m}^{-2}$ , tableau III-2).

### V.1.3 Précipitation de surface

Dans le modèle de précipitation de surface, le précipité s'édifie à partir des cations adsorbés à la surface du minéral et des ions constituant ce minéral (I.2.3.2).

Ce processus a été cité comme responsable de la fixation du cadmium [DAL89; VAL98], du zinc [MIS81], du nickel, et du cuivre [MIS75] par des hydroxyapatites. Le terme « recristallisation » est également employé par certains auteurs [DAV87; EDG65; KUK73; MID91; MIS81; NEU51]. Il définit le grossissement en solution des cristaux formés sur les sites de nucléation aux dépens de grains plus petit, et correspond au mécanisme de « mûrissement d'Ostwald ».

L'ensemble des résultats de cette étude présente la formation de la solution solide comme due à un phénomène :

- dont la vitesse dépend de la température et de la surface spécifique,
- responsable du grossissement aciculaire des grains.

Au vu de cette liste, il ne fait aucun doute que le processus responsable de l'échange équimolaire est une « précipitation de surface » [STU92].

Dans un premier temps, les cations s'adsorbent spécifiquement sur les sites de surface du solide. La colonisation graduelle de ces sites provoque une dissolution locale, suivie de la précipitation de surface. Ces transferts sont d'autant plus conséquents que la concentration en cations adsorbés est élevée.

Dans le cas de l'adsorption d'un ion de nature différente de celui qui compose le solide, l'intensité du mécanisme de dissolution/précipitation, et la composition du précipité, dépendent également de la différence de solubilité entre la phase qui se dissout et la phase qui précipite.

Par exemple, l'importante différence de solubilité entre les phases  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{SP}} = 6,62 \cdot 10^{-126}$ ; [ELL94]) et  $\text{Pb}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  ( $K_{\text{SP}} = 3,98 \cdot 10^{-153}$ ; [NRI73]) sert de force motrice à la dissolution de l'hydroxyapatite calcique. Les phosphates libérés se combinent instantanément avec les  $\text{Pb}^{2+}$  aqueux pour former une hydroxypyromorphite moins soluble (chapitre I).

Mahapatra et al. [MAH82] ont synthétisé les phases  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  dans le but de calculer leur produit de solubilité. Ils ont obtenu respectivement les valeurs  $9,6 \cdot 10^{-153}$  et  $2,7 \cdot 10^{-152}$  à 37°C. Crannell et ses collaborateurs [CRA00; EIG97] estiment ces dernières à  $1,3 \cdot 10^{-113}$  ( $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) et  $5,0 \cdot 10^{-105}$  ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), à 30°C. Bien que ces résultats soient très différents l'un de l'autre, les valeurs indiquent que l'hydroxyapatite phosphocadmique est moins soluble que l'hydroxyapatite phosphocalcique.

Cette différence de solubilité est suffisante pour expliquer la dissolution progressive de l'hydroxyapatite phosphocalcique et la précipitation, à partir des cations  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbés, d'une hydroxyapatite calcocadmée  $\text{Ca}_{(10-x)}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

#### V.1.4 Bilan

Au vu des résultats, le processus prédominant durant les premières minutes de contact est un échange ionique entre les cations  $\text{Cd}^{2+}$  de la solution et les cations  $\text{Ca}^{2+}$  préalablement adsorbés sur des sites spécifiques à la surface de l'hydroxyapatite.

Les cations  $\text{Cd}^{2+}$  ainsi adsorbés à l'interface solide/liquide, provoquent la précipitation de surface. A cet instant, le cadmium qui était à la surface des cristallites n'est plus en contact avec la solution. L'incorporation du cadmium dans la structure correspond à une substitution isomorphique et ainsi à la formation d'une solution solide  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ .

Pour une faible concentration en cations adsorbés, l'échange ionique (adsorption) est le mécanisme prépondérant. A mesure que la concentration en  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbés croît, le nombre de sites de germination augmente. La contribution de la précipitation de surface à l'ensemble des modes de fixation devient alors de plus en plus importante. Il y a donc un continuum entre la réaction d'échange ionique et la précipitation de surface.

L'interface hydroxyapatite-soluté n'est pas fixe. C'est une zone d'échange pour les ions de la nouvelle phase et ceux de l'hydroxyapatite. Ceci permet la précipitation de surface à partir de solutions sous-saturées [SIG99].

## V.2 Réactions minoritaires : évolution du pH et de la concentration en ions phosphate

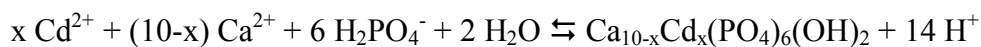
L'analyse globale des résultats précédents a permis de conclure à un échange calcium-cadmium en deux temps : un échange ionique superficiel, suivi d'une précipitation hétérogène à la surface des grains.

Toutefois, cette description n'explique pas les variations de pH et de concentrations en ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  enregistrées avant et après la 1<sup>ère</sup> minute de contact (chapitre IV). Ainsi, un ou des événements supplémentaires semblent intervenir au cours de l'échange. Afin de déterminer leur nature, une analyse qualitative et quantitative détaillée des suspensions avant et après la 1<sup>ère</sup> minute de fixation a été réalisée.

### V.2.1 Première minute de contact : précipitation homogène

#### V.2.1.1 Analyse qualitative des phénomènes

A l'instant de la mise en contact, la solution contient les espèces  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  issues de la dissolution partielle de CaHA (équilibre de dissolution). L'introduction d'ions cadmium dans cette suspension à l'équilibre, entraîne un déplacement de l'équilibre de dissolution. D'après les calculs de saturation de la suspension présentés en annexe 4, la sursaturation cationique favorise en priorité la précipitation homogène ( $\Omega > 10^{11}$ ) d'une hydroxyapatite calco-cadmiée selon la réaction IV-8 :



Théoriquement, dès la mise en contact les concentrations en solution des ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  doivent diminuer. Ce phénomène est constaté expérimentalement pour le phosphore, mais pas pour le calcium (figures IV-10, IV-11 et le tableau IV-9).

En effet, les cations  $\text{Ca}^{2+}$  consommés par la formation de ce précipité sont masqués par le mécanisme d'échange ionique simultané, qui libère d'importantes quantités de  $\text{Ca}^{2+}$  en solution.

L'analyse minutieuse de l'évolution du rapport  $(n(\text{Ca}_{\text{libéré}})/n(\text{Cd}_{\text{fixé}}))$  au cours du temps permet de constater qu'une quantité non négligeable de calcium est effectivement éliminée de la solution dès la mise en contact (tableau IV-9, IV-10 et annexe 3).

Pour rappel, la grandeur  $n(\text{Ca}_{\text{libéré}})$  correspond à la différence entre la quantité totale de calcium mesurée en solution au temps  $t_{\text{contact}}$  ( $n(\text{Ca}_{\text{total}})$ ), et celle mesurée préalablement une fois l'équilibre de dissolution atteint ( $n(\text{Ca}_{\text{ed}}) = \text{constante}$ , tableau II-7). Si une partie des ions calcium présents dans la solution à l'équilibre de dissolution précipite, alors la différence entre  $n(\text{Ca}_{\text{total}})$  et  $n(\text{Ca}_{\text{ed}})$  sera inférieure à la quantité de calcium réellement libéré en solution par la réaction d'échange ionique. Ainsi, la précipitation d'une partie des ions  $\text{Ca}^{2+}$  doit entraîner un rapport  $\left( \frac{n(\text{Ca}_{\text{total}}) - n(\text{Ca}_{\text{ed}})}{n(\text{Cd}_{\text{fixé}})} \right) < 1$ .

Cette hypothèse est vérifiée expérimentalement. En effet, après 1 minute de contact le rapport  $(n(\text{Ca}_{\text{libéré}})/n(\text{Cd}_{\text{fixé}}))$  est inférieur à 1, quelles que soient les conditions opératoires (tableau IV-9).

### V.2.1.2 Vérification quantitative

Les suspensions d'hydroxyapatite étant préalablement mises à l'équilibre de dissolution, les variations de concentration en phosphore dans la solution sont exclusivement dues au piégeage du cadmium. Ainsi, les quantités d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  échangés ( $n(\text{P}_{\text{échangé}})$ , tableau IV-10), permettent de calculer les valeurs de pH théoriques atteintes dans l'hypothèse de la précipitation homogène d'une hydroxyapatite calcocadmiée (tableau V-2).

**Tableau V-2** : comparaison entre les valeurs expérimentales de pH et celles déterminées théoriquement lors de la précipitation d'une hydroxyapatite calcocadmiée (réaction IV-8 ;  $n(\text{H}^+)_{\text{libéré}} = (7/3)n(\text{P})_{\text{consommé}}$ )

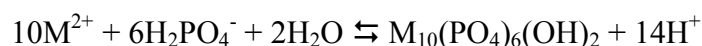
Valeurs expérimentales						Calculs théoriques	
T	$\Delta[\text{P}]_{\text{échangé}}$	pH		$[\text{H}^+]$		$\Delta[\text{H}^+] = (7/3)\Delta[\text{P}]_{\text{échangé}}$	pH
/°C	/ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	-	-	/ mol L <sup>-1</sup>	/ mol L <sup>-1</sup>	/ mol L <sup>-1</sup>	-
	0 ⇌ 1 mn.	0	1 mn	0	1 mn	0 ⇌ 1 mn.	1 mn
30	-7,28 10 <sup>-3</sup>	5,71	<b>4,26</b>	1,95 10 <sup>-6</sup>	5,5 10 <sup>-5</sup>	1,18 10 <sup>-4</sup>	<b>3,93</b>
70	-14,1 10 <sup>-3</sup>	5,35	<b>3,81</b>	4,47 10 <sup>-6</sup>	1,55 10 <sup>-4</sup>	2,30 10 <sup>-4</sup>	<b>3,63</b>

Les valeurs de pH calculées sont du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales. Ces résultats confirment qu'une partie des cations  $\text{Cd}^{2+}$  sont piégés lors de la précipitation homogène d'une hydroxyapatite calcocadmiée ( $\Omega > 10^{11}$ , annexe 4). Ils démontrent également que la variation de pH enregistrée n'est pas liée à une complexation de surface avec échange d'ions  $\text{H}^+$  (eq IV-12).

### V.2.1.3 Estimation des quantités de cations mises en jeu

La variation de la concentration en ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a également permis d'estimer les quantités de cations  $\text{M}^{2+}$  piégés lors de la précipitation homogène ;  $\text{M}^{2+}$  correspondant à la somme des cations  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ .

Deux cas limites ont été supposés, l'apatite formée est une hydroxyapatite phosphocalcique ( $\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ ), ou une hydroxyapatite phosphocadmique ( $\text{M}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$ ). La réaction de précipitation homogène s'écrit alors :



Le tableau V-3 présente les quantités de cations  $\text{M}^{2+}$  théoriquement incorporés dans le précipité, et compare ces quantités à celles de calcium en solution à l'équilibre de dissolution, et celles de cadmium fixé après 1 minute de réaction.

Dans ces conditions opératoires, la quantité d'hydroxyapatite calcocadmique formée est comprise entre 0,001 et 0,003 mole. La sursaturation cationique provoque la fixation de 0,01 à 0,03 mole de cations  $\text{M}^{2+}$ . Cette gamme équivaut au maximum à la consommation de 3% à 17% de la quantité de cadmium piégé après 1 minute de contact, ou de 11% à 31% de la quantité de calcium à l'équilibre de dissolution (tableau V-3).

Ces résultats confirment que la précipitation homogène est minoritaire dans le piégeage du cadmium.

**Tableau V-3** : quantités théoriques de cations  $\text{M}^{2+}$  incorporés dans le précipité ; valeurs calculées à partir des quantités de phosphore déplacées ( $n(\text{M}^{2+})_{\text{précipité}} = (10/6)n(\text{P})_{\text{consommé}}$ )

Valeurs expérimentales			Valeurs théoriques		
T / °C	$[\text{Ca}]_{\text{ed}}$ / mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ / mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$n(\text{M}^{2+})_{\text{précipité}}$ / mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\text{M}^{2+} = \text{Ca}^{2+}$ Précipitation de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$\text{M}^{2+} = \text{Cd}^{2+}$ Précipitation de $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
	$t_{\text{contact}} = 0$	$t_{\text{contact}} = 1 \text{ mn}$	$0 \Rightarrow 1 \text{ mn.}$	% max de $[\text{Ca}]_{\text{ed}}$ incorporé dans le précipité	% max de Cd fixé dans le précipité à $t_{\text{contact}} = 1 \text{ min}$
10	0,072	0,129	0,022	31%	17%
30	0,071	0,220	0,012	17%	5%
50	0,072	0,248	0,008	11%	3%
70	0,078	0,194	0,024	31%	12%



## V.2.2 Retour à l'équilibre global liquide-solide

Cette phase correspond avant tout à la fixation d'une importante quantité de cations  $\text{Cd}^{2+}$ , et à la libération en solution d'une quantité de calcium légèrement supérieure à cette dernière (tableau IV-10). Elle est également caractérisée par l'augmentation de la valeur du pH de la suspension et de la concentration en ions hydrogenophosphate.

Parallèlement à la précipitation de surface (mécanisme principal), l'hydroxyapatite semble se dissoudre partiellement (augmentation de la concentration en phosphore). Ce phénomène est une conséquence de la précipitation homogène décrite précédemment. En effet, le tableau V-4 indique qu'à l'instant où le précipité homogène est formé (apatite calcocadmée ;  $t_{\text{contact}} \sim 1 \text{ mn}$ ), la suspension devient sous saturée pour l'apatite calcique pure. D'un point de vue thermodynamique, le produit ionique correspondant à l'apatite calcique  $K_{\text{IP}}$  tend à retrouver sa valeur d'équilibre  $K_{\text{SP}}$ . Pour cela la phase initiale formée par l'apatite ne contenant pas de cadmium se dissout.

Après 2 semaines de fixation, le produit des ions  $K_{\text{IP}}$  a effectivement augmenté (tableau V-4), sans toutefois avoir atteint la valeur d'équilibre. En fait, la cinétique de dissolution, décrite par l'évolution du pH et de la concentration en ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , suit parfaitement la cinétique de piégeage des cations  $\text{Cd}^{2+}$ . La figure IV-10 montre en effet que toutes ces grandeurs tendent vers un état quasi stationnaire après 48 à 96 heures. La dissolution du phosphate apatitique et l'incorporation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  en solution solide semblent donc dépendantes l'une de l'autre.

Des résultats équivalents sont relevés dans la littérature. Ainsi, une réduction de la solubilité de l'hydroxyapatite est constatée lorsqu'elle est placée en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  [CHR88; VAL98],  $\text{Ca}^{2+}$  [GRA00] ou  $\text{Mg}^{2+}$  [MAR97; ZAW86]. La différence de solubilité a été expliquée, soit par la formation d'une solution solide de surface, moins soluble, soit par l'adsorption de ces ions à la surface des particules ralentissant les échanges. Les mêmes hypothèses ont été données pour les halites [ALK97a; ALK97b].

Signalons enfin, que comme la littérature le prévoit [STU92], la précipitation de surface peut avoir lieu en solution sous saturée vis-à-vis du solide qui précipite (tableau V-4).

**Tableau V-4** : évolution du produit des ions  $K_{iP}^{\diamond}$  entre la 1<sup>ère</sup> minute et la 2<sup>ème</sup> semaine de contact

T / °C	t <sub>contact</sub>	[Ca] <sub>total</sub> / mmol L <sup>-1</sup>	[Cd] <sub>total</sub> / mmol L <sup>-1</sup>	[P] <sub>total</sub> / mmol L <sup>-1</sup>	pH	[OH <sup>-</sup> ] / mol L <sup>-1</sup>	K <sub>iP</sub>	Ω = * (K <sub>iP</sub> /K <sub>SP CaHA</sub> )
30	1 mn	1,80	5,43	0,23	4,27	1,86 10 <sup>-10</sup>	2,42 10 <sup>-129</sup>	2,49 10 <sup>-10</sup>
	2 Sem	3,02	4,35	0,31	4,60	3,98 10 <sup>-10</sup>	7,93 10 <sup>-124</sup>	8,16 10 <sup>-5</sup>
70	1 mn	1,78	5,62	0,21	3,80	6,31 10 <sup>-10</sup>	4,52 10 <sup>-136</sup>	5,72 10 <sup>-12</sup>
	2 Sem	6,95	0,58	0,41	4,27	1,86 10 <sup>-10</sup>	1,19 10 <sup>-127</sup>	1,5 10 <sup>-3</sup>

$$\diamond : K_{iP} = \frac{K_D}{(1,44 \cdot 10^{-51})} = \frac{[(Ca^{2+}) + (Cd^{2+})]^{10} [H_2PO_4^-]^6 [OH^-]^{14}}{(1,44 \cdot 10^{-51})}$$

\* : valeurs approchées de Ω à l'aide des produits de solubilité de l'hydroxyapatite calcique déterminés au cours de ce travail

Produit de solubilité de CaHA à 30°C :  $K_{SP} = 9,72 \cdot 10^{-120}$

Produit de solubilité de CaHA à 70°C :  $K_{SP} = 7,90 \cdot 10^{-125}$

### V.2.3 Bilan

Lors des toutes premières secondes de contact, deux réactions simultanées se produisent : la précipitation homogène d'une hydroxyapatite calcocadmée d'une part, et un échange ionique superficiel d'autre part. D'après les calculs, après 1 minute de contact, cet échange piège environ 10 fois plus de cadmium que la précipitation homogène qui apparaît donc comme négligeable. En outre, la simple complexation de surface, pourtant plébiscitée par de nombreux auteurs [MAN95; ROC02; XU94b], n'a certainement qu'une influence marginale sur le processus global de fixation.

Au-delà de la 1<sup>ère</sup> minute, la précipitation de surface de l'apatite calcocadmée est accompagnée de la mise à l'équilibre de l'apatite calcique par sa dissolution partielle. Ce phénomène contrôlé par la valeur des produits de solubilité, entraîne la libération d'ions hydrogénophosphate, hydroxyde et calcium. Cette dernière compense la quantité de calcium consommé lors de la précipitation homogène et permet au rapport  $\left( \frac{n(Ca_{total}) - n(Ca_{ed})}{n(Cd_{fixé})} \right)$  de tendre vers 1.

Cet intervalle de temps (1 mn < t<sub>contact</sub> ≤ 2 sem) correspond, suivant la température, au piégeage de 41% à 79% de la quantité totale de cadmium immobilisé.

### V.3 Conclusion

Globalement, le mécanisme de fixation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  par une suspension d'hydroxyapatite phosphocalcique, est formé d'un enchaînement d'étapes en série et parallèles.

La partie séquentielle comprend deux étapes :

La première consiste en un échange ionique entre les cations  $\text{Cd}^{2+}$  de la solution et les cations  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbés à la surface des cristaux de CaHA. Cette réaction peut être considérée comme instantanée par rapport à la cinétique globale de fixation.

La seconde transforme les complexes cadmiés adsorbés à la surface des crystallites, en sites de germination d'une hydroxyapatite calcocadmiée. La nouvelle phase croît par apport successif d'ions, issus de la solution ( $\text{Cd}^{2+}$ ) et de la dissolution de l'hydroxyapatite calcique ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{OH}^-$ ). Cette dernière peut être due à une redistribution locale du grain sur lui-même, ou à un phénomène de mûrissement d'Ostwald (III.3). L'évolution de la surface spécifique (figure III-8) suggère une dissolution locale de la matière à basse température ( $30^\circ\text{C}$ ), et une dissolution des plus petits grains en faveur des plus gros à  $50^\circ\text{C}$  et  $70^\circ\text{C}$ .

Dans tous les cas, les grains de poudre sont composés d'un cœur en hydroxyapatite phosphocalcique entouré d'une couche de solution solide.

Parallèlement, une précipitation homogène d'apatite calcocadmiée est observée. Elle piège, suivant la température, entre 1% et 6% de la quantité totale de cadmium immobilisé. Cette précipitation est suivie de la dissolution du phosphate apatitique initial. Ces réactions minoritaires sont régies par les constantes de solubilité  $K_{\text{SP}}$  des apatites calciques et cadmiées.

Une fois la précipitation homogène réalisée, la dissolution interfère avec la précipitation de surface. L'incorporation du cadmium en solution solide fixe alors la vitesse du processus d'échange à l'interface solide/solution.



# **CONCLUSION**



## Conclusion

---

L'objectif de cette étude était de comprendre le mode de fixation des cations  $\text{Cd}^{2+}$  par une hydroxyapatite phosphocalcique en solution aqueuse. L'enjeu étant de déterminer si cette poudre peut être utilisée comme matériau de décontamination du cadmium dans les effluents liquide.

Pour y parvenir nous nous sommes appuyés sur une méthodologie rigoureuse, allant de la synthèse de la matière première à la quantification des échanges en solution et à la caractérisation des apatites chargées en cadmium.

Dans un premier temps, un lot de poudre d'hydroxyapatite phosphocalcique a été synthétisé. Les expériences de fixation ont ensuite été effectuées en prenant en compte les propriétés particulières des hydroxyapatites en solution (solubilité, réactivité avec certains ions...). Finalement, une analyse minutieuse des poudres chargées en cadmium et des solutions, a permis de dégager des éléments clés pour la compréhension du mécanisme de fixation.

Cette étude a tout d'abord confirmé l'efficacité des hydroxyapatites pour éliminer le cadmium d'une solution polluée. La quantité de cadmium immobilisé peut atteindre 7,1 moles par mole d'apatite mise en jeu.

La fixation des cations dépend fortement de la surface spécifique de la poudre, de la température, et de la concentration en cadmium en solution.

La réaction d'immobilisation principale est composée de deux étapes successives.

La première est un échange ionique entre les cations  $\text{Cd}^{2+}$  de la solution et les cations  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbés sur des sites spécifiques à la surface des grains d'hydroxyapatite. Cette réaction fait intervenir la diffusion des complexes cadmiés  $[\text{Cd}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  de la solution vers les sites de surface, et celle des complexes  $[\text{Ca}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$  en sens inverse. Elle est toutefois relativement rapide par rapport à la seconde.

Une fois adsorbés, les cations deviennent les sites de germination d'une hydroxyapatite calcocadmiée. La croissance de cette couche épitaxiale représente la seconde réaction d'immobilisation. Elle s'effectue via une redistribution superficielle de la matière, et/ou via un processus de mûrissement d'Ostwald. Dans les deux cas, la morphologie des grains est

modifiée et la surface spécifique des poudres diminue. Ce phénomène est toutefois exacerbé dans le cas d'un mûrissement d'Ostwald, et entraîne un grossissement aciculaire de certains grains. Globalement l'échange calcium-cadmium est alors de un pour un.

Plus généralement, les grains chargés en cadmium sont constitués de deux phases apatitiques contiguës. Leur cœur, en hydroxyapatite calcique  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ , est entouré d'une couche d'hydroxyapatite calcocadmée  $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6\text{OH}_2$ . La formulation de la solution solide est fonction des paramètres expérimentaux utilisés. Toutefois, elle semble toujours présenter entre 4 et 10 atomes de cadmium par mole de solution solide.

Parallèlement deux réactions minoritaires se produisent. La sursaturation cationique, provoquée par l'introduction des cations  $\text{Cd}^{2+}$  dans la suspension d'hydroxyapatite calcique, entraîne la précipitation homogène d'une hydroxyapatite calcocadmée. Cette précipitation provoque un abaissement de la valeur du pH et l'immobilisation d'une faible quantité de cadmium. Elle est instantanée, et a pour effet de sous saturer la solution vis-à-vis de l'hydroxyapatite calcique. Le retour à l'équilibre du système global s'effectue par une dissolution très lente de l'apatite calcique, accompagnée d'une augmentation du pH. Les faibles évolutions des concentrations observées après deux semaines, montrent que le système n'a toujours pas atteint son équilibre.

Suivant la température et après 2 semaines de contact, les cations  $\text{Cd}^{2+}$  adsorbés représentent entre 17% et 35% de la quantité piégée, alors que la précipitation de surface en incorpore de 59% à 82%. La précipitation homogène quant à elle piège entre 1% et 6% de la quantité totale de cadmium immobilisé.

Plusieurs prolongements à ce travail sont envisageables.

D'un point de vue expérimental, la réversibilité de la fixation, et plus particulièrement de l'adsorption, pourrait être déterminée à l'aide de tests de lixiviation.

L'utilisation d'autres formulations d'apatites, contenant des lacunes cationiques en plus grand nombre, sans doute plus réactives, serait à envisager mais cela interdirait l'utilisation simple de produits naturels et rendrait donc beaucoup moins intéressant l'ensemble du procédé industriel.

Une étude de la fixation du cadmium en conditions dynamiques serait également intéressante. Cette approche est plus représentative des conditions réelles de fixation que les expérimentations de type batch, elle prend notamment en compte la compétition entre l'écoulement et les interactions métal-apatite.

D'un point de vue fondamental, on pourrait à partir d'une modélisation cinétique complète simuler numériquement l'ensemble du processus de piégeage. Le modèle ainsi élaboré pourrait alors servir de base à l'étude de nouveaux paramètres.



# **ANNEXES**



## Annexe 1 Constantes et Produits de solubilité

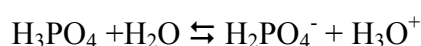
### Produit ionique de l'eau



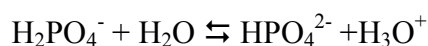
$$K_e = [\text{OH}^-][\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-14}$$

### Constante d'acidité du triacide $\text{H}_3\text{PO}_4$

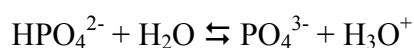
[SIG99]



$$K_{a_3} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3}$$



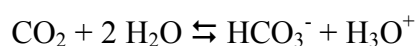
$$K_{a_2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,2 \cdot 10^{-8}$$



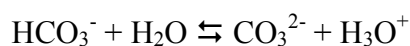
$$K_{a_1} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4,8 \cdot 10^{-13}$$

### Constante d'acidité du diacide $\text{H}_2\text{CO}_3$

[SIG99]



$$K_{a_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]} = 4,5 \cdot 10^{-7}$$



$$K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5,0 \cdot 10^{-11}$$

### Produit de solubilité de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

[ELL94]



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}]^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{OH}^-]^2 = 6,62 \cdot 10^{-126}$$

---

**Produit de solubilité du phosphate tricalcique  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**  [ELL94]

---

**Produit de solubilité de l'hydroxyde de cadmium  $\text{Cd}(\text{OH})_2$**  [DAV87]

---

**Produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$**  [ELL94]

---

**Produit de solubilité du carbonate de cadmium  $\text{CdCO}_3$**  [KÖN91]

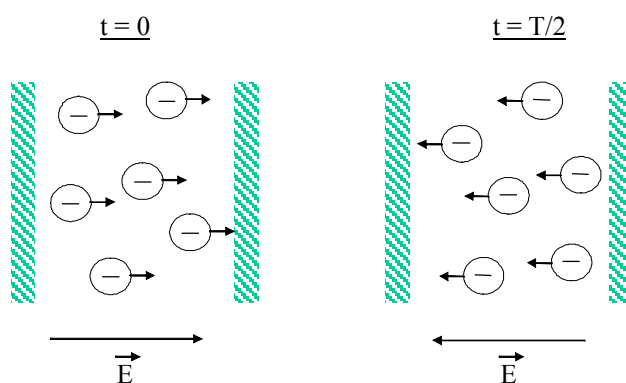
---

**Produit de solubilité du carbonate de calcium  $\text{CaCO}_3$**  [KÖN91]

## Annexe 2 Mesures d'acoustophorèse

### Principe de la mesure d'acoustophorèse

Lorsqu'un champ électrique alternatif de haute fréquence (# 1 MHz) est appliqué à une dispersion colloïdale, les particules chargées se déplacent en raison de leur potentiel zéta. S'il existe une différence de densité suffisante entre le solide et le liquide, le mouvement oscillatoire des particules va conduire à la création d'une onde acoustique, créant ainsi une onde sonore de même fréquence que le champ électrique appliqué [BAB89] (figure A2-1). L'amplitude de cette onde sonore est fonction de la densité de charges déplacées pour chaque particule, de la concentration en particules et de l'intensité du champ appliqué. Elle est appelée « Amplitude Sonore Electrocinétique », notée par la suite E.S.A. (Electrokinetic Sonic Amplitude). L'E.S.A., dont l'unité de mesure est le  $\text{mPa.m.V}^{-1}$ , est détectée à l'aide d'un capteur piézo-électrique qui délivre un signal électrique proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore mesurée. Le mouvement relatif des charges de surface par rapport à la particule s'effectue au niveau du plan de glissement de la double couche électrique et dépend de la valeur du potentiel à ce niveau. *La mesure ESA est donc représentative de la valeur du potentiel Zéta.*



**Figure A2-1** : déformation de la double couche électrique de la particule sous l'action du champ électrique alternatif

Cette méthode de mesure est applicable à une large gamme de suspensions préparées en milieu aqueux ou organique. Par rapport à la zétamétrie, les concentrations en solide des

suspensions peuvent être beaucoup plus élevées. La valeur maximale possible dépend de la viscosité de la suspension ; cette dernière doit cependant rester fluide pour ne pas empêcher le mouvement oscillatoire des particules. La concentration minimale est déterminée par une valeur suffisamment élevée ( $> 0,02 \text{ mPa.m.V}^{-1}$ ) de l'amplitude mesurée. La concentration en poudre dans les suspensions varie généralement de 1 à 20% en volume (domaine de linéarité entre le signal E.S.A. et la concentration volumique en particules dans la suspension) [LAU01]. Plusieurs facteurs peuvent affecter la valeur E.S.A. pour une suspension :

Les phénomènes électrocinétiques dépendent des propriétés physiques du milieu suspensif comme la viscosité et la permittivité diélectrique du solvant. Ces paramètres dépendent fortement de la température, et il est donc nécessaire de contrôler cette dernière lors des mesures

Les ions en solution génèrent également un signal acoustique, et il est préférable d'effectuer des mesures avec des suspensions dont la conductivité ionique du solvant est inférieure à  $10000 \mu\text{S.cm}^{-1}$

Enfin, il est important de maintenir l'homogénéité de la suspension au cours de la mesure car le signal E.S.A. est directement fonction de la concentration en solide

### **Description de l'acoustophoromètre**

L'acoustophoromètre MATEC ESA 8000 (Northborough, USA) est constitué de cinq unités (figure A2-2) :

- un générateur haute fréquence (MBS 8000) délivre les ondes électriques pour effectuer la mesure et permet l'acquisition de la fréquence et de l'amplitude des ondes acoustiques générées,
- un module (SSP) servant d'une part de support pour l'ensemble des électrodes (pH, conductivité, température et charge de surface) et d'autre part pour le système électronique nécessaire pour effectuer les différentes mesures,
- une cellule en téflon, où est placée la suspension, les électrodes de mesures et les pipettes de titrants,
- deux burettes automatiques pouvant délivrer un volume minimum de  $1 \mu\text{L}$ ,
- un ordinateur assurant l'acquisition de toutes les mesures.

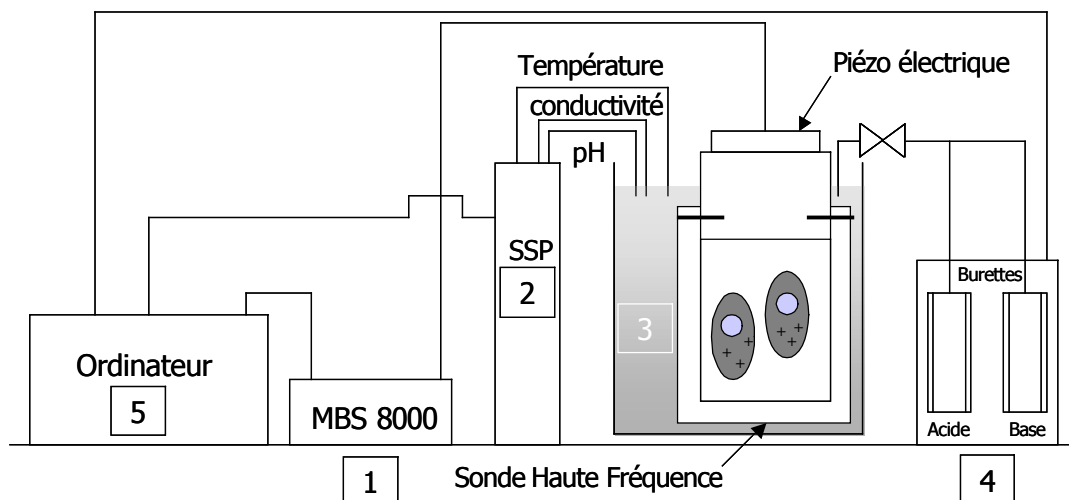


Figure A2-2 : schéma de l'appareillage ESA 8000 MATEC

### Description de la sonde E.S.A.

A l'une des extrémités de la sonde de mesure E.S.A. (référence PPL – 80) est placée une cellule piézoélectrique qui délivre un signal proportionnel à l'amplitude de l'onde sonore. A l'autre extrémité se trouve une électrode plane en or. La seconde électrode de même nature est constituée par une barrette fixée sur un « chapeau » amovible (figure A2-3). La distance séparant ces deux électrodes est égale à  $\lambda/2$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde du signal électrique délivré par la sonde. C'est dans cet espace que la suspension circule au cours de la mesure et qu'est créée l'onde sonore.

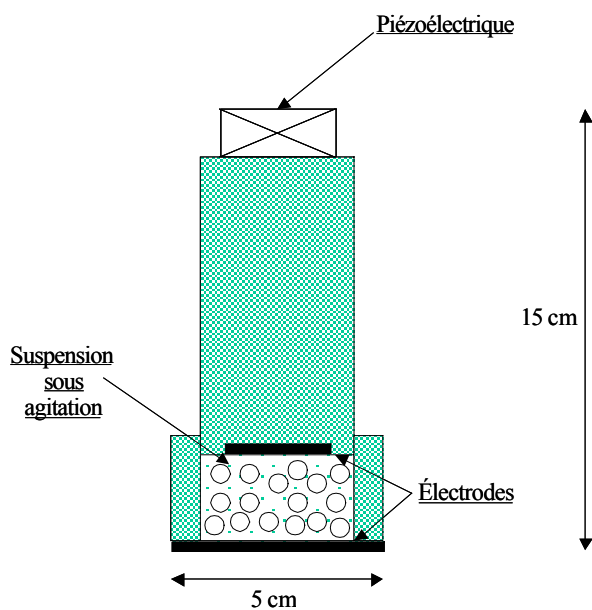


Figure A2-3 : schéma de la cellule de mesure ESA





## Annexe 3 Quantité d'éléments déplacés au cours du temps

**Tableau A3-1** : quantité de cadmium, de calcium et de phosphore déplacé au cours du temps pour  $T_{\text{bain}} = 10^{\circ}\text{C}$   
( $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ )

$t_{\text{contact}}$ mn	heure	$[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$[\text{Ca}]_{\text{échangé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$[\text{P}]_{\text{échangé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Cd}]}$	$\frac{[\text{P}]}{[\text{Cd}]}$ %
1,2	0,02	0,129	0,061	0,093	0,008	-0,013	0,004	<b>0,72</b>	<b>10,2</b>
2,7	0,05	0,202	0,072	0,187	0,011	-0,011	0,005	<b>0,92</b>	<b>7,4</b>
7,3	0,12	0,227	0,063	0,210	0,011	-0,010	0,006	<b>0,92</b>	<b>7,3</b>
11,8	0,20	0,226	0,063	0,207	0,011	-0,010	0,005	<b>0,92</b>	<b>7,3</b>
21,9	0,37	0,241	0,060	0,225	0,016	-0,008	0,005	<b>0,93</b>	<b>7,5</b>
32,0	0,53	0,249	0,060	0,236	0,012	-0,008	0,003	<b>0,95</b>	<b>7,4</b>
45,5	0,76	0,245	0,075	0,247	0,016	-0,005	0,004	<b>1,01</b>	<b>8,8</b>
62,0	1,03	0,244	0,071	0,240	0,016	-0,007	0,006	<b>0,98</b>	<b>7,8</b>
92,0	1,53	0,249	0,070	0,242	0,016	-0,006	0,003	<b>0,97</b>	<b>8,1</b>
121,5	2,03	0,257	0,057	0,251	0,013	-0,007	0,003	<b>0,98</b>	<b>7,7</b>
185,5	3,09	0,265	0,061	0,263	0,013	-0,004	0,004	<b>0,99</b>	<b>8,3</b>
304,0	5,07	0,266	0,062	0,267	0,018	-0,005	0,003	<b>1,00</b>	<b>7,9</b>
490,5	8,18	0,268	0,065	0,271	0,012	-0,004	0,004	<b>1,01</b>	<b>8,4</b>
739,0	12,32	0,275	0,064	0,280	0,016	-0,001	0,003	<b>1,02</b>	<b>9,3</b>
1073,5	17,89	0,279	0,073	0,281	0,016	-0,003	0,003	<b>1,01</b>	<b>8,4</b>
1442,5	24,04	0,278	0,069	0,286	0,011	-0,002	0,003	<b>1,03</b>	<b>8,7</b>
2166,0	36,10	0,289	0,074	0,291	0,008	-0,001	0,003	<b>1,00</b>	<b>8,6</b>
2882,5	48,04	0,298	0,069	0,295	0,018	-0,002	0,003	<b>0,99</b>	<b>8,2</b>
3486,5	58,11	0,301	0,072	0,293	0,016	-0,002	0,002	<b>0,97</b>	<b>8,2</b>
4330,5	72,18	0,303	0,076	0,302	0,015	-0,002	0,003	<b>1,00</b>	<b>8,0</b>
5748,0	95,80	0,312	0,064	0,313	0,015	-0,002	0,003	<b>1,00</b>	<b>7,7</b>
7214,0	120,23	0,314	0,070	0,328	0,022	0,000	0,003	<b>1,05</b>	<b>8,4</b>
9905,0	165,08	0,327	0,068	0,336	0,023	-0,001	0,004	<b>1,03</b>	<b>7,9</b>
20173,5	336,23	0,348	0,063	0,349	0,014	-0,001	0,004	<b>1,00</b>	<b>7,4</b>

**Tableau A3-2** : quantité de cadmium, de calcium et de phosphore déplacé au cours du temps pour  $T_{\text{bain}} = 30^{\circ}\text{C}$ 

$$(S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}, [\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1})$$

$t_{\text{contact}}$ mn	heure	$[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$[\text{Ca}]_{\text{échangé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$[\text{P}]_{\text{échangé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Cd}]}$	$\frac{[\text{P}]}{[\text{Cd}]}$ %
1,5	0,02	0,220	0,060	0,187	0,009	-0,007	0,006	<b>0,85</b>	<b>3,4</b>
2,75	0,05	0,247	0,055	0,210	0,005	-0,006	0,005	<b>0,85</b>	<b>3,7</b>
5,5	0,09	0,248	0,063	0,214	0,007	-0,004	0,005	<b>0,86</b>	<b>4,3</b>
8,5	0,14	0,256	0,067	0,238	0,006	-0,005	0,005	<b>0,93</b>	<b>4,1</b>
11,75	0,20	0,257	0,063	0,242	0,007	-0,002	0,004	<b>0,94</b>	<b>4,9</b>
15,9	0,27	0,264	0,082	0,249	0,005	-0,002	0,006	<b>0,94</b>	<b>4,8</b>
25,5	0,43	0,262	0,062	0,252	0,009	-0,003	0,004	<b>0,96</b>	<b>4,5</b>
32,5	0,54	0,262	0,063	0,250	0,012	-0,001	0,004	<b>0,95</b>	<b>5,3</b>
40,5	0,68	0,264	0,066	0,249	0,013	-0,004	0,004	<b>0,94</b>	<b>4,3</b>
52,5	0,88	0,273	0,062	0,260	0,010	0,001	0,004	<b>0,95</b>	<b>5,8</b>
65,5	1,09	0,263	0,064	0,249	0,013	0,000	0,005	<b>0,95</b>	<b>5,7</b>
88	1,47	0,274	0,062	0,269	0,012	-0,002	0,004	<b>0,98</b>	<b>4,9</b>
128	2,13	0,279	0,055	0,269	0,008	-0,001	0,005	<b>0,97</b>	<b>5,1</b>
162	2,70	0,276	0,071	0,267	0,018	0,001	0,004	<b>0,97</b>	<b>5,8</b>
187	3,12	0,275	0,064	0,267	0,009	0,001	0,005	<b>0,97</b>	<b>5,7</b>
300	5,00	0,291	0,055	0,277	0,006	0,000	0,004	<b>0,95</b>	<b>5,1</b>
480,5	8,01	0,295	0,067	0,282	0,015	0,003	0,004	<b>0,96</b>	<b>6,0</b>
715,5	11,93	0,298	0,064	0,285	0,010	0,001	0,005	<b>0,96</b>	<b>5,5</b>
1082	18,03	0,301	0,065	0,293	0,007	0,000	0,004	<b>0,97</b>	<b>5,1</b>
1442,5	24,04	0,313	0,056	0,303	0,009	0,001	0,005	<b>0,97</b>	<b>5,0</b>
2157,5	35,96	0,320	0,062	0,307	0,007	0,003	0,004	<b>0,96</b>	<b>5,5</b>
2881,5	48,03	0,318	0,056	0,315	0,005	0,003	0,004	<b>0,99</b>	<b>5,7</b>
4682,5	78,04	0,343	0,064	0,339	0,008	0,003	0,004	<b>0,99</b>	<b>5,2</b>
10083	168,05	0,348	0,057	0,342	0,008	0,003	0,003	<b>0,98</b>	<b>5,1</b>
20043	334,05	0,375	0,058	0,362	0,013	0,005	0,004	<b>0,98</b>	<b>5,3</b>

**Tableau A3-3** : quantité de cadmium, de calcium et de phosphore déplacé au cours du temps pour  $T_{\text{bain}} = 50^{\circ}\text{C}$ 

$$(S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}, [\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1})$$

$t_{\text{contact}}$ mn	heure	$[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$[\text{Ca}]_{\text{échangé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$[\text{P}]_{\text{échangé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Cd}]}$	$\frac{[\text{P}]}{[\text{Cd}]}$ %
1,5	0,03	0,252	0,079	0,241	0,009	-0,007	0,004	<b>0,96</b>	<b>2,8</b>
4,9	0,08	0,271	0,076	0,282	0,014	-0,003	0,007	<b>1,04</b>	<b>2,5</b>
9,4	0,16	0,282	0,074	0,281	0,013	-0,001	0,006	<b>1,00</b>	<b>3,1</b>
12,75	0,21	0,276	0,088	0,283	0,017	-0,002	0,005	<b>1,03</b>	<b>2,8</b>
18,5	0,31	0,293	0,066	0,300	0,017	0,004	0,004	<b>1,03</b>	<b>4,6</b>
30,2	0,50	0,307	0,074	0,296	0,013	0,001	0,005	<b>0,97</b>	<b>3,6</b>
41,5	0,69	0,305	0,084	0,316	0,014	0,007	0,005	<b>1,04</b>	<b>5,6</b>
61,5	1,03	0,315	0,065	0,305	0,021	0,002	0,004	<b>0,97</b>	<b>3,8</b>
98	1,63	0,322	0,067	0,318	0,017	0,003	0,004	<b>0,99</b>	<b>4,0</b>
119,5	1,99	0,320	0,069	0,323	0,023	0,004	0,012	<b>1,01</b>	<b>4,2</b>
182	3,03	0,335	0,067	0,326	0,019	0,004	0,012	<b>0,97</b>	<b>4,2</b>
304,5	5,08	0,344	0,073	0,339	0,014	0,006	0,005	<b>0,99</b>	<b>4,7</b>
725,5	12,09	0,356	0,067	0,359	0,022	0,007	0,005	<b>1,01</b>	<b>4,6</b>
1122	18,70	0,382	0,078	0,378	0,019	0,006	0,005	<b>0,99</b>	<b>4,2</b>
1441	24,02	0,382	0,073	0,395	0,031	0,014	0,006	<b>1,03</b>	<b>6,2</b>
2164,5	36,08	0,398	0,083	0,389	0,025	0,010	0,004	<b>0,98</b>	<b>5,0</b>
2864	47,73	0,410	0,078	0,409	0,013	0,011	0,004	<b>1,00</b>	<b>5,1</b>
3686	61,43	0,424	0,064	0,426	0,017	0,010	0,005	<b>1,00</b>	<b>4,7</b>
4320	72,00	0,428	0,057	0,428	0,033	0,009	0,016	<b>1,00</b>	<b>4,5</b>
5762,5	96,04	0,448	0,056	0,442	0,022	0,011	0,017	<b>0,99</b>	<b>4,6</b>
7199	119,98	0,459	0,051	0,470	0,031	0,012	0,026	<b>1,02</b>	<b>4,8</b>
9159,5	152,66	0,494	0,054	0,518	0,037	0,022	0,025	<b>1,05</b>	<b>6,5</b>
20895	348,25	0,605	0,049	0,617	0,028	0,016	0,004	<b>1,02</b>	<b>4,3</b>

**Tableau A3-4** : quantité de cadmium, de calcium et de phosphore déplacé au cours du temps pour  $T_{\text{bain}} = 70^{\circ}\text{C}$   
 ( $S_{\text{BET}} = 35,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $[\text{Cd}]_0 = 1 \text{ mol mol}_{\text{CaHA}}^{-1}$ )

$t_{\text{contact}}$ mn	heure	$[\text{Cd}]_{\text{fixé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$[\text{Ca}]_{\text{échangé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$[\text{P}]_{\text{échangé}}$ mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup>	$\Delta$	$\frac{[\text{Ca}]}{[\text{Cd}]}$	$\frac{[\text{P}]}{[\text{Cd}]}$ %
1,1	0,02	0,194	0,063	0,178	0,013	-0,014	0,008	<b>0,92</b>	<b>7,3</b>
2,9	0,05	0,243	0,081	0,219	0,013	-0,012	0,009	<b>0,90</b>	<b>6,8</b>
5,5	0,09	0,290	0,053	0,285	0,023	-0,007	0,010	<b>0,98</b>	<b>7,2</b>
10,9	0,18	0,309	0,059	0,297	0,019	-0,005	0,008	<b>0,96</b>	<b>7,5</b>
21,5	0,36	0,321	0,070	0,314	0,017	-0,004	0,008	<b>0,98</b>	<b>7,7</b>
32,5	0,54	0,340	0,056	0,322	0,022	-0,003	0,007	<b>0,95</b>	<b>7,4</b>
47,5	0,79	0,348	0,059	0,328	0,023	-0,003	0,008	<b>0,94</b>	<b>7,4</b>
60	1,00	0,359	0,065	0,341	0,021	0,000	0,008	<b>0,95</b>	<b>7,8</b>
119	1,98	0,383	0,069	0,377	0,028	0,009	0,009	<b>0,99</b>	<b>9,6</b>
181	3,02	0,393	0,070	0,384	0,026	0,005	0,010	<b>0,98</b>	<b>8,5</b>
300,5	5,01	0,399	0,051	0,399	0,022	0,004	0,009	<b>1,00</b>	<b>8,0</b>
482	8,03	0,429	0,047	0,425	0,033	0,006	0,008	<b>0,99</b>	<b>8,1</b>
1081,5	18,03	0,571	0,049	0,596	0,030	0,015	0,009	<b>1,04</b>	<b>7,5</b>
1438	23,97	0,600	0,051	0,616	0,045	0,012	0,008	<b>1,03</b>	<b>6,7</b>
2031	33,85	0,687	0,045	0,702	0,031	0,014	0,009	<b>1,02</b>	<b>6,2</b>
2884	48,07	0,761	0,046	0,781	0,039	0,014	0,010	<b>1,03</b>	<b>5,6</b>
3477,5	57,96	0,793	0,047	0,809	0,042	0,016	0,010	<b>1,02</b>	<b>5,6</b>
4327,5	72,13	0,817	0,044	0,832	0,045	0,019	0,009	<b>1,02</b>	<b>5,8</b>
5780,5	96,34	0,847	0,041	0,879	0,025	0,017	0,008	<b>1,04</b>	<b>5,3</b>
7256	120,93	0,863	0,040	0,899	0,050	0,019	0,009	<b>1,04</b>	<b>5,5</b>
10095	168,25	0,874	0,040	0,905	0,037	0,017	0,010	<b>1,04</b>	<b>5,2</b>
20171,5	336,19	0,917	0,038	0,920	0,027	0,015	0,010	<b>1,00</b>	<b>4,7</b>



## Annexe 4 Saturation de la solution

L'état de saturation de la solution par rapport à différentes espèces, a été estimé en calculant le facteur  $\Omega = (K_{iP}/K_{SP})$ .

Les produits des ions  $K_{iP}$  ont été déterminés en considérant un seul est unique cation divalent  $M^{2+}$ , somme des cations  $Ca^{2+}$  et  $Cd^{2+}$  en solution. Ainsi, la concentration en cations divalents à l'instant de la mise en contact est  $[M^{2+}] = ([Ca]_{ed} + [Cd]_o)$ .

Les produits de solubilité  $K_{SP}$  relevés dans la littérature, sont déterminés la plupart du temps sur des phases pures et à température ambiante. Pour approcher de manière plus ou moins correct l'état de la suspension, les valeurs de  $\Omega$  ont été calculées à partir de la phase calcique et de la phase cadmiée de chaque espèce. La saturation à 70°C a quant à elle était approximée en utilisant les valeurs de  $K_{SP}$  déterminées par la littérature à température ambiante.

Le tableau A4-1 présente les concentrations en ions juste avant et juste après l'ajout de la solution de nitrate de cadmium à  $6,90 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\sim 1 \text{ mol}_{Cd} \text{ mol}_{CaHA}^{-1}$ ).

Les tableaux suivants (A4-2, A4-3, A4-4 et A4-5) présentent l'état de saturation de la suspension vis-à-vis des phases  $M_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ,  $M_3(PO_4)_2$ ,  $M(OH)_2$  et  $MCO_3$ .

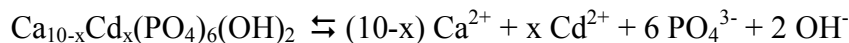
**Tableau A4-1** : composition de la suspension d'hydroxyapatite ( $CaHA_{ed}$ ) juste avant et juste après l'ajout de la solution de nitrate de cadmium de concentration  $[Cd]_o = 6,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $\sim 1 \text{ mol}_{Cd} \text{ mol}_{CaHA}^{-1}$ ).

$t_{\text{contact}}$	T / °C	$[Cd]_o$ / mol L <sup>-1</sup>	$[Ca]_{\text{échangé}}$ / mol L <sup>-1</sup>	$[P]_{\text{échangé}} = [H_2PO_4^-]$ / mol L <sup>-1</sup>	pH	$[CO_2]_{\text{dissous}}$ / mol L <sup>-1</sup>	$[H^+]$ / mol L	$[OH^-]$ / mol L
= 0	30	0	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	5,75	$4,74 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$5,62 \cdot 10^{-9}$
	70	0	$5,43 \cdot 10^{-4}$	$3,10 \cdot 10^{-4}$	5,34	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$4,57 \cdot 10^{-6}$	$2,19 \cdot 10^{-9}$
> 0	30	$6,90 \cdot 10^{-3}$	$4,98 \cdot 10^{-4}$	$2,79 \cdot 10^{-4}$	5,75	$4,74 \cdot 10^{-7}$	$1,78 \cdot 10^{-6}$	$5,62 \cdot 10^{-9}$
	70	$6,90 \cdot 10^{-3}$	$5,43 \cdot 10^{-4}$	$3,10 \cdot 10^{-4}$	5,34	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$4,57 \cdot 10^{-6}$	$2,19 \cdot 10^{-9}$

**Hydroxyapatite**

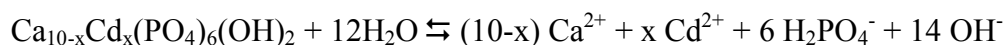
**Tableau A4-2** : état de saturation de la solution vis-à-vis d'une hydroxyapatite calcocadmée  
 $\text{Ca}_{10-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Les valeurs de  $\Omega$  ont été calculées à partir des produits de solubilité ( $K_{\text{SP}}$ ) de la phase  
 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  et  $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$

T / °C	Phase	$K_{\text{SP}}$ valeur	référence	$K_{\text{D}}$	$K_{\text{IP}}$	$\Omega = (K_{\text{IP}}/K_{\text{SP}})$
30	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$9,72 \cdot 10^{-120}$	présent travail	$7,33 \cdot 10^{-159}$	$5,09 \cdot 10^{-108}$	$5,24 \cdot 10^{11}$
70	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$7,90 \cdot 10^{-125}$	présent travail	$2,67 \cdot 10^{-164}$	$1,85 \cdot 10^{-113}$	$2,35 \cdot 10^{11}$
30	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$2,7 \cdot 10^{-152}$	[MAH82]	$7,33 \cdot 10^{-159}$	$5,09 \cdot 10^{-108}$	$1,89 \cdot 10^{44}$
70				$2,67 \cdot 10^{-164}$	$1,85 \cdot 10^{-113}$	$6,86 \cdot 10^{38}$
30	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$9,6 \cdot 10^{-153}$	[MAH82]	$7,33 \cdot 10^{-159}$	$5,09 \cdot 10^{-108}$	$5,31 \cdot 10^{44}$
70				$2,67 \cdot 10^{-164}$	$1,85 \cdot 10^{-113}$	$1,93 \cdot 10^{39}$
30	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-105}$	[CRA00]	$7,33 \cdot 10^{-159}$	$5,09 \cdot 10^{-108}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$
70				$2,67 \cdot 10^{-164}$	$1,85 \cdot 10^{-113}$	$3,70 \cdot 10^{-9}$
30	$\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	$1,3 \cdot 10^{-113}$	[CRA00]	$7,33 \cdot 10^{-159}$	$5,09 \cdot 10^{-108}$	$3,92 \cdot 10^5$
70				$2,67 \cdot 10^{-164}$	$1,85 \cdot 10^{-113}$	1,43



$$K_{\text{IP}} = \left( [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Cd}^{2+}] \right)^{10} [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{OH}^-]^2$$

Les calculs de spéciation révèlent que  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (figure II-13) et  $\text{Cd}^{2+}$  (figure I-11) sont les espèces majoritaires dans la gamme de pH balayée lors de cette étude ( $4 \leq \text{pH} \leq 6$ ).



$$K_{\text{D}} = \left( [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Cd}^{2+}] \right)^{10} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^6 [\text{OH}^-]^{14} = \frac{K_{\text{IP}} K_e^{12}}{K_{\text{a}_1}^6 K_{\text{a}_2}^6} = K_{\text{IP}} (1,44 \cdot 10^{-51})$$

Ainsi, à l'instant de la mise en contact et en ne supposant qu'un seul type de cation divalent  $\text{M}^{2+}$ , on peut écrire :

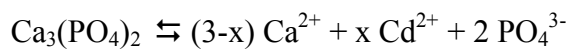
$$K_{\text{IP}} = \frac{K_{\text{D}}}{1,44 \cdot 10^{-51}} = \frac{[\text{M}^{2+}]^{10} [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^6 [\text{OH}^-]^{14}}{1,44 \cdot 10^{-51}}$$

D'après les tableaux A4-2,  $K_{\text{IP}} \gg K_{\text{SP}}$ . Il y a une sursaturation élevée qui peut entraîner une précipitation homogène d'hydroxyapatite.

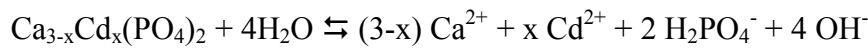
**Phosphate trimétallique**

**Tableau A4-3** : état de saturation de la solution vis-à-vis d'un phosphate trimétallique calcocadmée  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x(\text{PO}_4)_2$ . Les valeurs de  $\Omega$  ont été calculées à partir des produits de solubilité ( $K_{\text{SP}}$ ) de la phase  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

T / °C	Phase	$K_{\text{SP}}$		$K_{\text{D}}$	$K_{\text{iP}}$	$\Omega = (K_{\text{iP}}/K_{\text{SP}})$
		valeur	référence			
30	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,30 \cdot 10^{-32}$	[ELL94]	$3,15 \cdot 10^{-47}$	$2,79 \cdot 10^{-30}$	$2,15 \cdot 10^2$
70				$9,08 \cdot 10^{-49}$	$8,04 \cdot 10^{-32}$	6,18



$$K_{\text{iP}} = \left( [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Cd}^{2+}] \right)^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$$



$$K_{\text{D}} = \left( [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Cd}^{2+}] \right)^3 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2 [\text{OH}^-]^4 = \frac{K_{\text{iP}} K_{\text{e}}^4}{K_{\text{a}_1}^2 K_{\text{a}_2}^2} = K_{\text{iP}} (1,13 \cdot 10^{-17})$$

Ainsi, à l'instant de la mise en contact et en ne supposant qu'un seul type de cation divalent  $\text{M}^{2+}$ , on peut écrire :

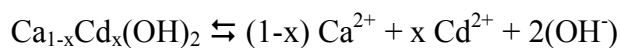
$$K_{\text{iP}} = \frac{K_{\text{D}}}{1,13 \cdot 10^{-17}} = \frac{[\text{M}^{2+}]^3 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]^2 [\text{OH}^-]^4}{1,13 \cdot 10^{-17}}$$

D'après le tableau A4-3,  $K_{\text{iP}} > K_{\text{SP}}$ . Le produit des ions est légèrement supérieur au produit de solubilité. La précipitation d'une hydroxyapatite sera toutefois prioritaire par rapport à celle d'un phosphate trimétallique.

## Hydroxyde

**Tableau A4-4** : état de saturation de la solution vis-à-vis d'un hydroxyde calcocadmée  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x(\text{OH})_2$ . Les valeurs de  $\Omega$  ont été calculées à partir des produits de solubilité ( $K_{\text{SP}}$ ) de la phase  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ .

T / °C	$K_{\text{SP}}$			$K_{\text{IP}}$	$\Omega = (K_{\text{IP}}/K_{\text{SP}})$
	Phase	valeur	référence		
30	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$4,68 \cdot 10^{-6}$	[ELL94]	$2,34 \cdot 10^{-19}$	$5,00 \cdot 10^{-14}$
70				$3,56 \cdot 10^{-20}$	$7,61 \cdot 10^{-15}$
30	$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$5,27 \cdot 10^{-15}$	[DAV87]	$2,34 \cdot 10^{-19}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$
70				$3,56 \cdot 10^{-20}$	$6,76 \cdot 10^{-6}$



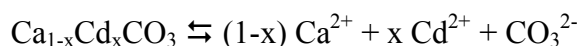
$$K_{\text{IP}} = \left( [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Cd}^{2+}] \right) [\text{OH}^-]^2$$

Lors de l'ajout de la solution de nitrate de cadmium  $K_{\text{IP}} \ll K_{\text{SP}}$  (tableau A4-3). La précipitation d'un hydroxyde peut être écarté.

## Carbonate

**Tableau A4-5** : état de saturation de la solution vis-à-vis d'un carbonate calcocadmée  $\text{Ca}_{3-x}\text{Cd}_x(\text{CO}_3)$ . Les valeurs de  $\Omega$  ont été calculées à partir des produits de solubilité ( $K_{\text{SP}}$ ) de la phase  $\text{Ca}_3(\text{CO}_3)$  et  $\text{Cd}_3(\text{CO}_3)$

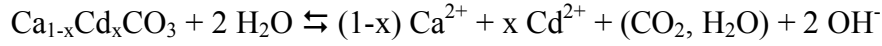
T / °C	$K_{\text{SP}}$			$K_{\text{D}}$	$K_{\text{IP}}$	$\Omega = (K_{\text{IP}}/K_{\text{SP}})$
	Phase	valeur	référence			
30	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	$8,70\text{E}^{-09}$	[KÖN91]	$1,11 \cdot 10^{-25}$	$2,48 \cdot 10^{-14}$	$2,85 \cdot 10^{-6}$
70				$4,00 \cdot 10^{-26}$	$8,95 \cdot 10^{-15}$	$1,03 \cdot 10^{-6}$
30	$\text{Cd}(\text{CO}_3)$	$5,20\text{E}^{-12}$	[KÖN91]	$1,11 \cdot 10^{-25}$	$2,48 \cdot 10^{-14}$	$4,77 \cdot 10^{-3}$
70				$4,00 \cdot 10^{-26}$	$8,95 \cdot 10^{-15}$	$1,72 \cdot 10^{-3}$



$$K_{\text{IP}} = \left( [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Cd}^{2+}] \right) [\text{CO}_3^{2-}]$$



Les calculs de spéciation du diacide  $\text{H}_2\text{CO}_3$  révèlent que  $(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O})$ , est l'espèce majoritaire en solution dans la gamme de pH balayée lors de cette étude ( $4 \leq \text{pH} \leq 6$ ).



$$K_D = \left( [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Cd}^{2+}] \right) [\text{CO}_2] [\text{OH}^-]^2 = \frac{K_{\text{IP}} K_e^2}{K_{a1} K_{a2}} = K_{\text{IP}} (4,47 \cdot 10^{-12})$$

Ainsi, à l'instant de la mise en contact et en ne supposant qu'un seul type de cation divalent  $\text{M}^{2+}$ , on peut écrire :

$$K_{\text{IP}} = \frac{K_D}{4,47 \cdot 10^{-12}} = \frac{[\text{M}^{2+}] [\text{CO}_2] [\text{OH}^-]^2}{4,47 \cdot 10^{-12}}$$

Lors de l'ajout de la solution de nitrate de cadmium  $K_{\text{IP}} \ll K_{\text{SP}}$  (tableau A4-5). Ces conditions opératoires ne favorisent pas la précipitation d'un carbonate.



# **NOMENCLATURE**



## Nomenclature

---

$a_{LF}$	paramètre du modèle de Freundlich-Langmuir	(A)
$a_p$	surface spécifique des particules	( $m^2 kg^{-1}$ )
$C_o$	concentration initiale en $Me^{2+}$ ( $Cd^{2+}$ ) dans la phase liquide ( $[Cd]_o$ )	( $mol L^{-1}$ ) ( $kg_{Cd} m^{-3}$ )
$C$	concentration en $Me^{2+}$ dans la phase liquide à l'instant $t_{contact}$ ( $[Cd]_{restant}$ )	( $mol L^{-1}$ ) ( $kg_{Cd} m^{-3}$ )
$C_e$	concentration en $Me^{2+}$ en solution à l'équilibre	( $kg_{Cd} m^{-3}$ )
$C_s$	concentration en $Me^{2+}$ à l'interface solide-liquide	( $kg_{Cd} m^{-3}$ )
$[Cd]_o$	concentration initiale en Cd dans les erlenmeyers	( $mol L^{-1}$ ) ( $mol mol_{CaHA}^{-1}$ )
$[Cd]_{fixé}$	quantité de cadmium fixé par l'apatite	( $mol L^{-1}$ ) ( $mol mol_{CaHA}^{-1}$ )
CaHA	Hydroxyapatite calcique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	-
CaHA <sub>ed</sub>	Hydroxyapatite calcique préalablement mise à l'équilibre de dissolution	-
CaCdHA	Hydroxyapatite calco-cadmiée $Ca_{10-x}Cd_x(PO_4)_6(OH)_2$	-
CdHA	Hydroxyapatite cadmique $Cd_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	-
De	coefficient de diffusion efficace	( $m^2 s^{-1}$ )

Dm	coefficient de diffusion moléculaire	(m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )
I <sub>Cd<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub></sub>	Intensité des pics de diffraction de CaHA	-
I <sub>Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub></sub>	Intensité des pics de diffraction de CdHA	-
k	k <sub>1</sub> + k <sub>2</sub> (Modèle cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre renversible)	(s <sup>-1</sup> )
k <sub>1</sub>	constante cinétique, eq. V-1 réaction directe (Modèle cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre renversible)	(s <sup>-1</sup> )
k <sub>2</sub>	constante cinétique, eq. V-1 réaction inverse (Modèle cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre renversible)	(s <sup>-1</sup> )
k <sub>3</sub>	constante de réaction (Modèle cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre non renversible)	(s <sup>-1</sup> )
k <sub>4</sub>	constante de réaction (Modèle cinétique du 2 <sup>nd</sup> ordre non renversible)	(kg m <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )
k <sub>L</sub>	constante d'équilibre de Langmuir	(L mol <sup>-1</sup> )
k <sub>LF</sub>	constante d'équilibre de Freundlich-Langmuir	(mol <sub>Cd</sub> <sup>1-<math>\frac{1}{n_{LF}}</math></sup> · L <sup><math>\frac{1}{n_{LF}}</math></sup> · g <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup> )
k <sub>F</sub>	constante d'équilibre de Freundlich (capacité d'adsorption)	(mol <sub>Cd</sub> <sup>1-<math>\frac{1}{n_F}</math></sup> · L <sup><math>\frac{1}{n_F}</math></sup> · g <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup> )
K <sub>1</sub> , K <sub>1</sub> ' , K <sub>2</sub> ' ...	constante d'équilibre	-
Ka <sub>1</sub> , Ka <sub>2</sub> , Ka <sub>3</sub>	constante d'acidité du triacide H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-
K <sub>D</sub>	constante d'équilibre thermodynamique (équilibre de dissolution précipitation, eq. II-5)	-
K <sub>e</sub>	produit ionique de l'eau	-
K <sub>F</sub>	coefficient général de transfert de masse	(m s <sup>-1</sup> )
K <sub>iP</sub>	produit d'activité ionique	-

$K_{MeL}$	constante de formation	-
$K_{SP}$	produit de solubilité	-
$m$	masse d'hydroxyapatite mise en jeu	(kg)
$n_{Cd}$	nombre de mole de Cd	(mol)
$n_F$	exposant modèle de Freundlich (intensité d'adsorption)	-
$n_{LF}$	exposant modèle de Freundlich-Langmuir	-
$pH_{PCN}$	pH de point de charge nulle	-
$P_{CO_2}$	pression partielle en $CO_2$	(Pa) (mm Hg)
$P_{H_2O}$	pression partielle de vapeur d'eau	(Pa) (mm Hg)
$[P]_{ed}$	concentration en P dans la solution après mise à l'équilibre de dissolution de l'apatite	(mol $L^{-1}$ ) (mol mol $_{CaHA}^{-1}$ )
PEH	plan externe de Helmotz	-
PIH	plan interne de Helmotz	-
$q$	quantité de $Me^{2+}$ fixé par l'hydroxyapatite ( $[Cd]_{fixé}$ )	(kg kg $_{CaHA}^{-1}$ ) (mol g $_{CaHA}^{-1}$ )
$q_e$	quantité de $Me^{2+}$ fixé par l'hydroxyapatite à l'équilibre	(kg kg $_{CaHA}^{-1}$ )
$q_{max}$	capacité maximale de fixation	(mol g $_{CaHA}^{-1}$ )
$S_{BET}$	surface spécifique	(m $^2$ g $^{-1}$ )
$t_{contact}$	temps de contact entre la solution de Cd et les particules de CaHA	(sec) (mn) (Sem)

$T_{\text{bain}}$	température du bain thermostaté	(°C)
$V$	volume de solution	(m <sup>3</sup> )
$\equiv\text{XOH}$	sites portés par la surface de l'hydroxyapatite	-
$[\text{X}]_{\text{ed}}$	quantité d'espèce X en solution à l'équilibre de dissolution	(mol L <sup>-1</sup> ) (mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup> )
$[\text{X}]_{\text{échangé}}$	quantité d'espèce X échangée entre la solution et les particules de CaHA après un temps $t_{\text{contact}}$	(mol L <sup>-1</sup> ) (mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup> )
$[\text{X}]_{\text{total}}$	quantité d'espèce X en solution au temps $t_{\text{contact}}$	(mol L <sup>-1</sup> ) (mol mol <sub>CaHA</sub> <sup>-1</sup> )
$\Delta m$	variation de masse en ATG	(%)
$\nu$	nombre d'ondes des bandes infrarouges	(cm <sup>-1</sup> )
$\xi$	potentiel zéta	(mV)
$\Omega$	produit d'activité ionique	-



# **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**



## Références Bibliographiques

---

- [AFN98] AFNOR (1998). "Détermination quantitative du rapport Ca/P de phosphates de calcium". NF S 94-066.
- [ALK97a] M. Alkattan, E. H. Oelkers, J. L. Dandurand and J. Schott (1997). "Experimental studies of halite dissolution, I. The effect of saturation state and the presence of trace metals". *Chemical Geology*, **137**: 201-219.
- [ALK97b] M. Alkattan, E. H. Oelkers, J. L. Dandurand and J. Schott (1997). "Experimental studies of halite dissolution, II. The effect of the presence of aqueous trace anions and  $K_3Fe(CN)_6$ ". *Chemical Geology*, **143**: 17-26.
- [ALL95a] B. J. Alloway (1995). "The mobilisation of trace elements in soils". "Biogeochemistry of trace elements: Contaminated soils, 3<sup>rd</sup>". R. Prost Ed. Paris: 133-145.
- [ALL95b] B. J. Alloway (1995). "Heavy metals in soils". London, Blackie Academic and Professional, 368.
- [AUD97] F. Audubert, J. Carpena, J. L. Lacout and F. Tetard (1997). "Elaboration of an iodine-bearing apatite Iodine diffusion into a  $Pb_3(VO_4)_2$  matrix". *Solid State Ionics*, **95**: 113-119.
- [AVN68] Y. Avnimelech (1968). "Analysis of  $P^{32}$  and  $Ca^{45}$  exchange between hydroxyapatite and its equilibrium solution". *Israel Journal of Chemistry*, **6**: 375-385.
- [AVN72] Y. Avnimelech, E. C. Moreno and W. E. Brown (1972). "Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite". *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, **77A**: 149-153.
- [BAB89] A. J. Babchin, R. S. Chow and R. P. Sawatzky (1989). "Electrokinetic measurements by electroacoustical methods". *Advances in Colloid and Interface Science*, **30**: 111-151.
- [BAD99] V. E. Badillo-Almaraz (1999). "Etude des mécanismes de rétention d'actinides et de produits de fission sur l'hydroxyapatite". Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud U.F.R Scientifique d'Orsay.

- [BAD03a]** V. E. Badillo-Almaraz and J. Ly (2003). "*Calcium sorption on hydroxyapatite in aqueous solutions: reversible and nonreversible components*". Journal of Colloid and Interface Science, **258**: 27-32.
- [BAD03b]** V. E. Badillo-Almaraz, N. Toulhoat, P. trocellier and M. Jullien (2003). "*Application of microanalytical techniques to the study of aqueous ion sorption phenomena on mineral surfaces*". Radiochimica Acta, **91**: 487-493.
- [BAI03]** S. Bailliez (2003). "*Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique : processus cinétiques et transfert thermique*". Thèse de doctorat, Chimie Lyon.
- [BAI04]** S. Bailliez, A. Nzihou, E. Bèche and G. Flamant (2004). "*Removal of lead (Pb) by hydroxyapatite sorbent*". Trans IChemE Part B, **82**: 175-180.
- [BAR51]** E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. H. Halenda (1951). "*The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*". Journal of the American Chemical Society, **73**: 373-380.
- [BAU62]** P. Baud (1962). "Cadmium". "*Nouveau Traité de Chimie Minérale*". Masson et C<sup>ie</sup>. Paris, Paul Pascal. **V**: 330-430.
- [BEL73]** L. C. Bell, A. M. Posner and J. P. Quirk (1973). "*The point of zero charge of hydroxyapatite and fluorapatite in aqueous solutions*". Journal of Colloid and Interface Science, **42**: 250-261.
- [BER03]** D. Bernache-Assollant, A. Ababou, E. Champion and M. Heughebaert (2003). "*Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , I. Calcination and particle growth*". Journal of the European Ceramic Society, **23**: 229-241.
- [BIG86]** A. Bigi, M. Gazzano and A. Ripamonti (1986). "*Thermal stability of cadmium-calcium hydroxyapatite solid solutions*". Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions: 241-244.
- [BLA00]** C. Blanchard (2000). "*Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués*". Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- [BUD79]** J. P. Budin, J. C. Michel and F. Auzel (1979). "*Oscillator strengths and laser effect in  $Na_2Nd_2Pb_6(PO_4)_6Cl_2$  (chloroapatite), a new high-Nd-concentration laser material*". Journal of Applied Physics, **50**: 441.
- [CAM03]** L. Campayo (2003). "*Incorporation du Cesium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [CAS89]** J. M. Cases, P. Jacquier, S. M. Smani, J. E. Poirier and J. Y. Bottero (1989). "*Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité*". Revue de l'Industrie Minérale, Janvier-Février: 122-133.

- [CHE91] D. J. Cherniak, W. A. Lanford and F. J. Ryerson (1991). "*Lead diffusion in apatite and zircon using ion implantation and Rutherford Backscattering techniques*". Geochimica et cosmochimica Acta, **55**: 1663-1673.
- [CHE00] D. J. Cherniak (2000). "*Rare earth element diffusion in apatite*". Geochimica et cosmochimica Acta, **64**: 3871-3885.
- [CHR88] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, R. Larsen, E. Rostrup, P. Tingsgaard, O. Andersen and P. Grandjean (1988). "*Interaction of cadmium ions with calcium hydroxyapatite crystals: A possible mechanism contributing to the pathogenesis of cadmium-induced bone diseases*". Calcified Tissue International, **42**: 331-339.
- [CRA00] B. S. Crannell, T. T. Eighmy, J. E. Kranowski, J. J. D. Eusden, E. L. Shaw and C. A. Francis (2000). "*Heavy metal stabilization in municipal solid waste combustion bottom ash using soluble phosphate*". Waste Management, **20**: 135-148.
- [DAL89] E. Dalas and P. G. Koutsoukos (1989). "*Crystallisation of Hydroxyapatite from Aqueous Solutions in the presence of Cadmium*". Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions, **85**: 3159-3164.
- [DAV98] A. P. Davis, D. Matange and M. Shokouhian (1998). "*Washing of cadmium (II) from a contaminated soil column*". Journal of Soil Contamination, **7**: 371-393.
- [DAV87] J. A. Davis, C. C. Fuller and A. D. Cook (1987). "*A model for trace metal sorption processes at the calcite surface: adsorption of Cd<sup>2+</sup> and subsequent solid solution formation*". Geochimica et cosmochimica Acta, **51**: 1477-1490.
- [DEL00] C. Delmas-Gadras (2000). "*Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier*". Thèse de doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour.
- [DES05] A. Destainville (2005). "*Etude du phosphate tricalcique. Application à l'élaboration de biomatériaux céramiques macroporeux en phosphates de calcium*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [DOR97] S. V. Dorozhkin (1997). "*Surface reactions of apatite dissolution*". Journal of Colloid and Interface Science, **191**: 489-497.
- [DOR02] S. V. Dorozhkin (2002). "*A review on the dissolution models of calcium apatites*". Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials: 45-61.
- [EDG65] D. N. Edgington (1965). "*A proposed mechanism for the uptake of radioactive tracers by an in vitro Hydroxyapatite System*". Radiation Research, **25**: 257-268.
- [EIG97] T. T. Eighmy, B. S. Crannell, L. G. Butler, F. K. Cartledge, E. F. Emery, D. Oblas, J. E. Kranowski, J. J. D. Eusden, E. L. Shaw and C. A. Francis (1997). "*Heavy metal stabilization in municipal waste combustion dry scrubber residue using soluble phosphate*". Environmental Science and Technology, **31**: 3330-3338.

- [ELL94] J. C. Elliott (1994). "*Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*". Amsterdam-London-New York-Tokyo, Elsevier, 389.
- [FAR89] J. R. Farver and B. J. Giletti (1989). "*Oxygen and strontium diffusion kinetics in apatite and potential applications to thermal history determinations*". Geochimica et cosmochimica Acta, **53**: 1621-1631.
- [FED99] M. Fedoroff, J. Jeanjean, J. C. Rouchaud, L. Mazerolles, P. Trocellier, P. Maireles-Torres and D. J. Jones (1999). "*Sorption kinetics and diffusion of cadmium in calcium hydroxyapatites*". Solid State Sciences, **1**: 71-84.
- [FEV01] L. Fevrier (2001). "*Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire*". Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- [FOU84] C. Fouillac and A. Criaud (1984). "*Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: critical revaluation of stability constants*". Geochemical Journal, **18**: 297-303.
- [GOM04] J. A. Gomez del Rio, P. J. Morando and D. S. Cicerone (2004). "*Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments*". Journal of Environmental Management, **71**: 169-177.
- [GOR84a] M. J. Gorbunoff (1984). "*The interaction of proteines with hydroxyapatite. I. Role of protein charge and structure*". Analytical Chemistry, **136**: 425-432.
- [GOR84b] M. J. Gorbunoff (1984). "*The interaction of proteins with hydroxyapatite. II. Role of acidic and basic groups*". Analytical Chemistry, **136**: 433-439.
- [GRA00] P. Gramain and P. Schaad (2000). "*Dissolution of Calcium Hydroxyapatite*". Surfactant Science series, **88**: 475-512.
- [HAH73] H. C. H. Hahne and W. Kroontje (1973). "*Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant: mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II)*". Journal of Environmental Quality, **2**: 444-450.
- [HAT78] M. Hata, K. Okada, S. Iwai, M. Akao and H. Aoki (1978). "*Cadmium Hydroxyapatite*". Acta Crystallographica, **B34**: 3062-3064.
- [HEL62a] F. Helfferich (1962). "*Diffusion coefficients in ion exchangers*". "*Ion Exchange*". inc Dover publications. New York, McGraw-Hill: 299-319.
- [HEL62b] F. Helfferich (1962). "*Ion exchange*". New York, Dover publications inc., 624.
- [HEU77] J. C. Heughebaert (1977). "*Contribution à l'étude de l'évolution des orthophosphates de calcium précipités amorphes en orthophosphates apatitiques*". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique.

- [HIN96] A. Hina (1996). "*Etude de la réactivité, en milieux aqueux, d'apatites phosphocalciques d'intérêt biologique*". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique Toulouse.
- [HOR85] A. L. Horvath (1985). "Handbook of aqueous electrolyte solutions: physical properties, estimation and correlation methods". Ellis Horwood. West Sussex, UK, Halsted press: 289.
- [JAR76] M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay and R. H. Doremus (1976). "*Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form*". Journal of Materials Science, **11**: 2027-2035.
- [JEA94] J. JeanJean, U. Vincent and M. Fedoroff (1994). "*Structural Modification of Calcium Hydroxyapatite Induced by Sorption of Cadmium Ions*". Journal of Solid State Chemistry, **108**: 68-72.
- [JEA95] J. Jeanjean, J. C. Rouchaud, L. Tran and M. Fedoroff (1995). "*Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite*". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **201**: 529-539.
- [JEA96a] J. Jeanjean, M. Fedoroff, F. Faverjon, U. Vincent and J. Corset (1996). "*Influence of pH on the sorption of cadmium ions on calcium hydroxyapatite*". Journal of Materials Science, **31**: 6156-6160.
- [JEA96b] J. Jeanjean, S. McGrellis, J. C. Rouchaud, M. Fedoroff, A. Rondeau, S. Perocheau and A. Dubis (1996). "*A Crystallographic Study of the Sorption of Cadmium on Calcium Hydroxyapatites: Incidence of Cationic Vacancies*". Journal of Solid State Chemistry, **126**: 195-201.
- [JOL94] J.-P. Jolivet (1994). "*De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse - Chimie de surface des oxydes*". Paris, InterEditions / CNRS Editions, 385.
- [KOL36] I. M. Kolthoff and C. Rosenblum (1936). "*Structural changes taking place during the aging of precipitates. IX. The mechanism of the adsorption of lead on aged barium sulphate*". Journal of the American Chemical Society, **58**: 499-504.
- [KOL39] I. M. Kolthoff and A. O'brien (1939). "*Studies on aging and formation of precipitates XXX. The determination of the specific surface of silver bromide by radioactive and dye methods*". Journal of the American Chemical Society, **61**: 3409-3414.
- [KÖN91] E. Königsberger, R. Hausner and H. Gamsjäger (1991). "*Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. V: The system  $CdCO_3-CaCO_3-CO_2-H_2O$* ". Geochimica et cosmochimica Acta, **55**: 3505-3514.
- [KUK72] M. Kukura, L. C. Bell, A. M. Posner and J. P. Quirk (1972). "*Radioisotope determination of the surface concentrations of calcium and phosphorous on hydroxyapatite in aqueous solution*". Journal of Physical Chemistry, **76**: 900-904.

- [KUK73] M. Kukura, L. C. Bell, A. M. Posner and J. P. Quirk (1973). "*Kinetics of Isotope Exchange on Hydroxyapatite*". Soil Science Society of America Journal, **37**: 364-366.
- [LAC83] J. L. Lacout (1983). "*Contribution à l'étude de l'extraction par vapoméallurgie du manganèse et du vanadium des apatites*". Thèse de doctorat, INP Toulouse.
- [LAF04] J.-P. Lafon (2004). "*Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [LAU01] R. Laucournet (2001). "*Dispersion d'alumine en milieu aqueux : préparation de suspensions concentrées et mise en forme d'objet par coagulation*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [LEG80] R. Z. Legeros, M. H. Taheri, G. B. Quirolgico and J. P. Legeros (1980). International Congress on Phosphorous Compounds, Boston, 89-103.
- [LOW98] S. K. Lower, P. A. Maurice, S. J. Traina and E. H. Carlson (1998). "*Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies*". American Mineralogist, **83**: 147-158.
- [LUC97] M. L. Lucan-Bouche, F. Habets, S. Biagianti-Risbourg and G. Vernet (1997). "*The simultaneous influence of pH and temperature on binding and mobilization of metals in sand: 2 - Lead*". Fresenius Environmental Bulletin, **6**: 719-726.
- [MA93] Q. Y. Ma, S. J. Traina and T. J. Logan (1993). "*In situ Lead Immobilisation by Apatite*". Environmental Science and Technology, **27**: 1803-1810.
- [MA94] Q. Y. Ma (1994). "*Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite*". Environmental Science and Technology, **28**: 1219-1228.
- [MAH82] P. P. Mahapatra, H. Mishra and N. S. Chickerur (1982). "*Solubility and thermodynamic data of cadmium hydroxyapatite in aqueous media*". Thermochimica Acta, **54**: 1-8.
- [MAH93] P. P. Mahapatra and D. S. Sarangi (1993). "*A new method of preparation of solid solutions of calcium-cadmium-lead hydroxyapatite and their characterisation by X-ray, electronmicrography and IR spectra*". Indian Journal of Chemistry, **32A**: 525-530.
- [MAN95] S. Mandjiny, A. Zouboulis and K. A. Matis (1995). "*Removal of cadmium from dilute solutions by Hydroxyapatite. I. Sorption studies*". Separation Science and Technology, **30**: 2963-2978.
- [MAN98] S. Mandjiny, K. A. Matis, A. I. Zouboulis, M. Fedoroff, J. Jeanjean, J. C. Rouchaud, N. Toulhoat, V. Potocek, C. Loos-Neskovic, P. Maireles-Torres and D. Jones (1998). "*Calcium hydroxyapatites: evaluation of sorption properties for cadmium ions in aqueous solution*". Journal of Materials Science, **33**: 5433-5439.



- [MAR01] L. Marcos (2001). "*Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles*". Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes.
- [MAR96] A. E. Martell and R. D. Hancock (1996). "Metal complexes in aqueous solutions". "*Modern Inorganic Chemistry*". Jr. Jon P. Fackler. New York and London, Plenum Press: 1-14.
- [MAR97] R. I. Martin and P. W. Brown (1997). "*The effects of magnesium on hydroxyapatite formation in vitro from  $\text{CaHPO}_4$  and  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\text{O}$  at  $37.4^\circ\text{C}$* ". Calcified Tissue International, **60**: 538-546.
- [McD77] H. McDowell, T. M. Gregory and W. E. Brown (1977). "*Solubility of  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  in the system  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at 5, 15, 25, and  $37^\circ\text{C}$* ". Journal of Research of the National Bureau of Standards, **81A**: 273-281.
- [McG00] S. McGrellis, J.-N. Serafini, J. JeanJean, J.-L. Pastol and M. Fedoroff (2001). "*Influence of the sorption protocol on the uptake of cadmium ions in calcium hydroxyapatite*". Separation and Purification Technology, **24**: 129-138.
- [MER00] J. Merry (2000). "*Preparation and characterization of carbonate hydroxyapatite*". Thèse de doctorat, Queen Mary and Westfield College.
- [MID91] J. J. Middelburg and R. N. J. Comans (1991). "*Sorption of cadmium on hydroxyapatite*". Chemical Geology, **90**: 45-53.
- [MIS75] D. N. Misra, R. L. Bowen and B. M. Wallace (1975). "*Adhesive bonding of various materials to hard tooth tissues, VIII. Nickel and copper ions on hydroxyapatite - Role of ion exchange and surface nucleation*". Journal of Colloid and Interface Science, **51**: 36-43.
- [MIS79] D. N. Misra (1979). "*Isoionic isotope exchange with hydroxylapatite and the dilution effect*". Journal of Research of the National Bureau of Standards, **84**: 395-406.
- [MIS81] D. N. Misra and R. L. Bowen (1981). "*Interaction of zinc ions with hydroxyapatite*". Adsorption from aqueous Solutions, New York, 179-192.
- [MOR68] E. C. Moreno, T. M. Gregory and W. E. Brown (1968). "*Preparation and solubility of hydroxyapatite*". Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, **72A**: 773-782.
- [NEU51] W. F. Neuman and B. J. Mulryan (1951). "*The surface chemistry of bone IV. Further data on recrystallization*". Journal of Biological Chemistry, **193**: 237-241.
- [NEU53] W. F. Neuman and M. W. Neuman (1953). "*The nature of the mineral phase of bone*". Chemical Reviews, **53**: 1-45.
- [NEU58] W. F. Neuman and M. W. Neuman (1958). "*The chemical dynamics of bone mineral*". Chicago, University of Chicago Press

- [NOU90] A. Nounah, J. Szilagyi and J. L. Lacout (1990). "*La substitution calcium-cadmium dans les hydroxyapatites*". Annales Chimiques Françaises, **15**: 409-419.
- [NOU92a] A. Nounah (1992). "*Les Apatites Calcocadmiées : Introduction, Localisation et Extraction du Cadmium*". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [NOU92b] A. Nounah and J. L. Lacout (1992). "*Localization of cadmium in cadmium-containing hydroxy- and fluoroapatites*". Journal of Alloys and Compounds, **188**: 141-146.
- [NOU93] A. Nounah and J. L. Lacout (1993). "*Thermal Behavior of Cadmium- containing Apatites*". Journal of Solid State Chemistry, **107**: 444-451.
- [NRI72] J. O. Nriagu (1972). "*Lead orthophosphates, I. Solubility and hydrolysis of secondary lead orthophosphate*". Journal of Inorganic Chemistry, **11**: 2499-2503.
- [NRI73] J. O. Nriagu (1973). "*Lead orthophosphates, II. Stability of chloropyromorphite at 25°C*". Geochimica et cosmochimica Acta, **37**: 367-377.
- [NRI76] J. O. Nriagu (1976). "*Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments*". Canadian Journal of Earth Sciences, **13**: 717-736.
- [ONU98] K. Onuma and A. Ito (1998). "*Cluster growth model for hydroxyapatite*". Chemistry of Materials, **10**: 3346-3351.
- [PAK67a] C. Y. C. Pak and F. C. Bartter (1967). "*Ionic interaction with bone mineral I. Evidence for an isoionic calcium exchange with hydroxyapatite*". Biochimica et Biophysica Acta, **141**: 401-409.
- [PAK67b] C. Y. C. Pak and F. C. Bartter (1967). "*Ionic interaction with bone mineral II. The control of  $Ca^{2+}$  and  $PO_4^{3-}$  exchange by univalent cation- $Ca^{2+}$  substitution at the hydroxyapatite crystal surface*". Biochimica et Biophysica Acta, **141**: 410-420.
- [PAN01] M. I. Panayotava (2001). "*Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite*". Waste Management, **21**: 671-676.
- [PAN91a] A. Panda and B. Sahu (1991). "*Preparation and lattice constant measurement of (Ca + Cd + Pb) hydroxylapatites*". Journal of Materials Science Letters, **10**: 638-639.
- [PAN91b] A. Panda, B. Sahu, P. N. Patel and B. Mishra (1991). "*Calcium-lead-copper and calcium-lead-cadmium hydroxylapatite solid solutions: preparation, infrared and lattice constant measurements*". Transition Metal Chemistry, **16**: 476-477.
- [PAN05] P. J. Panteix, I. Julien, D. Bernache-Assollant and P. Abélard (2005). "*Synthesis and characterization of oxide ions conductors with the apatite structure for intermediate temperature SOFC*". Materials Chemistry and Physics.
- [PAR02] E. Park, S. R. A. Condrate, D. Lee, K. Kociba and P. K. Gallagher (2002). "*Characterization of hydroxyapatite: before and after plasma spraying*". Journal of Materials Science, **13**: 211-218.

- [RAY99] S. Raynaud (1999). "*Synthèse, frittage et propriétés mécaniques de phosphates de calcium dans le système hydroxyapatite-phosphate tricalcique*". Thèse de doctorat, Université de Limoges.
- [RAY00] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant and J. P. Laval (2001). "*Determination of calcium/Phosphorus Atomic Ratio of Calcium Phosphate Apatites Using X-Ray Diffractometry*". Journal of the American Ceramic Society, **84**: 359-366.
- [RAY01a] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant and P. Thomas (2002). "*Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders*". Biomaterials, **23**: 1065-1072.
- [RAY01b] S. Raynaud, E. Champion and D. Bernache-Assollant (2002). "*Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering*". Biomaterials, **23**: 1073-1080.
- [REY89] C. Rey and B. Collins (1989). "*The carbonate environment in bone mineral: a resolution enhanced Fourier transform infrared spectroscopy study*". Calcified Tissue International, **45**: 157-164.
- [RIB73] P. V. Riboud (1973). "*Composition et stabilité des phases à structure d'apatite dans le système CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Oxyde de fer-H<sub>2</sub>O à haute température*". Annales Chimiques Françaises, **8**: 381-390.
- [RIN67] A. Ringbom (1967). "*Les complexes en chimie analytique*". Paris, 369.
- [ROC02] N. C. C. D. Rocha, R. C. D. Campos, A. M. Rossi, E. L. Moreira, A. D. F. Barbosa and G. T. Moure (2002). "*Cadmium Uptake by Hydroxyapatite Synthetized in Different Conditions and Submitted to Thermal Treatment*". Environmental Science and Technology, **36**: 1630-1635.
- [ROD03] J. Rodriguez-Carvajal (2003). "*FULLPROF program*". Disponible en ligne à l'adresse suivante: <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>.
- [ROM82a] S. S. Romdhane and G. Bonel (1982). "*Chimie minérale moléculaire. Stabilisation de la phase  $\alpha$  du phosphate tricalcique par des ions cadmium en substitution*". Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris Série II, **294**: 245-247.
- [ROM82b] S. S. Romdhane, G. Bonel and D. Louër (1982). "*Etude chimique et structurale du système phosphate tricalcique-phosphate tricadmique*". Bull. Mineral., **105**: 343-346.
- [RUT84] D. M. Ruthven (1984). "*Principles of adsorption and adsorption processes*". New York, John Wiley & Sons, 433.

- [SCH81] D. Schweich and M. Sardin (1981). "Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns". Journal of Hydrology, **50**: 1-33.
- [SHI83] S. Shimabayashi and M. Nakagaki (1983). "Concurrent adsorption of calcium ion and hydroxyl ion on hydroxyapatite". Chemical and Pharmaceutical Bulletin, **31**: 2976-2985.
- [SIG99] L. Sigg, P. Berha and W. Stumm (1999). "Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement", 567.
- [SMI00] I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfendt and S. Raicevic (2000). "The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite". Separation and Purification Technology, **18**: 185-194.
- [SMI74] A. N. Smith, A. M. Posner and J. P. Quirk (1974). "Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite". Journal of Colloid and Interface Science, **48**: 442-449.
- [SPO89] G. Sposito (1989). "The chemistry of soils". New York - Oxford, Oxford University Press, 269.
- [STE90] C. I. Steefel and P. V. Cappelen (1990). "A new kinetic approach to modeling water-rock interaction: the role of nucleation, precursors, and Ostwald ripening". Geochimica et cosmochimica Acta, **54**: 2657-2677.
- [STU92] W. Stumm (1992). "Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems". New York, John Wiley & Sons, Inc., 428.
- [SUZ80] T. Suzuki, T. Hatsushika and Y. Hayakawa (1980). "Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers". Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions, **77**: 1059-1062.
- [SUZ82] T. Suzuki, T. Hatsushika and M. Miyake (1982). "Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers Part2". Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions, **78**: 3605-3611.
- [SUZ84] T. Suzuki, K. Ishigaki and M. Miyake (1984). "Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 3.-Exchange characteristics of lead ions ( $Pb^{2+}$ )". Journal of The Chemical Society, Faraday Transactions, **80**: 3157-3165.
- [TAK95] H. Takahashi, M. Yashima, M. Kakihana and M. Yoshimura (1995). "Synthesis of stoichiometric hydroxyapatite by a "gel" route from the aqueous solution of citric and phosphonoacetic acids". Eur. J. Solid State Inorg. Chem., **32**: 829-835.
- [TAK87] Y. Takeuchi, T. SUZUKI and H. Arai (1987). "A study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy-metal ions by hydroxyapatite". Journal of Chemical Engineering of Japan: 98-100.

- [TAK90] Y. Takeuchi and H. Arai (1990). "Removal of coexisting  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions from water by addition of hydroxyapatite powder". Journal of Chemical Engineering of Japan, **23**: 75-80.
- [TON00] M. Tonkovic, M. Sikiric and V. Babic-Ivancic (2000). "Controversy about  $\beta$ -tricalcium phosphate". Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects **170**: 107-112.
- [TOR96] M. Toriyama, A. Ravaglioli, A. Krajewski, G. Celotti and A. Piancastelli (1996). "Synthesis of hydroxyapatite-based powders by mechano-chemical method and their sintering". Journal of the European Ceramic Society, **16**: 429-436.
- [TOU96] N. Toulhoat, V. Potocek, C. Neskovic, M. Fedoroff, J. Jeanjean and U. Vincent (1996). "Perspectives for the study of the diffusion of radionuclides into minerals using the nuclear microprobe techniques". Radiochimica Acta, **74**: 257-262.
- [TRO72] J. C. Trombe (1972). "Contribution à l'étude de la décomposition et de la réactivité de certaines apatites hydroxylées, carbonatées ou fluorées alcalino-terreuses". Thèse de doctorat, Université de Toulouse.
- [TRO73] J. C. Trombe (1973). "Decomposition and reactivity of some hydroxylated and carbonated apatites". Annales de Chimie France, **8**: 251-269.
- [VAL98] E. Valsami-Jones, K. V. Ragnarsdottir, A. Putnis, D. Bosbach, A. J. Kemp and G. Gressey (1998). "The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7". Chemical Geology, **151**: 215-233.
- [VIE84] P. Vieillard and Y. Tardy (1984). "Thermochemical properties of phosphates". "Crystallochemical aspects of the phosphate minerals". J.O. Nriagu and P.B. Moore. Springer-Verlag; Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: 171-198.
- [WAT85] E. B. Watson, Y. M. Harrison and F. J. Ryerson (1985). "Diffusion of Sm, Sr, and Pb in fluoroapatite". Geochimica et cosmochimica Acta, **49**: 1813-1823.
- [WEB91] W. J. J. Weber, P. M. M. Ginley and L. E. Katz (1991). "Sorption phenomena in subsurface systems: concepts, models and effects on contaminant fate and transport." Water research, **25**: 499-528.
- [WEI54] J. H. Weikel, W. F. Neuman and I. Feldman (1954). "The surface chemistry of bone. VIII. On the mechanism of ionic exchange". Journal of the American Chemical Society, **76**: 5202-5207.
- [WEN97] W. Weng and J. L. Baptista (1997). "A new synthesis of hydroxyapatite". Journal of the European Ceramic Society, **17**: 1151-1156.
- [WRI95] A. O. Wright, M. D. Seltzer, J. B. Gruber and B. H. T. Chai (1995). "Site-selective spectroscopy and determination of energy levels in  $Eu^{3+}$ -doped strontium fluorophosphate". Journal of Applied Physics, **78**: 2456.

- [WU91] L. Wu, W. Forsling and P. W. Schindler (1991). "*Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution*". Journal of Colloid and Interface Science, **147**: 178-185.
- [XU94a] Y. Xu and F. W. Schwartz (1994). "*Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions*". Journal of Contaminant Hydrology, **15**: 187-206.
- [XU94b] Y. Xu, F. W. Schwartz and S. J. Traina (1994). "*Sorption of Zn<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on Hydroxyapatite surfaces*". Environmental Science and Technology, **28**: 1472-1480.
- [YAN98] J. Yang and B. Volesky (1998). "*Cadmium biosorption rate in protonated sargassum biomass*". Environmental Science and Technology, **33**: 751-757.
- [YOU75] R. A. Young (1975). "*Physico-chimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique*". Colloques International CNRS, Paris, 381.
- [YOU82] R. A. Young and D. W. Holcomb (1982). "*Variability of hydroxyapatite preparations*". Calcified Tissue International, **34**: 17-32.
- [ZAC91] J. M. Zachara, C. E. Cowan and C. T. Resch (1991). "*Sorption of divalent metals on calcite*". Geochimica et cosmochimica Acta, **55**: 1549-1562.
- [ZAW86] S. J. Zawacki, P. G. Koutsoukos, M. H. Salimi and G. H. Nancollas (1986). "*The growth of calcium phosphates*". *Geochemical Process at Mineral surfaces*, Washington, American Chemical Society, 650-662.