REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES
EN CHIMIE
OPTION : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT
Présentée par

BOUDIA Saliha

THEME

VALORISATION ET MODIFICATIONS DE MATERIAUX NATURELS POUR UNE DEPOLLUTION EFFICACE DE REJETS INDUSTRIELS

Soutenue publiquement le : 23 Janvier 2020

Devant le Jury composé de :

YEFSSAH	**Saïd**	**PROFESSEUR**	**UMMTO**	**PRESIDENT**
FERNANE	**Farida**	**PROFESSEURE**	**UMMTO**	**ENCADREURE**
FIALLO	**Marina**	**PROFESSEURE**	**U-Toulouse**	**Co-ENCADREURE**
BOURAS	**Omar**	**PROFESSEUR**	**USD-Blida**	**EXAMINATEUR**
BELHANECHE	**Naima**	**PROFESSEURE**	**ENP-El Harrach**	**EXAMINATRICE**
HADJZIANE	**Amel**	**PROFESSEURE**	**USD-Blida**	**EXAMINATRICE**

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein des laboratoires, « Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, SIMAD de l'Université Paul Sabatier TOULOUSE et ISTEP de l'université Pierre et Marie Curie Paris Sorbonne ». Elle a été financée par le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique algérien que je remercie vivement.

Je remercie en premier lieu madame ***FERNANE Farida***, Professeure à l'université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou, qui m'a encadré' tout au long de ma thèse. Je suis entièrement reconnaissante des compétences et des encouragements qu'elle m'a transmise pendant mon travail. Plus particulièrement, je la remercie pour sa patience durant toutes ces années, sa gentillesse, son aide précieuse et son écoute permanente.

J'exprime ma profonde gratitude à madame ***FIALLO Marina***, Professeure à l'université Paul Sabatier TOULOUSE, pour avoir codirigé avec beaucoup de dévouement ce travail. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes plus sincères reconnaissances pour la bienveillance qu'elle n'a cessé de manifester à mon égard, son écoute, ses précieux conseils, sa disponibilité et sa gentillesse.

J'exprime tout particulièrement mes sincères reconnaissances et remerciements à Monsieur ***ZUDDAS Pierpaolo***, professeur à l'université Pierre et Marie Curie Paris Sorbonne, pour son aide précieuse, pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les efforts qu'il a fournis durant ma présence dans son laboratoire ; qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur ***SHARROCK Patrick***, Professeur à l'université Paul Sabatier TOULOUSE, pour son aide et ses conseils judicieux.

Je remercie très sincèrement Mr ***YEFSAH Saïd***, Professeur à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi Ouzou de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance de ma thèse.

Je remercie vivement Mr ***BOURAS Omar***, Professeur à l'USD de Blida, pour avoir accepté de juger ce travail.

Que Mme ***BELHANECHE Naima***, Professeure à l'ENP-El Harrach, trouve ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'examiner le contenu de cette thèse.

J’adresse également mes plus sincères remerciements à Mme ***HADJZIANE Amel***, Professeure à l’USD de Blida, pour avoir accepté de juger ce travail.

J’adresse mes sincères remerciements à Mme ***LABOURDETTE Nathalie*** et Mr ***PERSON Alain*** ISTEP de l’université Pierre et Marie Curie Paris Sorbonne pour leurs enrichissantes discussions scientifiques et pour leurs aides précieuses. Je n'oublie pas non plus les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Un grand merci à l’ensemble des chercheurs doctorants du laboratoire LCAGC de l’UMMTO, SIMAD de l’Université Paul Sabatier de Toulouse et ISTEP l’université Pierre et Marie Curie Paris.

Un grand merci à ma famille (mes chers sœurs et frères) et à mes amis (es) qui m'ont soutenu durant les années de réalisation de ma thèse.

Je dédie ce travail à :

Mon très cher enfant

Mes très chers parents

Mon cher mari

Liste des Figures

Figure 1: Schémas de la structure de l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ pour le groupe d'espace $P6_3/m$ 11
Figure 2: Spectre d'absorption infra rouge caractéristique d'une hydroxyapatite stoechiométrique (Ca/P = 1.67) [SEB13] 12
Figure 3 : Evolution du pH de la solution : ( ) pendant la dissolution de l'hydroxyapatite et durant le piégeage de Pb^{2+} pour les concentrations initiales en plomb de ( ) 581 mg/L, (∇) 917 mg/L, (*) 1770 mg/L et (♦) 5693 mg/L [MAV02] 22
Figure 4: Principe général d'une Barrière Perméable Réactive «BPR» [ESN07] 26
Figure 5 : Micrographie d'un faciès de plâtre pris (E/P = 0,8) [MEI01] 34
Figure 6 : Comportement mécanique du plâtre en présence d'eau [COQ92] 34
Figure 7: Diffractogrammes de l'hydroxyapatite synthétique (HAPs) et de l'hydroxyapatite naturelle (HAPn) 38
Figure 8: Spectre ATR-FTIR de l'hydroxyapatite synthétique (HAPs) 39
Figure 9: Spectre ATR-FTIR de l'hydroxyapatite naturelle (HAPn) 40
Figure 10: Images MEB de l'HAPs (A) et de l'HAPn (B) 40
Figure 11: Cinétique de sorption du cuivre sur l'HAPs et l'HAPn. Conditions opératoires : (20°C, 10g HAP/L, pH 4) 42
Figure 12: Tracé de la forme linéaire des modèles premier et second ordre pour les cas de la sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPn et HAPs 44
Figure 13: Evolution de la quantité d'ions Cu^{2+} adsorbée par l'hydroxyapatite synthétique en fonction du temps (1000ppm, 10g HAPs/L, pH 4) 45
Figure 14: Evolution de l'enthalpie libre ΔG en fonction de la température pour le cas de la sorption des ions Cu^{2+} sur l'HAPs 46
Figure 15: Isotherme de sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPs et HAPn 48
Figure 16:Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir 49
Figure 17:Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Freundlich 49
Figure 18: Evolution de la quantité d'ions Cu^{2+} retenue sur les poudres HAPn et HAPs en fonction de celle d'ions Ca^{2+} libérée en solution (T= 20°C ; pH4 ; rapport HAP/solution = 10g/L ; Temps de contact 03heures) 52
Figure 19: Images MEB des poudres HAPs (A) et HAPn (B) après 03 heures de contact avec une solution aqueuse d'ions Cu^{2+} à 100ppm 52
Figure 20: Evolution de la concentration du calcium et du phosphate total en solution en fonction du temps et à différentes températures 57
Figure 21: Evolution du pH en fonction du temps et à différentes températures 58
Figure 22: Evolution du rapport Ca/P en solution en fonction du temps et pour différentes température 59
Figure 23: Images MEB de l'hydroxyapatite avant (A) et après dissolution (B) durant 7 jours à 25°C 60
Figure 24: Diffractogrammes de l'HAP avant et après dissolution durant 7 jours à 25°, 50° et 70 ° C 60
Figure 25: Spectres ATR-FTIR de l'HAP avant et après dissolution durant 7 jours à 25°, 50° et 70°C 62
Figure 26: Evolution des proportions relatives des différentes espèces de phosphates en fonction de la température (après 7 jours de dissolution) 66

Figure 27: Evolution des proportions relatives des différentes espèces de calcium en fonction de la température (après 7 jours de dissolution)..... 66
Figure 28: Cinétique de sorption des ions Pb^{2+} par l'HAP (Concentrations initiales 10^{-2} M et 10^{-3}M) 71
Figure 29: Cinétique de sorption des ions Ce^{3+} par l'HAP (Concentrations initiales 10^{-2} M et 10^{-3}M)72
Figure 30: Evolution de la concentration en Calcium en solution au cours de l'étude cinétique avec l'HAP (Concentrations initiales en Pb^{2+} de 10^{-2} M et 10^{-3}M) 72
Figure 31: Evolution de la concentration en Calcium en solution au cours de l'étude cinétique avec l'HAP (Concentrations initiales en Ce^{3+} de 10^{-2} M et 10^{-3}M) 73
Figure 32: Evolution de la concentration en phosphate total en solution au cours de l'étude cinétique avec l'HAP (Concentrations initiales en Pb^{2+} de10^{-2} M et 10^{-3}M) 74
Figure 33: Evolution de la concentration en phosphate total en solution au cours de l'étude cinétique avec l'HAP (Concentrations initiales en Ce^{3+} de 10^{-2} M et 10^{-3}M) 74
Figure 34 : Evolution du rapport nombre de moles de calcium relargué et du nombre de moles de plomb disparu 75
Figure 35 : Evolution du rapport nombre de moles de calcium relargué et du nombre de moles de plomb disparu 76
Figure 36 : Evolution du pH en fonction du temps pour le cérium 76
Figure 37: Evolution du pH en fonction du temps pour le plomb 77
Figure 38: Diffractogrammes des poudres d'HAP mis en contact avec le Plomb (10^{-2} M et 10^{-3}M)... 78
Figure 39: Images MEB de l'HAP mis en contact avec le plomb à 10^{-2} mole/L 79
Figure 40: Spectre EDS de l'HAP mis en contact avec le plomb à 10^{-2} mole/L 79
Figure 41: Cartographie du calcium, phosphore, oxygène et plomb réalisée par EDS sur l'échantillon HAP-Pb à 10^{-2} mole/L 80
Figure 42: Diffractogrammes des poudres d'HAP mis en contact avec le Cérium (10^{-2} M et 10^{-3}M).. 81
Figure 43: Image MEB de l'HAP mis en contact avec le cérium à 10^{-2} mole/L 82
Figure 44: Spectre EDS de l'HAP mis en contact avec le cérium à 10^{-2} mole/L 82
Figure 45: Cartographie du calcium, phosphore, oxygène et cérium réalisée par EDS sur l'échantillon HAP-Ce à 10^{-2} mole/L 83
Figure 46: Diffractogrammes des poudres d'HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) non calcinées 98
Figure 47: Diffractogrammes des poudres d'HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) calcinées à 600°C 98
Figure 48: Diffractogrammes de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées 100
Figure 49: Diffractogrammes de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) calcinées à 600°C 100
Figure 50: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) non calcinées 102
Figure 51: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) Calcinées à 600°C 102
Figure 52: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées 103
Figure 53: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) calcinées à 600°C 104
Figure 54: Images MEB de l'HAP-IWI-10% Pb cal 104
Figure 55: Spectre EDS de l'HAP-IWI- 10% Pb Cal 105

Figure 56: Images MEB de l'HAP-IWI- 10% Ce cal 105
Figure 57: Spectre EDS de l'HAP-IWI-10% Ce cal 106
Figure 58: Courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) de l'HAP initiale et de l'échantillon 10%Pb IWI nc 107
Figure 59: Dérivée de la courbe d'analyse thermogravimétrique (DTG) et dérivée de la courbe thermique différentielle (DTD) de l'échantillon HAP 10%Pb IWI nc 107
Figure 60: Dérivées des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées 109
Figure 61: Courbes thermiques différentielles (TD) des échantillons de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées 109
Figure 62 : Pourcentage d'élimination du cérium et du plomb de la solution en fonction de la concentration initiale du métal 111
Figure 63: Evolution de la concentration du calcium en solution en fonction de la concentration initiale du métal 111
Figure 64: Evolution de la concentration du phosphate total en solution en fonction de la concentration initiale du métal 112
Figure 65: Indice de Saturation (SI) pour les phases de plomb pertinentes 113
Figure 66: Indice de Saturation (SI) pour les phases de cérium pertinentes 113
Figure 67: Diffractogrammes de l'HAP initiale et des poudres d' HAP dopées au Plomb par échange ionique (EI) non calcinées 114
Figure 68: Diffractogrammes de l'HAP initiale et des poudres d'HAP dopées au Plomb par échange ionique (EI) calcinées à 600°C 115
Figure 69 : Diffractogrammes de l'HAP initiale et des poudres d'HAP dopées au Cérium par échange ionique (EI) non calcinées 118
Figure 70 : Diffractogrammes de l'HAP initiale et des poudres d'HAP dopées au Cérium par échange ionique (EI) calcinées à 600°C 118
Figure 71: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Plomb par échange ionique (EI) non calcinées 119
Figure 72: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Plomb par échange ionique (EI) calcinée à 600°C 119
Figure 73: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Cérium par échange ionique (EI) non calcinées 120
Figure 74: Détails des spectres infrarouges de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Cérium par échange ionique (EI) non calcinées centrées sur le domaine ν_S OH 121
Figure 75: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Cérium par échange ionique (EI) calcinée à 600°C 121
Figure 76: Images MEB de l'HAP-EI- 10% Pb cal 122
Figure 77: Images MEB de l'HAP-EI- 10% Ce Cal 123
Figure 78: Courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) et courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de l'HAP 15%Pb EI nc 123
Figure 79: Courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) de l'HAP initiale et de l'HAP 15% Ce EI nc 124
Figure 80: Diffractogramme de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté 128
Figure 81: Spectre ATR-FTIR de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté 129
Figure 82: Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG-ATD) de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté 130

Figure 83: Diffractogramme de la poudre de coquille d'œufs 131
Figure 84: Spectre ATR-FTIR de la poudre des coquilles d'œufs 132
Figure 85: Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG-DSC) de la poudre des coquilles d'œufs . 133
Figure 86: Distribution granulométrique en volume de la poudre de coquille d'œufs..... 134
Figure 87: Dispositif d'essai en compression..... 137
Figure 88: Variation de la porosité ouverte et de la densité apparente en fonction du..... 139
Figure 89: Variation de la résistance à la rupture en compression en fonction du rapport E/P..... 139
Figure 90: Variation de la porosité ouverte et de la densité apparente en fonction de la quantité de carbonate 141
Figure 91: Variation de la résistance à la rupture en compression en fonction de la quantité de carbonate 142
Figure 92: Variation de la porosité ouverte et de la densité apparente en fonction du volume de l'acide 143
Figure 93: Variation de la résistance à la rupture en compression en fonction du volume de l'acide 143
Figure 94: Images MEB de la partie supérieure des éprouvettes de plâtre poreux en fonction de la quantité d'acide (échelle 1mm et grandissement x25) 144
Figure 95: Images MEB de la partie supérieure des éprouvettes du plâtre poreux en fonction de la quantité de carbonate (1ml d'acide ; A=0.2g, B=0.4g, C=0.6g, D= 0.8g) 145
Figure 96: Variation de la porosité ouverte et de la densité apparente en fonction de la quantité de FVZ 147
Figure 97: Variation de la résistance à la rupture en compression en fonction de la quantité de FVZ 147
Figure 98: Image de l'extrémité basse de la colonne de plâtre contenant du fer zéro..... 149
Figure 99: Pourcentage d'élimination de la 4-NA en fonction du volume de la solution percolé (1g de FVZ)..... 150
Figure 100: Spectres d'absorption UV de la 4-nitroaniline initiale et des échantillons traités (Concentration initiale: 100 mg / L ; 1g FVZ) 151
Figure 101: Concentration résiduelle de la 4-NA en fonction du volume de la solution percolée (Concentration initiale : 30mg/L)..... 155
Figure 102: Concentration résiduelle de la 4-NA en fonction du volume de la solution percolée (Concentration initiale : 100mg/L)..... 155
Figure 103: Variation du débit en fonction du volume de la solution percolée (Concentration initiale : 30mg/L)..... 156

Liste des Tableaux

Tableau 1: Nomenclature des principaux phosphates de calcium [SEB13] 6
Tableau 2 : Positions et intensités des bandes infrarouges de l'hydroxyapatite [SEB13] 12
Tableau 3: Données de la littérature relatives au produit de solubilité de l'hydroxyapatite à différentes températures 13
Tableau 4 : Références sélectionnées sur l'immobilisation du plomb 20
Tableau 5: Composition chimique de l'HAPn et de l'HAPs 38
Tableau 6: Valeurs des paramètres cinétiques des modèles premier et second ordre évaluées pour le cas de la sorption des solutions 500 et 1000ppm en Cu2+ sur HAPn et HAPs 43
Tableau 7: Paramètres thermodynamiques du processus de sorption des ions Cu2+ sur l'hydroxyapatite synthétique HAPs 47
Tableau 8: Valeurs des paramètres de Langmuir, de Freundlich et du facteur R_L 50
Tableau 9: Comparaison des capacités d'adsorption du cuivre par différent adsorbants 51
Tableau 10: Modes de vibration de l'hydroxyapatite initiale et de l'HAP après sa dissolution durant 7 jours à 25°C 62
Tableau 11: Données analytiques et produit de solubilité de l'hydroxyapatite 64
Tableau 12: Indice de saturation (SI) des phases secondaires potentielles (après 7 jours de dissolution) 67
Tableau 13: Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de sorption du Plomb par l'hydroxyapatite vis-à-vis des phases secondaires potentielles 85
Tableau 14: Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de sorption du Plomb par l'hydroxyapatite vis-à-vis des phases secondaires potentielles (T=25°C, C=10-3 mole/L) 86
Tableau 15: Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de sorption du Cérium par l'hydroxyapatite vis-à-vis des phases secondaires potentielles (T=25°C, C=10-2 mole/L) 87
Tableau 16: Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de sorption du Cérium par l'hydroxyapatite vis-à-vis des phases secondaires potentielles (T=25°C, C=10-3 mole/L) 87
Tableau 17: Données analytiques et détermination de la solubilité de Pb-HAP et Ce-HAP 88
Tableau 18: Principales raies de diffraction de l'hydroxyapatite (JCPDS-ICDD 9-432) 99
Tableau 19: Taux de cristallinité XC (%) de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) non calcinées et calcinées 99
Tableau 20: Taux de cristallinité XC (%) de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées et calcinées 101
Tableau 21: Paramètres de la maille, Volume de la maille V (Å3), Taille des cristallites D (nm) et taux de cristallinité XC (%) de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Cérium par échange ionique (EI) non calcinées 117
Tableau 22: Paramètres de la maille, Volume de la maille V (Å3), Taille des cristallites D (nm) et taux de cristallinité XC (%) de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Cérium par échange ionique (EI) calcinées 117

Table des matières

Liste des Figures 5
Liste des Tableaux 9
Introduction générale 1
Chapitre 1- Synthèse bibliographique 5
I. Les phosphates de calcium 6
I.1. Présentation des phosphates de calcium 6
I.2. Les phosphates de calcium apatitiques 7
I.2.1. Substitutions dans la structure apatitique 7
I.2.2. Domaines d'applications des apatites 8
I.3. Propriété des hydroxyapatites 10
I.3.1. Structure cristallographique 10
I.3.2. Spectroscopie infrarouge 11
I.3.3. Solubilité 13
I.3.4. Comportement thermique 16
I.4. Méthodes de synthèses d'hydroxyapatite 16
I.4.1. Synthèse humide 17
I.4.2. Synthèses par voie sèche 18
I.5. Interaction entre l'hydroxyapatite et des cations métalliques 18
I.5.1. Cas du Plomb 19
I.5.3. Cas du Cérium 23
Conclusion 24
II. Les Barrières Perméables Réactives ″BPR″ 25
II.1. Définition d'une BPR 25
II.2. Les différentes configurations de BPR 26
II.2.1. Les barrières continues 26
II.2.2. Les barrières type « funnel and gate » 27
II.2.3. Les barrières à cartouches interchangeables 27
II.3. Choix du réactif 28
II.4. Mécanismes de traitement des BPR 29
II.4.1. Dégradation biologique 29
II.4.2. La transformation chimique 29
II.4.3. L'adsorption ou l'échange ionique 30

II.5. Les Barrières Perméables Réactives dans le monde 31
Conclusion 32
III. Les sulfates de calcium 32
III.1. Hydratation et prise du plâtre 32
III.2. Microstructure du matériau 33
III.3. Comportement mécanique du plâtre 34
Conclusion 35
Chapitre 2 - Rétention en milieu aqueux des ions Cu^{2+} sur des HAP naturelle et synthétique 36
I. Présentation des hydroxyapatites utilisées 37
II. Caractérisation des poudres hydroxyapatitiques utilisées 38
II.1. Analyse par diffraction des rayons X 38
II.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR) 39
II.3. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB) 40
III. Expériences de sorption des ions Cu^{2+} par les poudres HAPn et HAPs 41
IV. Étude cinétique 41
IV.1. Cinétique de sorption 41
IV.2. Modélisation de la cinétique de sorption 42
IV.3. Effet de la température sur le processus de sorption 44
IV.4. Etude thermodynamique du processus de sorption 45
V. Isothermes de sorption 47
VI. Mécanisme de sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPn et HAPs 51
Conclusion 53
Chapitre 3 - Dissolution de l'Hydroxyapatite synthétique 54
I. Techniques expérimentales 55
I.1. L'hydroxyapatite synthétique 55
I.2. Cinétique de dissolution 56
II. Evolution de la composition de la solution 56
III. Caractérisation de la surface de l'hydroxyapatite 59
IV. Produit de solubilité de l'hydroxyapatite 63
V. Relation entre la composition de la solution et la modification de surface 65
Chapitre 4 - Étude expérimentale des interactions physico-chimiques HAP/Pb^{2+}; HAP/Ce^{3+} 69
I. Techniques expérimentales 70
II. Étude cinétique 71
II.1. Cinétique de sorption du plomb et du cérium 71

II.2. Evolution du pH au cours du temps 76
III. Evolution de la structure de la poudre 78
III.1. Cas du Plomb 78
III.2. Cas du Cérium 81
IV. État de saturation 84
IV.2. Cas du Cérium 86
V. Produit de solubilité K_s de Pb-HAP et de Ce-HAP 87
VI. Discussion 89
VI.1. Cas du Plomb 89
VI.2. Cas du Cérium 90
Conclusion 92
Chapitre 5 - Caracterisation des Hydroxyapatites synthétiques dopées au Plomb et au Cérium 93
I. Procédés de synthèses des hydroxyapatites dopées 94
I.1. Imprégnation à sec (IWI) 94
a. Présentation du procédé « imprégnation à sec (IWI) » 94
b. Protocole et paramètres de synthèse 95
I.2. Échange d'ions 95
a. Présentation du procédé « échange d'ions (EI)» 95
b. Protocole et paramètres de synthèse 96
II. Imprégnation à sec (IWI) 96
II.1. Analyse par diffraction des rayons X 96
II.2. Analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge (ATR-FTIR) 101
II.3. Evolution morphologique des échantillons 104
II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC) 106
IV. Echange ionique 110
III.1. Evaluation de la composition de la solution 110
III.2. Etude du solide 114
III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X 114
III.2.2. Analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge (ATR-FTIR) 119
III.2.3. Evolution morphologique des échantillons 122
III.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC) 123
Conclusion 125
Chapitre 6 - Dégradation de la 4-nitroaniline par les blocs de plâtre poreux en présence du fer à valence zéro (FVZ) 126

I. Caractérisation des matières premières 128
I.1. Caractérisation du sulfate de calcium hémi-hydraté 128
I.1.1. Analyse par diffraction des rayons X 128
I.1.2. Analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge (ATR-FTIR) 129
I.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC) 129
I.2. Caractérisation de la poudre de coquilles d'œufs 131
I.2.1. Analyse par diffraction des rayons X 131
I.2.2. Analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge (ATR-FTIR) 131
I.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC) 132
I.2.4. Analyse granulométrique de la poudre de coquille d'œufs 133
II. Préparation des éprouvettes de plâtre et évaluation de leurs propriétés physiques 134
II.1. Densité apparente 135
II.2. Porosité ouverte 136
II.3. Résistance à la rupture en compression 136
III. Caractérisation physiques des éprouvettes 138
III.1. Le plâtre dense 138
III.1.1. Elaboration du plâtre dense 138
III.1.2. Propriétés physiques du plâtre dense 138
III.2. Plâtre poreux 140
III.2.1. Elaboration du plâtre poreux 140
III.2.2. Propriétés physiques du plâtre poreux 140
III.2.3. Microscopie électronique à balayage 144
III.3. Plâtre poreux contenant du fer à valence zéro (FVZ) 145
III.3.1. Elaboration du plâtre poreux contenant du fer à valence zéro (FVZ) 145
III.3.2. Propriétés physiques du plâtre poreux contenant du fer à valence zéro 146
IV. Dégradation de la 4-nitroaniline au travers les blocs de plâtre 148
IV.1. Protocole expérimental 148
IV.2. Evolution du rendement d'élimination de la 4-nitroaniline 149
IV.3. Evolution des Spectres UV-visible 150
IV.4. Mécanisme de réduction de la 4-nitroaniline 152
Etape 1 : Génération d'ions H^+ 152
Etape 2 : Réaction entre la 4-NA et les ions H^+ à la Surface de Fe 152
Etape 3 : Oxydation de Fe^0 153
IV.5. Effet de la quantité de FVZ sur la dégradation de la 4-nitroaniline 154

IV.6. Evolution du débit de la solution de percolation 156
Conclusion 157
Conclusion générale et perspectives 158
Références Bibliographiques 162
Annexes 180
Annexe I : Modèles de cinétiques chimiques 181
Annexe II : Isothermes d'adsorption 182
Annexe III : Transformées linéaires des équations d'adsorption de Langmuir et de Freundlich 184
Annexe IV : Méthodes d'analyses et de caractérisations 186

Introduction générale

La contamination des ressources naturelles telles que les eaux souterraines est un problème majeur pour l'environnement, car la préservation et la gestion des ressources en eau sont une préoccupation importante dans un monde qui souffre de pénurie d'eau potable. Les eaux souterraines représentent 95% des 3% de la quantité approximative d'eau douce que renferme le globe terrestre. Ainsi, elles sont une source d'eau de consommation pour une bonne partie de la population mondiale.

Par ailleurs, nous constatons que les cas de contamination des eaux souterraines augmentent, en raison des produits chimiques toxiques utilisés dans l'industrie et de l'épandage d'engrais et de pesticides dans l'agriculture.

Dans les politiques de protection de l'environnement, la décontamination et le traitement des sols et des eaux souterraines contaminés ainsi que la stabilisation des déchets toxiques sont des procédures essentielles. Par exemple, les métaux lourds peuvent être piégés et stabilisés en vue de leur stockage et les composés radioactifs peuvent être anéantis par un traitement chimique adapté. Cette étape permettrait de réduire leur biodisponibilité et par conséquent leur toxicité. En revanche, il est plus compliqué de piéger des molécules organiques toxiques et dans ce cas l'utilisation in situ de barrières perméables réactives (BRP) contenant du fer à valence zéro (FVZ) peut être utilisé dans la remédiation des sols et des nappes polluées, par conversion chimique de ces espèces en d'autres moins toxiques **[BRO05; IRT11]**.

Les matrices de phosphates de calcium et plus particulièrement les hydroxyapatites sont utilisées pour piéger les métaux lourds contenus dans les effluents liquides. En effet, la stabilité chimique et thermique de ces matrices en environnement géologique étant connue, il a été envisagé d'utiliser ces matrices pour stabiliser les métaux lourds contenus dans les déchets solides et les effluents liquides ou comme matrices de conditionnement des déchets radioactifs, ou encore comme additifs des barrières ouvragées assurant le confinement de ces déchets **[OKA92** ; **SER96]**.

Ce travail de recherche est divisé en deux principaux volets : le premier volet consiste en l'utilisation d'hydroxyapatites pour la fixation des ions Cu^{2+} ; Pb^{2+} et Ce^{3+} en solutions aqueuses. Ainsi, l'utilisation de l'hydroxyapatite comme matériau de décontamination dépend de sa capacité de fixation et du mode de piégeage . Aussi, il est primordial de définir le mécanisme de fixation.

Ce manuscrit décrit le comportement des ions Cu^{2+} vis-à-vis d'une hydroxyapatite naturelle et d'une autre synthétique en milieu aqueux. Ainsi que le comportement des ions Pb^{2+} et Ce^{3+} lors de leur stabilisation par une hydroxyapatite synthétique selon différentes

méthodes. Le choix de ces éléments a été motivé par le fait que le cuivre est à la fois un élément essentiel au métabolisme humain et une substance toxique à des concentrations élevées. Le plomb est un élément que l'on retrouve fréquemment et en concentration non négligeable dans les déchets et le cérium est le lanthanide le plus abondant sur la planète avec une concentration dans la croute terrestre d'environ 66.5 mg/kg et dans l'océan d'environ $8.6x10^{-12}$ M **[HUR10]**.

Le second volet du travail consiste en l'utilisation du plâtre poreux dopé par le fer à valence zéro comme barrière perméable réactive dont le rôle est de dégrader les molécules organiques. Notre choix s'est porté sur du plâtre, car c'est un matériau peu couteux et abondant dans la nature. De plus, le plâtre utilisé se présente sous forme d'un matériau poreux à texture désordonnée. Les points forts du plâtre pris, sont essentiellement sa faible densité apparente et sa grande porosité (~50%). Cette porosité peut être modifiée, et ceci dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau final. Le plâtre est chimiquement inerte ce qui permet d'y intégrer des matériaux réactifs en fonction des processus de traitement: adsorption (adsorption des hydrocarbures aromatiques polycycliques ou BTEX par des charbons actifs et adsorption des métaux lourds par des minéraux phosphatés) et dégradation chimique (dégradation des solvants halogénés au contact du FVZ). Notre travail expérimental a consisté à préparer des blocs de plâtres poreux et intégrer du FVZ pour la dégradation des nitrates. Nous avons utilisé la 4-nitroaniline comme modèle de molécule organique récalcitrante.

Cette thèse est composé de six chapitres :

Le premier chapitre, scindé en trois parties, présente une revue bibliographique sur les hydroxyapatites ainsi que des notions de base sur les Barrières Perméables Réactives (BPR) et les sulfates de calcium. La première partie de ce chapitre a été consacrée aux hydroxyapatites. Un rappel général sur l'utilisation et les principales propriétés des hydroxyapatites naturelles et synthétiques a été présenté. Parmi ces caractéristiques, la solubilité et la rétention des métaux lourds ont été spécifiquement étudiées. Dans la deuxième partie de ce chapitre, les Barrières Perméables Réactives ″ BPR″, les techniques de dépollution et de protection des nappes phréatiques, ont été traitées. Les principaux critères conduisant à la sélection de matériaux réactifs ainsi que les différents mécanismes de rétention des polluants ont été présentés. La troisième partie de ce chapitre est consacrée aux sulfates de calcium, en particulier le plâtre ($CaSO_4\ 2H_2O$), sa microstructure et ses propriétés mécaniques ont été abordées.

L'hydroxyapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$, est considérée comme l'un des phosphates de calcium les moins solubles que l'on trouve dans la nature. Une connaissance détaillée des mécanismes régissant la stabilité physico-chimique de ce minéral est essentielle pour prévoir son utilisation dans la dépollution des eaux. Dans cette optique, le second chapitre a été consacré à l'étude de la rétention des ions Cu^{2+} sur une hydroxyapatite naturelle et une autre synthétique. Quant au troisième chapitre, l'étude de la dissolution d'une hydroxyapatite synthétique dans l'eau a été effectuée. L'évolution de la composition de la solution et les caractérisations spectroscopiques ainsi que leurs interprétations y sont décrites.

Le quatrième chapitre concerne les résultats expérimentaux de l'étude des interactions physico-chimiques d'une hydroxyapatite synthétique avec le plomb et le cérium en milieu aqueux. Ce chapitre comporte trois parties :

- La première partie détaille le comportement cinétique de tous les ions échangés au cours de la réaction.
- La deuxième partie est consacrée à la caractérisation physico-chimique des hydroxyapatites issues des expériences de fixation.
- Enfin, la troisième partie fournit un bilan de l'ensemble des résultats, et propose une analyse de ceux-ci.

Le cinquième chapitre traite l'étude du dopage d'une hydroxyapatite synthétique par le plomb et par le cérium, en milieu aqueux. La première partie de ce chapitre présente les analyses structurales, spectrométriques, morphologiques et thermiques réalisées sur les poudres, calcinées et non calcinées, dopées par imprégnation à sec (IWI). La deuxième partie rassemble les résultats d'analyses chimiques des suspensions ainsi que la caractérisation des poudres, calcinées et non calcinées, dopées par échange ionique (EI).

Le sixième et dernier chapitre concerne l'étude de la dégradation de la 4-nitroaniline par les blocs de plâtre poreux dopés au fer à valence zéro (FVZ). Ce chapitre est scindé en deux parties. La première partie porte sur la caractérisation des matières premières, à savoir le sulfate de calcium hémi-hydraté et la poudre de coquille d'œufs utilisés pour préparer les blocs de plâtre. Les techniques de préparation et les résultats de caractérisation physiques de ces blocs sont aussi détaillés. Dans la deuxième partie, les résultats de dégradation de la 4-nitroaniline sont présentés et discutés.

Enfin, ce manuscrit se clôt par une conclusion générale résumant les résultats essentiels de cette étude et ouvrant plusieurs perspectives pour le développement et l'application des matériaux naturels et/ou synthétiques dans le domaine de l'environnement.

Chapitre 1- Synthèse bibliographique

I. Les phosphates de calcium

I.1. Présentation des phosphates de calcium

Les phosphates de calcium forment une grande famille de composés chimiques. Ils peuvent apparaître sous forme d'hydrates, d'hydroxydes ou d'anhydres. Les principaux d'entre eux, référencés par leur rapport atomique Ca/P ainsi que leurs abréviations usuelles, sont listés dans le **Tableau 1[SEB13]**.

Tableau 1: Nomenclature des principaux phosphates de calcium **[SEB13]**

Nom	**Formule chimique**	**Abréviation**	**Rapport Ca/P**
Phosphate tétracalcique	$Ca_4(PO_4)_2O$	TTCP	2,00
Hydroxyapatite	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	HAP	1,67
Phosphate tricalcique anhydre α	α $Ca_3(PO_4)_2$	α-TCP	1,50
Phosphate tricalcique anhydre β	β $Ca_3(PO_4)_2$	β-TCP	1,50
Phosphate tricalcique apatitique	$Ca_9(HPO_4)$ $(PO_4)_5(OH)$	ACP	1,50
Phosphate tricalcique amorphe	Ca_9 $(PO_4)_6$, nH_2O	ACP	1,50
Phosphate octocalcique	$Ca_8H_2(PO_4)_6$, $5H_2O$	OCP	1,33
Phosphate dicalcique dihydraté	$CaH(PO_4)$, $2H_2O$	DCPD	1,00
Phosphate dicalcique anhydre	$CaH(PO_4)$	DCPA	1,00
Pyrophosphate de calcium	$Ca_2P_2O_7$	PPC	1,00
Phosphate monocalcique hydraté	$Ca(H_2PO_4)_2$, H_2O	MCPM	0,5
Phosphate monocalcique anhydre	$Ca(H_2PO_4)_2$	MCPA	0,5

Comme nous pouvons le constater, pour un même rapport Ca/P il peut exister différentes formules et structures chimiques pour les Orthophosphates de calcium. D'après plusieurs études sur le système ternaire type $Ca(OH)_2$-H_3PO_4-H_2O **[BRO92 ; RIB73]**, la formation de phosphates de calcium de structure apatitique est favorable pour le domaine du rapport Ca/P situé entre 1.33 et 2. Lorsque ce rapport est inférieur à 1,67, les apatites sont dites déficientes en calcium et lorsque ce rapport est supérieur à 1,67, elles sont dites excédentaires **[BRO92]**.

Seul un rapport Ca/P égal à 1,67 permet l'obtention d'une apatite dite stœchiométrique. Les structures apatitiques peuvent donc exister sous des formes non stœchiométriques, de cristallinités différentes ou même amorphes **[ELL94]**.

I.2. Les phosphates de calcium apatitiques

Le terme apatite désigne une famille de composés de formule chimique $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ où Me est un cation divalent (Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+}…), XO_4 un oxyanion (PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, SiO_4^{4-} …) et Y un anion monovalent (F^-, Cl^-, OH^-…). L'apatite de référence est la fluorapatite de formule $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ dans laquelle le fluor peut être remplacé par l'ion chlorure ou l'ion hydroxyle pour donner respectivement la chloroapatite et l'hydroxyapatite **[CHA05]**.

Les minéraux apatitiques se forment facilement dans la nature et sont stables dans un large éventail d'environnements géologiques et ce pour de très longues périodes. Les apatites les plus souvent rencontrées dans les milieux naturels sont phosphocalciques car les phosphates de calcium évoluent spontanément vers leur forme la plus stable, l'apatite **[SER96]**.

Les apatites des roches ignées et métamorphiques c'est-à-dire ayant subit des transformations à haute température et pression (de l'ordre de 600°C et120 MPa) sont bien cristallisées. Dans cet environnement, nous observons essentiellement des apatites de composition proche de celle de la fluorapatite et une très faible proportion d'hydroxyapatite **[LAC83]**. En revanche les apatites des milieux sédimentaires sont microcristallines et significativement substituées en carbonates. Elles sont formées de phosphates provenant des apatites authigènes ou de nature biogène c'est-à-dire issues de la dégradation de la matière organique (os, arrêtes…) **[LAC83]**.

I.2.1. Substitutions dans la structure apatitique

Les apatites admettent dans leur réseau un grand nombre d'éléments (environ le tiers du tableau périodique), parfois à des teneurs très élevées, ce qui leur vaut d'être qualifiés de ″minéraux poubelles ″**[NRI84]**.

Ainsi, les cations 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]**, ou par des cations monovalents (Na^+, K^+, Li^+…), trivalents (La^{3+}, Eu^{3+}, Ga^{3+}, Al^{3+}…) ou des lacunes (□).

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]** où tétravalent (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 (□) **[YOU66]**.

Les substitutions dans l'hydroxyapatite peuvent provoquer des changements dans les caractéristiques, telles que les paramètres de maille, la cristallinité, la symétrie du cristal, la stabilité thermique, la morphologie, la solubilité, modifiant ainsi leurs propriétés physiques, chimiques, mécaniques et biologiques **[GIB99**; **SER98]**.

En fonction de leur nature, les ions de substitution se répartissent sur les trois sites qu'offre la structure apatitique. Deux cas limites de substitutions ioniques sont possibles.

Dans un premier cas, un ion peut être substitué par un autre de même charge mais de taille différente, entraînant ainsi une distorsion du réseau et une variation des paramètres cristallins **[ELL94]**.

Dans l'autre cas, l'ion peut être échangé par un ion de charge différente selon un mécanisme de décompensation des charges qui peut être réalisé soit par une substitution couplée soit par la création de défauts ponctuels (des lacunes notées□) en sites M^{2+} et en site Z^{-} pour compenser les charges, conserver l'électro neutralité et pour des raisons d'encombrement stérique **[MON81]**.

I.2.2. Domaines d'applications des apatites

De nombreux auteurs s'accordent sur le fait que la nature des apatites, en particulier leur origine et leur mode de formation (précipité, naturelle, synthétique) confèrent des propriétés radicalement différentes au matériau **[CHA05]**.

Les apatites constituent la phase minérale majeure des tissus durs des vertébrés. En utilisant la diffraction des rayons X, De Jong **[JON26]** a montré en 1926 l'analogie dans la structure cristallographique du minéral osseux avec les apatites. Les similarités existantes dans la composition chimique des tissus durs des os et des dents et celle des apatites leurs procurent des propriétés de biocompatibilité et de bioactivité.

Ainsi, de nombreux travaux ont étudié les apatites issus des tissus durs des vertébrés animaliers pour d'éventuelles applications biologiques et cliniques **[GUN08a; GUN08b; SAM05; VAL04]**.

D'un autre côté, plusieurs études ont montré la faisabilité de synthèse d'apatites proche de la composition réelle retrouvée dans les constituants osseux, permettant ainsi d'obtenir des produits biocompatibles et bioactifs **[GIB01; JAR81; MER98]**. Ceux-ci peuvent alors être utilisés comme **[BAI03]**:

- Revêtement des prothèses en titane, chrome ou cobalt (genoux ou hanches) ;
- Comblement osseux ;

- Revêtement d'implants dentaires ;
- Implants oculaires ;
- Complément nutritionnel pour le traitement de l'ostéoporose.

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]**. Nous recensons d'autres applications potentielles des apatites pour une utilisation en chromatographie (garnissage de colonne), pour la séparation et la purification de molécules organiques **[MAR74]**, la conception de lampes fluorescentes **[JAG97]**.

Enfin, une application qui nous intéresse plus spécifiquement, est son utilisation dans le domaine de l'environnement. Ainsi, plusieurs recherches se sont intéressées à la rétention des polluants et plus spécifiquement les métaux lourds par les apatites **[SEB13]**.

L'apatite est utilisée tel quelle ou comme agent réactif dans les barrières perméables réactives (BPR) pour dépolluer les eaux contenant des quantités plus ou moins importantes de métaux lourds. Et notamment le plomb que l'on retrouve en forte quantité à cause de sa large utilisation lors des siècles précédents (par exemple : toutes les conduites d'eau étaient en plomb) et l'arsenic que l'on peut retrouver dans les eaux des nappes phréatiques **[WEN02]**.

L'utilisation des apatites est souvent plus efficace que les méthodes traditionnelles de traitement des eaux contenant des métaux lourds (précipitation coagulatrice, adsorption sur des résines, échange d'ions ou osmose inverse) mais le principal avantage de cette méthode est qu'elle est peu coûteuse **[ADM99]**.

Les apatites sont aussi utilisées pour le traitement des solides chargés en métaux lourds tels que les sols pollués d'anciens sites industriels ou les cendres volantes d'incinérateur d'ordures ménagères ou industrielles **[MA95 ; NZI99]**.

Ainsi, un procédé industriel (NOVOSOL®) de la société SOLVAY a été développé pour la stabilisation de sédiments de dragage à partir d'acide phosphorique via la formation de phosphate métallique insoluble **[KRI05 ; RAM08]**. Son utilisation pour le traitement des fumées d'usines d'incinération d'ordures ménagères et la stabilisation des cendres volantes chargées en métaux a montré son efficacité à l'échelle semi-industrielle **[VER06]**.

L'utilisation des apatites pour stabiliser les déchets radioactifs à été envisagée **[CHA05]**. En effet comme dans la fin des années 50, la séparation chimique ou isotopique des radioéléments n'était pas concevable, la technique de vitrification des déchets a donc été développée **[PER99; RIB98]**. Aujourd'hui, il est possible grâce à la séparation poussée des

radionucléides, d'adapter la matrice de conditionnement aux déchets afin d'optimiser son confinement. C'est le milieu géologique bien que complexe qui a inspiré la démarche utilisée pour identifier la formulation de nouveaux matériaux de conditionnement.

I.3. Propriété des hydroxyapatites

I.3.1. Structure cristallographique

Afin de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux apatitiques, plusieurs études ont été menées sur les structures de l'hydroxyapatie.

En 1930, Mehmel **[MEH30]** et Naray-Szabo **[SZA30]**, ont montré que l'hydroxyapatite cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3/m$. Les paramètres de maille des cristaux d'hydroxyapatite sont : a=b= 9,432 Å et c=6,881Å, avec β =120°, conduisant à une maille de volume 530.14°A^3 **[KAY64]**.

Le modèle structural de l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ est reporté dans la **Figure 1**. Le squelette cristallin est constitué d'un arrangement quasi-compact des tétraèdres PO_4^{3-}dans lequel tous les phosphates sont cristallographiquement équivalents. Les liaisons P-O de ces tétraèdres sont très covalentes et confèrent à la structure apatitique une grande stabilité chimique.

Les atomes de Calcium se répartissent sur deux sites qui forment deux types de tunnels parallèles à l'axe c dans lesquels se localisent les ions Ca^{2+}(I). Le premier site, de type 4f (1/3, 2/3, z), est situé le long de l'axe c et possède une coordinence de 9. Ce site est exclusivement environné d'ions oxydes appartenant aux tétraèdres PO_4. L'ensemble forme un canal. Le deuxième site sur lequel se place le Calcium (II) est de type 6h (x, y, 1/4), il est de coordinence 7. Son environnement est composé de 6 ions oxydes liés aux tétraèdres PO_4 et celui d'un groupe hydroxyle. La présence de ces tunnels confère aux hydroxyapatites des propriétés d'échangeurs d'ions et jouent un rôle très important sur leurs propriétés physico-chimiques.

Les HAP présentent des propriétés structurales qui leur confèrent une grande adaptabilité en termes d'aptitude à la substitution aussi bien sur le site du calcium que sur le site du phosphore ou des hydroxyles.

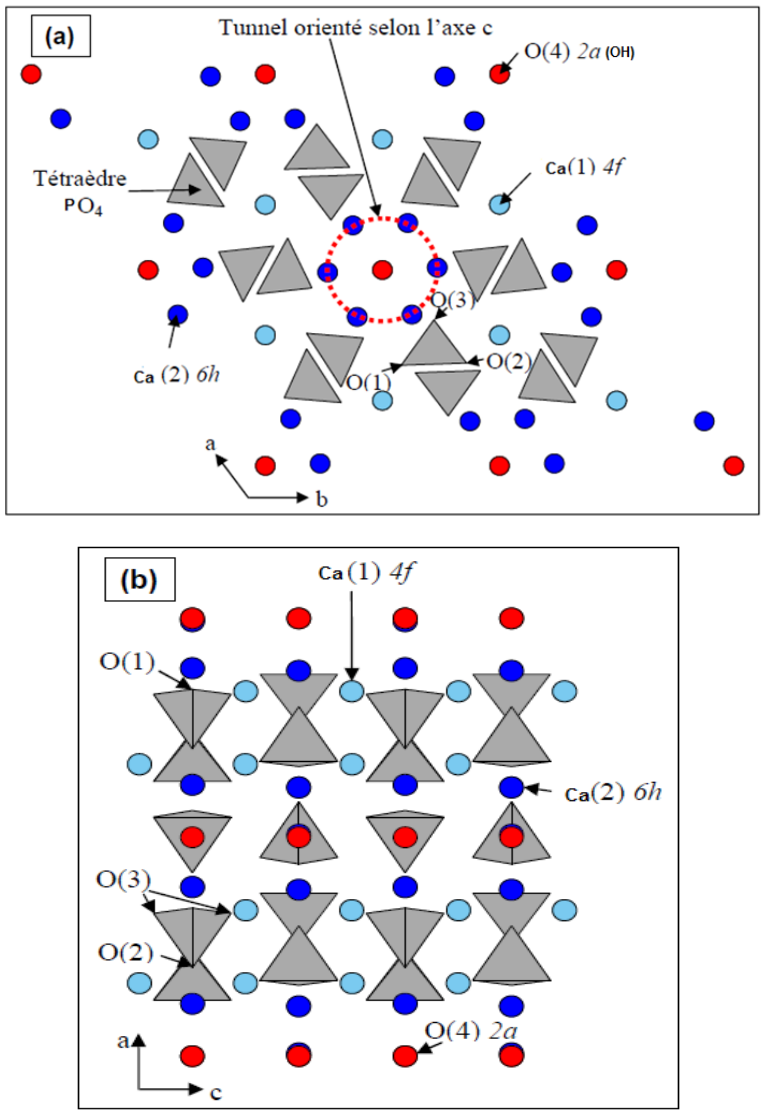

Figure 1: Schémas de la structure de l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ pour le groupe d'espace $P6_3/m$

I.3.2. Spectroscopie infrarouge

L'absorption du rayonnement infrarouge de l'hydroxyapatite est due à la vibration des groupements phosphates et des ions hydroxydes. La **Figure 2** montre le spectre d'absorption infrarouge d'une hydroxyapatite stoechiométrique (Ca/P = 1,67).

Ce spectre est caractérisé par la présence de deux pics pour les ions OH^- de l'hydroxyapatite (environ 3570 et 630 cm^{-1}) attribués aux fréquences d'élongation O-H et deux groupements de pics aux alentours de 1050 et 600 cm^{-1} correspondant aux vibrations symétriques et antisymétriques des groupements phosphates PO_4^{3-} **[FOW74]**.

Les bandes caractéristiques de l'hydroxyapatite phosphocalcique, leurs attributions et leurs intensités sont regroupées dans le **Tableau 2**. Ce dernier renseigne également des bandes d'impuretés particulières au système apatitique en général.

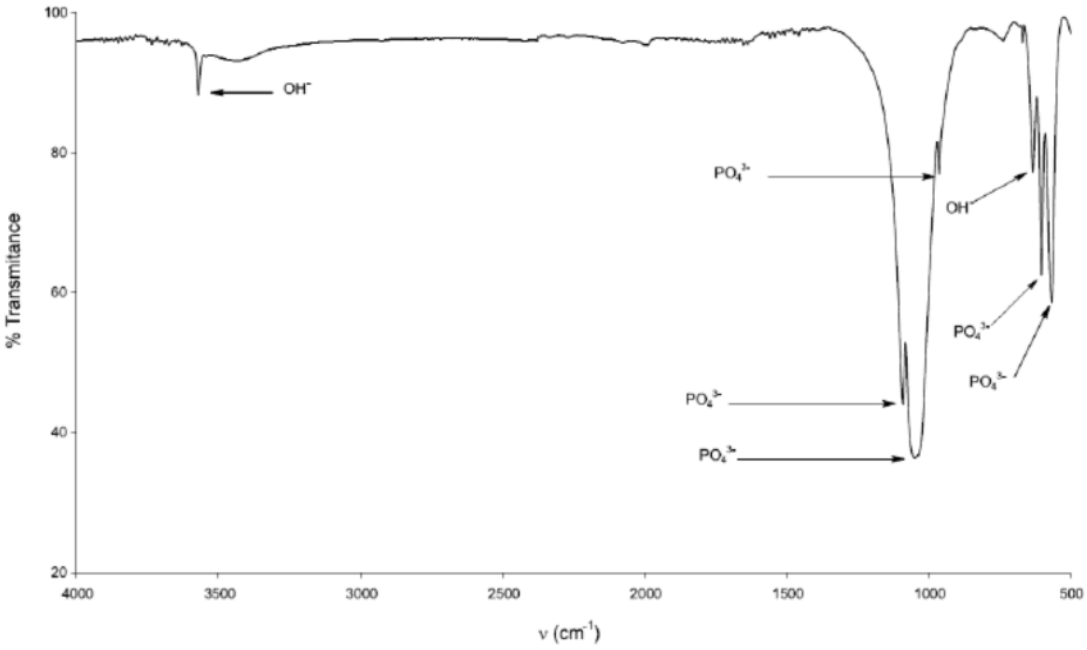

Figure 2: Spectre d'absorption infra rouge caractéristique d'une hydroxyapatite stoechiométrique (Ca/P = 1.67) **[SEB13]**

Tableau 2 : Positions et intensités des bandes infrarouges de l'hydroxyapatite **[SEB13]**

Nombre d'onde (cm^{-1})	**Intensité**	**Attribution**
3700-3000	Moyenne	H_2O
3562	Moyenne	(ν_s) OH^-
1500-1350	Faible	CO_3^{2-}
1200-1180	Epaulement	HPO_4^{2-}
1081	Forte	(ν_3) PO_4^{3-}
1030	Très forte	(ν_3) PO_4^{3-}
954	Moyenne	(ν_1) PO_4^{3-}
880-865	Faible	(ν_1) HPO_4^{2-}
631	Moyenne	OH^-
900-850	Faible	CO_3^{2-}
601	Forte	(ν_4) PO_4^{3-}
570	Forte	(ν_4) PO_4^{3-}
474	Moyenne	(ν_2) PO_4^{3-}

I.3.3. Solubilité

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

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \leftrightarrow 10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^- \qquad (éq.1)$$

Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation K_S, appelée produit de solubilité, défini comme suit :

$$K_S = \{Ca^{2+}\}^{10}\{PO_4^{3-}\}^6\{OH^-\}^2 \qquad (éq.2)$$

Où les parenthèses {} représentent l'activité de l'espèce en solution.

L'hydroxyapatite phosphocalcique présente le produit de solubilité le plus faible des orthohophates de calcium. Cependant, les valeurs de la littérature des produits de solubilité varient considérablement **[McD77]**. Le **Tableau 3** rassemble quelques valeurs proposées dans la littérature.

Tableau 3: Données de la littérature relatives au produit de solubilité de l'hydroxyapatite à différentes températures

K_S	**Température (°C)**	**Référence**
$6{,}62.10^{-126}$	25	**[ELL94]**
$9{,}24.10^{-118}$	25	**[McD77]**
$5{,}52.10^{-118}$	37	**[McD77]**
$2{,}70.10^{-152}$	37	**[MAH82]**
$1{,}76.10^{-152}$	52	**[MAH82]**
10^{-117}	20	**[VAL98]**
10^{-87}	25	**[VEI84]**
10^{-116}	25	**[SMI77]**
10^{-114}	25	**[STU96]**
10^{-106}	25	**[ZHU09]**
10^{-109}	45	**[ZHU09]**

Cette variation peut être due à des différences entre les minéraux dans les différentes études, mais aussi en raison des différences dans les protocoles expérimentaux.

Les apatites sont des minéraux complexes et lors de l'étude de leur dissolution, un certain nombre de réactions possibles doivent être prises en compte. La dissolution selon la réaction $(éq.1)$ dépend fortement du pH et est couplée à des réactions de protonation et de complexation décrites en $(éq.3)$ et $(éq.4)$.

$$PO_4^{3-} + nH^+ \leftrightarrow H_nPO_4^{(3-n)-}\ (n = 1,2,3) \qquad (éq.3)$$

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} + nH^+ \leftrightarrow CaH_nPO_4^{(n-1)+}\ (n = 1,2) \qquad (éq.4)$$

Des études ont suggéré que les hydroxyapatites forment des couches superficielles de compositions différentes lorsqu'elles entrent en contact avec une solution aqueuse **[BRO99 ; KUK72].** Mais la composition de ces couches superficielles n'est pas totalement identifiée. Selon ces auteurs, la formation de cette couche affecterait la solubilité de l'hydroxyapatite et que la solubilité mesurée serait celle de la couche de la surface et non celle de l'hydroxyapatite.

Le processus responsable de la formation de cette couche de surface non stœchiométrique est la création de lacunes sur les sites Ca et OH et la protonation des groupes phosphate. La composition peut être exprimée en $Ca_{(10-x)}(HPO_4)_x\ (PO_4)_{(6-x)}(OH)_{(2-x)}$ mais la vraie composition de cette hydroxyapatite non stœchiométrique est quelque peu incertaine **[BER67]**. Les valeurs limites de x = 1 ($Ca_9HPO_4\ (PO_4)_5OH$, avec Ca / P = 1,5) ainsi que x = 2 ($Ca_8\ (HPO_4)_2(PO_4)_4$ avec Ca/P = 1,33) ont été suggérées **[BER67]**.

Un autre processus qui doit être pris en compte lors de la discussion sur la dissolution des apatites est la formation de complexes de surface. Selon Wu et al (1991), les deux sites de surface ≡CaOH et $\equiv OPO_3H_2$ peuvent participer aux réactions de complexation de surface suivantes **[WU91]**:

$$\equiv CaOH + nH^+ \leftrightarrow \equiv CaOH_n^{n+} (n = -1;1) \qquad (éq.5)$$

$$\equiv OPO_3H_2 \leftrightarrow \equiv OPO_3H_{2-n}^{n-} + nH^+ (n = 1;2) \qquad (éq.6)$$

$$\equiv CaOH_2^+ + H_2PO_4^- \leftrightarrow \equiv CaOPO_3H_n^{(n-2)-} + (2-n)H^+ + H_2O (n = 0;1;2) \qquad (éq.7)$$

$$\equiv OPO_3^{2-} + Ca^{2+} + nH^+ \leftrightarrow \equiv OPO_3H_nCa^{n+} (n = 0;1;2) \qquad (éq.8)$$

La solubilité de l'hydroxyapatite a été étudiée de manière approfondie. Cependant, il y a une controverse considérable quant à savoir si l'hydroxyapatite se dissout de manière stœchiométrique/congruente ou non stœchiométrique/ non congruente **[BEN09a]**.Une dissolution congruente/non congruente est basée sur les mesures directes des concentrations ioniques dans une solution [**FEN11; GUI03 ; KAU79 ; SMI77 ; WON87 ; ZHU09]** ou de la composition de surface des apatites pendant la dissolution **[AMR94 ; WON87]**.

Les ions d'un solide peuvent être dissous soit simultanément avec des vitesses de dissolution proportionnelles à leurs concentrations molaires (une dissolution congruente) ou non simultanément avec différentes valeurs des vitesses de dissolution pour chaque ion (une dissolution non congruente). Ce dernier cas conduit toujours à une situation où une couche de surface avec une composition chimique différente de celle du solide est formée **[BEN09a]**.

Dans le cas de la dissolution de l'hydroxyapatite dans une solution acide, des études ont constaté que le calcium se dissolvait plus rapidement (ou dans une plus grande proportion ionique) que les ions orthophosphates **[FEN11 ; GUI03 ; NOR96 ; SMI74]**. Dans ce cas, une couche superficielle d'orthophosphates de calcium acides, la présence d'ions HPO_4^{2-} et / ou l'appauvrissement en Ca de la surface ont été suggérées **[BRO99 ; CHR96 ; GAS94]** ou trouvées **[AMR94 ; BEN09b ; BEN09c ; CHA07]**.

Ainsi, si une dissolution non congruente se produit à partir d'une surface d'hydroxyapatite stœchiométrique, le rapport Ca/P de cette surface deviendra plus faible que le solide et une hydroxyapatite déficiente en Ca (HAPDC) devra alors être présente, même s'il n'y a pas de changement de phase **[PAN09]**.

Des études ont montré que l'HAPDC (hydroxyapatite déficiente en calcium) se dissolvait de manière congruente dans une solution de pH <4,5 et de manière non-congruente avec un rapport Ca/P en solution atteignant des valeurs 25 fois supérieur au rapport stœchiométrique dans des solutions de pH compris entre 4,5 <pH <8,2. De plus, une dissolution presque négligeable avec un autre type de non stœchiométrie pour un rapport Ca/P proche de zéro a été trouvée pour un pH de solution > 8,2 **[BEN09a]**.

Pour les conditions de 4,5 <pH <8,2, les auteurs ont expliqué cette non congruence par ré-adsorption d'anions orthophosphates déjà dissous de la solution sur la surface de l'HAPDC chargée positivement. Tandis que dans des solutions plus basiques, la surface de l'HAPDC est chargée négativement et, ainsi, les auteurs ont suggéré une possibilité de réadsorption des cations de calcium déjà dissous sur la surface de l'HAPDC et de désorption des ions orthophosphates de la surface de l'HAPDC **[BEN09a]**.

Par ailleurs, la présence de sels inorganiques simples (Na_2SO_4, CH_3COONa ou NaCl) en solution semble influer sur les concentrations en équilibre des ions orthophosphates et calcium libérés par l'apatite. En effet, l'effet des sels sur l'augmentation des ions orthophosphates en solution suit l'ordre suivant Na_2SO_4> CH_3COONa> NaCl. Tandis que l'ordre est inversé pour le cas des ions calcium **[SHI93]**.

Cette influence peut être expliquée par l'affinité spécifique de l'apatite pour certains ions, comme par exemple les sulfates, lesquelles sont responsables du passage de la dissolution congruente vers la non congruente dans certains cas **[DOR02a ; DOR02b ; DOR02c ; MEL92]**. De même, la présence d'autres composés en solution pourrait influencer cette congruence de la dissolution **[TAN91]**.

D'autres interprétations raisonnables peuvent être liées aux difficultés expérimentales du suivi de l'évolution du rapport Ca/P dans la solution et à la surface de l'apatite, ou à des

différences dans les compositions chimiques et structurales des apatites étudiées **[AOK91 ; BEN09a ; BEN09b** ; **BEN09c** ; **ELL94]**. Ainsi, les techniques de préparation de l'apatite pourraient avoir une grande influence sur la stœchiométrie où la non-stœchiométrie de la dissolution.

I.3.4. Comportement thermique

La stabilité de l'hydroxyapatite à température inférieure à 1200°C est connue. Cette stabilité dépend du rapport atomique Ca/P initial ou plus généralement de sa composition mais également de la pression partielle de vapeur d'eau qui influence les réactions de décomposition à haute température **[OKA92]**.

Riboud et al (1973) ont montré que suivant la stœchiométrie et la température, l'hydroxyapatite (HAP) est thermodynamiquement stable et se décompose soit en phosphate tricalcique $Ca_3(PO_4)_2$ (TCP) ou en phosphate tétracalcique $Ca_4(PO_4)_2O$ (TCPM) **[RIB73]**.

L'hydroxyapatite stœchiométrique peut contenir 2 à 3% d'eau, qui peut être facilement éliminée par chauffage à 600°C. Néanmoins, une perte supplémentaire d'eau au sein des tunnels du réseau cristallographique peut se produire à partir de 850°C sous air par la réaction :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x + xH_2O \qquad (éq.9)$$

Au-delà d'une température de 1200°C, l' HAP peut se décomposer selon la réaction 10 en phosphate tétracalcique (TCPM) et tricalcique (β-TCP). Ce dernier est une variété allotropique du TCP stable au dessus de 1180°C **[OKA92 ; RIB73]** :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4(PO_4)_2O + (1-x)\,H_2O \qquad (éq.10)$$

Avec : $0 \leq x \leq 1$, $\square$ = Lacune

Ces réactions dépendent de la pression partielle de la vapeur d'eau (P_{H2O}). A très forte valeur de pression partielle ($P_{H2O} \geq 100$ mmHg), l' HAP conserve sa structure même au-delà de 1400°C **[LAC89]**.

I.4. Méthodes de synthèses d'hydroxyapatite

Au laboratoire, il existe un grand nombre de méthodes de préparation de l'hydroxyapatite. Le choix de la méthode de synthèse est généralement régi par l'application envisagée qui découle de la pureté du matériau.

Une utilisation dans le domaine médical impose des normes de pureté plus strictes que pour une application dans le domaine environnemental par exemple. Il ressort de l'étude bibliographique que l'obtention d'hydroxyapatite pure semble très difficile. A contrario, des méthodes de synthèse associées à un traitement thermique bien adapté permet de contrôler la teneur de certaines impuretés **[ELL94 ; LAF03]**.

Les méthodes de synthèse peuvent être classées en deux grandes catégories: **La voie humide** qui peut être caractérisée par l'emploi de solvants. Cette voie regroupe plusieurs méthodes, nous ne citons que les plus répondues dans la littérature à savoir la méthode hydrothermale, double décomposition, neutralisation et sol-gel **[FAR07]**. La deuxième catégorie est **la voie sèche** qui met en jeu uniquement des phases solides sous formes de poudres.

I.4.1. Synthèse humide

La double décomposition : Elle consiste à ajouter de façon contrôlée une solution de sel de cation de Ca^{2+} dans une solution de sel d'anion de PO_4^{3-} (ou inversement). L'ajout a lieu sous agitation et à une température comprise entre 25°C et 100°C. Généralement le temps de maturation varie de 5h à 24h.

L'inconvénient majeur de cette méthode réside dans le nombre de paramètre à contrôler (pH, vitesse d'ajout, température de synthèse, réactifs de départ, vitesse d'agitation…).Les particules obtenues par cette méthode sont souvent plus fines et les surface spécifiques plus élevées que celles obtenues par la méthode sèche **[LIU97]**.

La neutralisation : Cette méthode consiste à neutraliser une solution de lait de chaux en y ajoutant une solution d'acide phosphorique. La précipitation dépend de la dissolution de $Ca(OH)_2$, de la diffusion des ions Ca^{2+}et OH^- ainsi que de l'hydrolyse de H_3PO_4 , ce qui rend complexe le contrôle de la réaction de précipitation. Cette méthode permet d'obtenir rapidement de grandes quantités d'hydroxyapatite phosphocalcique avec peu de matériel **[YOS93a]**.

La méthode hydrothermale : Cette méthode repose sur le mélange direct des réactifs qui sont mis sous pression dans un autoclave à une température donnée. Le mélange contient une solution de phosphate, une solution de calcium et une solution diluée d'hydroxyde d'ammonium pour conserver le pH basique au cours de la précipitation.

Cette méthode a pour avantage d'être simple à mettre en place mais nécessite des temps de synthèse assez longs (plusieurs jours) pour obtenir des HAP pures **[RIV11]**. Il est important de contrôler le pH, la température et la concentration des réactifs au cours de la synthèse, car ces paramètres ont une forte influence sur la cristallinité, la morphologie et la taille des particules de l' HAP **[CHA06; KOT05; ZHA07]**.

La méthode sol-gel : Cette méthode permet de préparer des polymères inorganiques par des réactions chimiques simples et à une température comprise entre 20 et 150 °C. La synthèse est effectuée à partir d'alcoolates de formule M(OR) n où M est un métal ou un silicium et R un groupement organique alkyle CnH2n+1. Dans le cas de la synthèse d'HAP, le vieillissement de la solution est un facteur très important. Dean-Mo Liu et al. **[DEA02]** ont étudié cet effet lors de la préparation d'HAP par cette méthode, à température ambiante ainsi qu'à d'autres valeurs de la température. Les auteurs ont remarqué que la formation d'une hydroxyapatite pure à faible température nécessite un temps de vieillissement long.

I.4.2. Synthèses par voie sèche

La synthèse par réaction solide- solide consiste à chauffer à très haute température un mélange réactionnel, constitué de divers sels de cations et d'anions, dans un rapport Me/XO_4 égal à 1.67 **[MOC04; SIL03]**.

Comparativement à la préparation par voie humide, la synthèse par voie sèche a le grand avantage d'atteindre une composition stoechiométrique mais son cout reste élevé eu égard aux températures élevées.

Cependant, cette méthode ne permet pas d'avoir un contrôle facile sur la micro-structure et la taille des grains dans les poudres.

I.5. Interaction entre l'hydroxyapatite et des cations métalliques

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

I.5.1. Cas du Plomb

La fixation du plomb par l'hydroxyapatite a fait l'objet de beaucoup d'études ces dernières années. En effet à cause de sa forte utilisation, il est l'un des plus importants polluants que l'on retrouve dans les déchets et dans les sols **[MA94a]**. Aussi, en raison de la très bonne stabilité des phosphates de plomb dans des conditions environnementales classiques, plusieurs auteurs ont suggéré l'utilisation des phosphates pour contrôler in situ les concentrations en plomb **[NRI72; NRI73; NRI76]**.

La plupart des études sur l'immobilisation du Pb par l'hydroxyapatite (**Tableau 4**) ont été réalisées avec des solutions aqueuses de Pb^{2+} ou Pb provenait de sols contaminés sur des apatites solides **[CHE97a; CHE97b; KNO03; MA93; MA94a; MA94b; MAV02; MAV04; XU94; ZHA99]**, etc., bien que l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ dissoute ait également été utilisée **[ARN03; MAN00]**. L'hydroxyapatite synthétique a été utilisée par **Ma et al (1993, 1994a, 1994b) [MA93; MA94a; MA94b]**; **Xu et al. (1994) [XU94]**; **Laperche et al. (1996) [LAP96]**; **Mavropoulos et al (2002, 2004) [MAV02; MAV04]** et l'apatite naturelle par **Chen et al (1997a, b) [CHE97a; CHE97b]** ; **Knox et al (2003) [KNO03]**.

L'influence de la procédure expérimentale (méthode dite ″batch″ ou méthode d'introduction lente et en continue de la solution) ne joue pas de rôle sur la quantité de Pb^{2+} fixée pour une même quantité d'hydroxyapatite introduite au départ. Par contre, les paramètres tels que le pH et la concentration en Pb^{2+}de la solution avant l'ajout de l'hydroxyapatite joue un important rôle.

En effet, une diminution du pH de la solution entraîne une augmentation du taux de Pb^{2+}fixé comme l'ont montré TAKEUCHI et *al.* **[TAK90]**. Selon SUZUKI et *al.* **[SUZ82]**, une augmentation de la concentration initiale en Pb^{2+} engendre une augmentation de la quantité de Pb^{2+} fixée mais une diminution du pourcentage total de Pb^{2+} fixé ($[Pb^{2+}]_{fixé}$ / $[Pb^{2+}]_{initiale}$). On a donc une augmentation de la quantité de Pb^{2+} fixée jusqu'à ce que l'on obtienne la valeur de saturation qui sera forcément inférieure à la quantité de Ca^{2+} présente dans l'hydroxyapatite au départ. La valeur de saturation est fonction de la provenance de l'hydroxyapatite et de la concentration de plomb introduite.

Tableau 4 : Références sélectionnées sur l'immobilisation du plomb

Nature de l'hydroxyapatite	Source de Pb	Caractérisation du minéral	Références
Synthétique	$PbCl_2$;PbF_2 ;$Pb(NO_3)_2$	DRX, MEB	**[MA94a]**
Synthétique	$Pb(NO_3)_2$	DRX, MEB	**[MA94b]**
Synthétique	PbO ; $PbCO_3$ et Pb dans le sol	DRX, MEB	**[LAP96]**
Synthétique	Pb dans le sol	DRX, MEB	**[ZHA98]**
Synthétique	Pb aqueux	AFM	**[LOW98]**
Synthétique	Cérusite	DRX	**[ZHA99]**
Synthétique	Pb dans le sol	MEB/EDS, TEM	**[SEA01]**
Synthétique	$Pb(NO_3)_2.4H_2O$	DRX	**[MAV02]**
Synthétique	$PbCl_2$	MEB/EDS	**[ARN03]**
Synthétique	$Pb(NO_3)_2.4H_2O$	DRX, MEB/EDS,TEM	**[MAV04]**
Naturelle	$Pb(NO_3)_2$	DRX, MEB	**[CHEN97a]**
Naturelle	$Pb(NO_3)_2$ et Pb dans le sol	DRX, MEB/EDS	**[CHEN97b]**
Naturelle	Pb dans le sol	DRX, EDS	**[KNO03]**

La réactivité du plomb (ou d'autres métaux) avec les hydroxyapatites a motivé de nombreuses recherches fondamentales pour déterminer le mécanisme mis en jeu. Des processus tels que l'échange d'ions, la complexation du métal sur la surface de l'hydroxyapatite et la dissolution de celle-ci suivie par la formation par précipitation d'une nouvelle phase métallique ont été proposées pour expliquer cette immobilisation du plomb par l'hydroxyapatite **[BAI03]**.

Le premier mécanisme implique l'adsorption du plomb sur la surface de l'hydroxyapatite suivi par une substitution cationique avec le Ca. Selon plusieurs auteurs, ce phénomène prend place à la surface des particules et conduirait à la formation d'une apatite au plomb plus stable tel que $Ca_{(10-x)}\ Pb_x\ (PO_4)_6\ (OH)_2$ via un mécanisme d'échange d'ions entre Ca^{2+} et Pb^{2+}où le plomb occuperait aussi bien les sites Ca(I) et Ca(II) de la matrice **[SHA99; SUZ82; TAK90]**. L'équation chimique ainsi impliquée est:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(s)} + xPb^{2+} \rightarrow Ca_{(10-x)}Pb_x(PO_4)_6(OH)_{2(s)} + xCa^{2+} \qquad (éq.11)$$

Par opposition à ces résultats, plusieurs auteurs ont montré, en utilisant des techniques spectroscopiques, que même à faible concentration en Pb^{2+}, le produit de la réaction est de la pyromorphite et non de l'apatite (Pb-Ca). Le principal mécanisme impliqué est la dissolution de l'hydroxyapatite suivie de la réaction du phosphate avec le Pb dissous et la précipitation de l'hydroxypyromorphite pur $[Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ **[CHE97a ;CHE97b; MA93; XU94; ZHA99]**. Et comme $H_2PO_4^-$ est l'espèce prédominante dans la zone de pH étudiée (entre 3 et 7) ce mécanisme peut être décrit par les deux équations suivantes :

- **Dissolution de l'HAP**

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(s)} + 14H^+_{(aq)} \leftrightarrow 10Ca^{2+}_{(aq)} + 6H_2PO_4^-{}_{(aq)} + 2H_2O \qquad (éq.12)$$

- **Précipitation de l'hydroxypyromorphite**

$$10Pb^{2+}_{(aq)} + 6H_2PO_4^-{}_{(aq)} + 2H_2O \leftrightarrow Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(s)} + 14H^+_{(aq)} \qquad (éq.13)$$

L'importante différence de solubilité entre les phases $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (K_S=6,62.10^{-126}**[ELL94]**) et $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (K_S=3,98.10^{-153}**[NRI73]**) sert de force motrice à la dissolution de l'hydroxyapatite. Les phosphates libérés se combinent alors instantanément avec les cations 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.

L'association de plusieurs mécanismes a également été proposée. Ainsi, Jean jean 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. **[XU94]**, et celle d'hydroxyapatite légèrement substituée à la diffusion du plomb dans la maille apatitique.

Toutefois, les études réalisées par Mavropoulos et al. 2002, 2004 **[MAV02**; **MAV04]** ont montré que les ions Pb^{2+} n'étaient pas tous consommés par la réaction de précipitation $(éq.13)$ de l'hydroxypyromorphite. En effet, l'existence de mécanismes de surface a été mise en évidence grâce aux analyses complémentaires réalisées par diffraction des rayons X et par spectrométrie ICP AES (Inductively Coupled Plasma). De plus, ce mécanisme de dissolution-précipitation ne permet pas de rendre compte de la baisse de pH (stade I de la **Figure 3**) observée au début de la mise en contact de la poudre et de la solution de nitrate de plomb.

Une des hypothèses émise pour expliquer cette chute de pH serait la complexation sur les sites des hydrogénophosphates ou des hydroxides du calcium des ions Pb^{2+}. Cette complexation déplacerait partiellement les ions H^+ et donc provoquerait bien une chute du pH. Cette complexation en surface pourrait s'écrire :

$$\equiv POH + Pb^{2+} \Rightarrow \equiv POPb^{+} + H^{+} \qquad (éq.14)$$

$$\equiv PO^{-} + Pb^{2+} \Rightarrow \equiv POPb^{+} \qquad (éq.15)$$

$$\equiv CaOH + Pb^{2+} \Rightarrow \equiv CaOPb^{+} + H^{+} \qquad (éq.16)$$

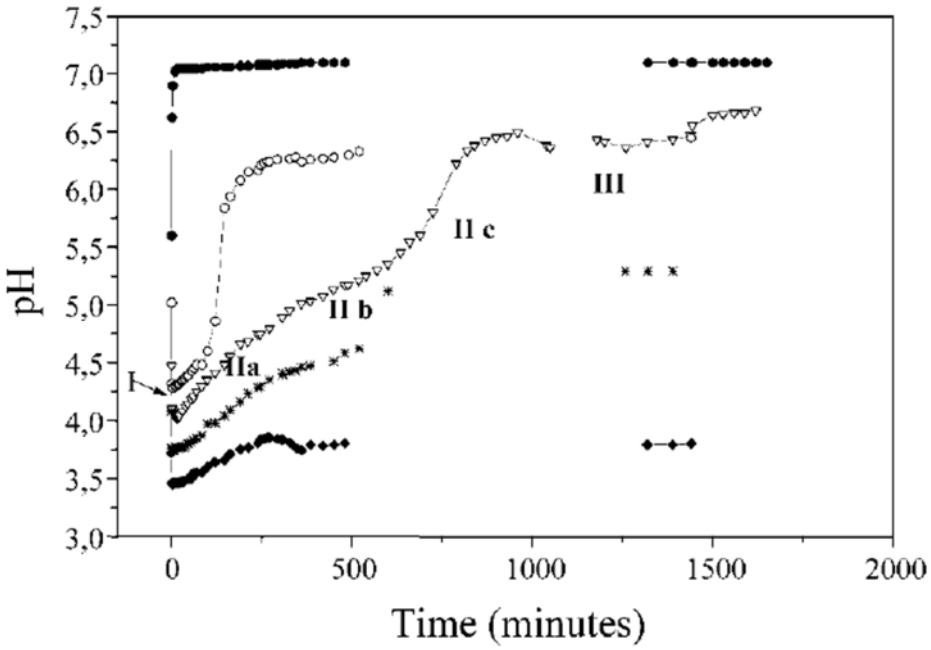

Figure 3 : Evolution du pH de la solution : (●) pendant la dissolution de l'hydroxyapatite et durant le piégeage de Pb^{2+} pour les concentrations initiales en plomb de (○) 581 mg/L, (∇) 917 mg/L, (*) 1770 mg/L et (♦) 5693 mg/L **[MAV02]**

Des études sur les propriétés acido-basiques de l'interface apatite-eau réalisées par WU et *al.* **[WU91]** ont montré que ≡POH, ≡PO^- et ≡CaOH étaient respectivement les surfaces complexes prédominantes pour pH<6,0, 7,5<pH<9,0 et pH>10,5. Aussi, comme lors de la mise en contact de la poudre d'hydroxyapatite et de la solution de nitrate de plomb le pH chute toujours en dessous de 7.5, la libération des protons est donc due à la complexation des sites ≡POH de l'hydroxyapatite.

Après quelques minutes, le pH commence à augmenter lentement (stade II de la **Figure 3** jusqu'à la stabilisation). Mais cette augmentation n'est pas régulière, elle dépend du temps de la réaction et de la concentration initiale en plomb dans la solution. Pour la concentration initiale en plomb la plus faible (581 mg/L), on observe deux zones. La première entre 3 et 213

minutes (taux de $8{,}9.10^{-3}$/min) et la seconde de 213 à 520 minutes (taux de $5{,}9.10^{-4}$/min). Pour les concentrations initiales plus importantes, la montée du pH peut être divisée en trois zones (IIa, IIb et IIc) comme le montre la **Figure 3**. Ce comportement complexe peut être influencé par les processus telle que l'adsorption qui varie avec la forme d'équilibre du phosphate sur la surface de l'apatite ; le taux de dissolution de l'hydroxyapatite et le taux de précipitation de $Ca_{(10-x)}Pb_x(PO_4)_6(OH)_2$ et le nombre de sites d'adsorption occupés par le plomb et le recouvrement de l'hydroxyapatite par l'apatite $Ca_{(10-x)}Pb_x(PO_4)_6(OH)_2$ **[MAV02]**.

I.5.3. Cas du Cérium

Récemment, les terres rares (REE : Rare Earth elements) ou lanthanides ont attiré une attention considérable en raison de leurs propriétés uniques et de leur utilisation dans un large domaine d'applications industrielles. Ils sont largement utilisés dans différents secteurs tels que l'énergie nucléaire, la métallurgie, la médecine, le génie chimique, l'électronique et la fabrication d'ordinateurs.

La fixation des terres rares (REE) par l'HAP est complexe, et de nombreuses études ont été menées sur la synthèse d'hydroxyapatite de terres rares telles que l'hydroxyapatite de lanthane (LaHAP) **[AIS09; WAK03]**, l'hydroxyapatite de cérium (CeHAP) **[FEN05; YIN07]** et l'hydroxyvanadate de néodyme où les ions PO_4^{3-} sont remplacés par les ions VO_4^{3-} **[GET08]**. Cependant, à notre connaissance, aucune étude sur l'interaction du cérium en solution avec l'hydroxyapatite n'a été réalisée.

Les études menées sur la synthèse des hydroxyapatites dopées au cérium ont montré que l'incorporation du cérium dans la structure de l'hydroxyapatite se produit selon la préférence du site, qui est déterminée par des facteurs intrinsèques (mécanismes de substitution, réorganisation spatiale, compensation de charge) et des facteurs externes (pression, température) **[SHA76]**. L'incorporation d'ions REE dans la structure d'HAP est favorable lorsque la différence entre les rayons ioniques est faible, proche du rayon ionique de Ca^{2+} (1,06 Å) **[SHA76]**. Ayant des dimensions relativement comparables, les ions cériques (Ce^{4+}) et céreux (Ce^{3+}) avec un rayon de 0.97 Å et 1.07 Å, respectivement, peuvent substituer les ions de Ca^{2+} au cours du processus de synthèse. La différence minimale (<5%) du rayon ionique entre les ions cérium (Ce^{4+} et Ce^{3+}) et Ca^{2+} contribue à l'incorporation du cérium dans le réseau d'HAP. Selon SHANNON et *al.* **[SHA76]**, les rayons ioniques effectifs de Ca^{2+} pour la coordination sept et neuf sont respectivement de 1,06 Å et 1,18 Å. Pour Ce^{3+}, les rayons ioniques sont respectivement de 1,07 Å et 1,19 Å dans les coordinations sept et

neuf. Pour Ce^{4+}, les rayons ioniques sont respectivement de 0,87 Å, 0,97 Å et 1,07 Å en coordination six, huit et dix.

La taille du site Ca (1) à neuf coordinations est plus grande que celle du site Ca (2) à sept coordinations et selon ELLIOTT **[ELL94]**, cette différence de taille suggère que les ions Ce^{3+} plus gros que Ca^{2+} devraient favoriser le site Ca (1), alors que le site Ca (2) devrait être occupé préférentiellement par les ions Ce^{4+} plus petits que les ions Ca^{2+}. De même, parce que les deux ions Ce^{4+} et Ce^{3+} ont des charges positives plus élevées que Ca^{2+}, une substitution couplée est nécessaire pour maintenir l'équilibre des charges. Plusieurs études ont indiqué que les cations trivalents et tétravalents peuvent se substituer au Ca via un mécanisme de carence en Ca tel que les lacunes **[BAU83]**. Ainsi, la compensation de charge dans l'HAP dopée au Ce peut être maintenue par les substitutions couplées suivantes (□ représente l'absence d'oxygène):

$$Ce^{4+} \leftrightarrow Ca^{2+} + Ca^{2+} \qquad (éq.17)$$

$$Ce^{3+} \leftrightarrow Ca^{2+} + \square \qquad (éq.18)$$

Conclusion

Les phosphates de calcium se présentent sous différentes formes, l'hydroxyapatite [Ca_{10} (PO_4)$_3$ OH_2] est la phase apatitique la plus stable, elle est caractérisée par un rapport Ca/P de 1,67. L'étude bibliographique concernant l'hydroxyapatite montre qu'il existe une bonne connaissance de la structure cristallographique, des propriétés de substitution et thermiques de ce minéral. L'hydroxyapatite présente le produit de solubilité le plus faible des phosphates de calcium. Cependant, les valeurs de la littérature des produits de solubilité varient considérablement. Cette variation peut être liée aux difficultés expérimentales du suivi de l'évolution du rapport Ca/P dans la solution et à la surface de l'hydroxyapatite, ou à des différences dans les compositions chimiques et structurales des hydroxyapatites étudiées. Les études menées jusqu'à présent, ont montré que l'hydroxyapatite peut se dissoudre de manière stœchiométrique/congruente ou non stœchiométrique/non congruente.

Dans le cas d'une dissolution non congruente, la réaction conduit toujours à une situation où une couche de surface avec une composition chimique différente de celle du solide est formée et la formule chimique de cette couche diffère selon les conditions expérimentales.

L'étude bibliographique sur la fixation des métaux lourds par l'hydroxyapatite montrent que les principaux mécanismes réactionnels impliqués dans la sorption sont : la

complexation de surface, la dissolution-précipitation, la co-précipitation, l'échange ionique et la diffusion.

Les mécanismes de complexation de surface peuvent être soulignés par l'observation d'une chute du pH initial. Il s'agit en fait d'un échange ionique protons H^+ - Métal qui peut engendrer la dissolution locale d'ions calciques et la formation en surface d'une nouvelle phase riche en métal. La distinction entre complexation de surface et échange ionique peut être ambiguë. Les deux mécanismes peuvent être similaires si l'on considère un mécanisme global, ou différent si on considère un échange ionique qui n'implique pas d'échange de protons dans la réaction.

La détection de nouvelles phases après sorption est également utilisée pour justifier le mécanisme de dissolution-précipitation ou co-précipitation prédominant. Ce mécanisme est fortement dépendant de la concentration initiale en métal et du pH.

Enfin, tous ces mécanismes sont envisageables et peuvent avoir lieu de manière simultanée ou entremêlé. Leurs contributions peuvent aussi être variables suivant le type de métal, les conditions opératoires (pH, concentration en métal …) et les caractéristiques de la matrice HAP (surface spécifique, propriétés de surfaces, cristallinité, présence d'impuretés, solubilité…).

II. Les Barrières Perméables Réactives ″BPR″

Aujourd'hui, la grande majorité des pollutions diffusées dans l'environnement provient des sites industriels. Ces pollutions sont dues à l'infiltration de flux pollués dans les sous-sols.

Parmi les méthodes de traitement in situ, il existe des technologies permettant à la fois la maîtrise des écoulements souterrains pollués et leur traitement au sein même du sol qu'ils traversent. Ces méthodes sont communément regroupées sous le terme de barrière perméable réactive (BPR) **[ESN07]**.

II.1. Définition d'une BPR

La technologie des Barrières Perméables Réactives ″BPR″est une solution passive de traitement in-situ des eaux souterraines **[NAF02]**. Elle s'inscrit dans une démarche de protection à long terme des ressources hydrauliques et de réhabilitation d'un site pollué.

Cette technique de protection consiste à implanter une barrière perméable constituée d'une zone réactive permettant la dégradation des polluants présents dans les eaux

souterraines **[WIL05]**. Elle est située perpendiculairement au sens d'écoulement de la nappe phréatique (**Figure 4**). Les polluants présents dans les eaux souterraines sont dégradés en éléments non nocifs par le réactif par écoulement naturel au travers de la barrière **[SMY97]**.

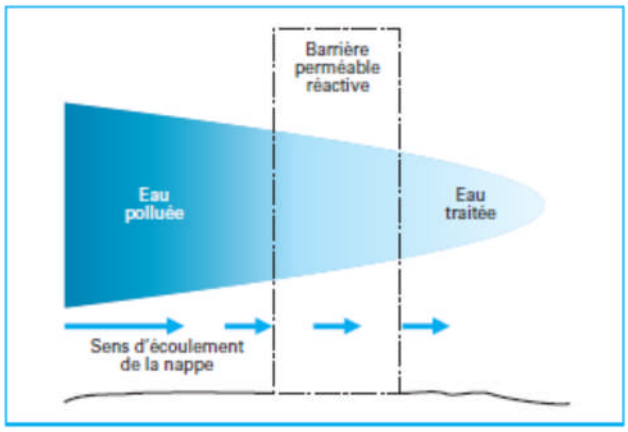

Figure 4: Principe général d'une Barrière Perméable Réactive «BPR» **[ESN07]**

Les barrières perméables réactives ont la particularité d'être des systèmes de traitement passifs ayant des couts d'opération moindres que les systèmes actifs (pompage et traitement). Par ailleurs, leur coût d'installation peut être significatif ce qui, en plus de leur mode de traitement passif, les destine plutôt à des traitements à long terme.

II.2. Les différentes configurations de BPR

Les Barrières Perméables Réactives BPR sont construites selon trois types de configurations: les barrières continues, les barrières système « funnel and gate » et les barrières à cartouches interchangeables **[GAV99]**.

Le choix de ces types des configurations dépend des conditions hydrogéologiques, de la nature et des concentrations des contaminants à traiter.

II.2.1. Les barrières continues

Ce système a pour principale caractéristique la distribution du matériau perméable sur toute la longueur du mur de façon à capter tout le panache. En général, les murs sont placés perpendiculairement à la direction de l'écoulement. Ainsi, leur largeur peut être optimisée de façon à permettre le captage du panache visé par le traitement **[ESN07]**.

Cette configuration est utilisable dans le cas de faibles débits et d'écoulement homogènes et leur installation n'exerce aucun changement dans le régime d'écoulement de

l'aquifère. Cependant, une fois l'installation réalisée, l'intervention est très complexe sur le site et sur le réactif **[TOU04]**.

II.2.2. Les barrières type « funnel and gate »

La deuxième configuration est le **système de parois étanches équipées de portes filtrantes** ou **« *funnel and gate* » (F&G)** selon la dénomination américaine. L'écoulement naturel de la nappe phréatique amène les eaux polluées vers un écran d'étanchéité, qui les canalise alors en direction d'une ou plusieurs zones réactives, dénommées « portes filtrantes», à l'intérieur desquelles l'eau est débarrassée des substances nocives avant d'être réintroduite dans la nappe en aval de l'écran **[ESN07]**.

La mise en place de ce système produit des changements dans le régime d'écoulement. En plus elle amène des coûts supplémentaires et requiert souvent un système de pompage ce qui la rend moins avantageuse à utiliser **[ZAK12]**.

II.2.3. Les barrières à cartouches interchangeables

Ce type de barrière est une variante du système **funnel and gate**. Il repose sur la construction d'une porte constituée de plusieurs filtres destinés à recevoir des cartouches interchangeables remplies des matériaux réactifs. Les filtres peuvent être connectés en série ou en parallèle. La nature et la quantité du réactif utilisé sont définies en fonction du type de polluants à traiter et du temps du contact nécessaire à la réaction **[COU07]**.

La mise en place de ces configurations nécessite une perméabilité des zones réactives supérieure à celle du sol ou du milieu dans lequel ils seront utilisés pour éviter le colmatage et la perturbation des écoulements souterrains. En effet, les problématiques liées aux phénomènes de colmatage sont toujours abordées par les chercheurs **[HEN07; BRO05]**.

Le choix entre les différentes configurations dépend à la fois des caractéristiques hydrogéologiques du site et du coût du matériau réactif. Ainsi, un équilibre doit être trouvé entre le coût du matériau réactif et celui de la construction de la BPR en prenant en compte les polluants à traiter et les caractéristiques de l'aquifère **[THI08; GAV99]**.

II.3. Choix du réactif

L'élaboration d'une Barrière Perméable Réactive « BPR » sur un site pollué est reliée aux caractéristiques du flux et de ses polluants **[TOU04; WAN06]**. Parmi les caractéristiques du matériau réactif à prendre en compte, on cite :

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux : les analyses ne doivent pas se limiter aux seuls polluants mais doivent comprendre l'ensemble des éléments organiques et inorganiques pouvant affecter les performances de la barrière **[WAN06]**.

La réactivité chimique : elle est définie par la capacité du réactif ou d'une combinaison de réactifs à traiter le(s) polluant(s), et par sa cinétique réactionnelle. Dans le cas d'une combinaison de polluants impliquant la mise en œuvre de réactifs différents, il est nécessaire de s'assurer de la compatibilité entre les mécanismes réactionnels. Les produits de réaction finaux ou intermédiaires doivent également être pris en compte ; leurs impacts éventuels sur le procédé de traitement et/ou l'environnement (métabolites) doivent être intégrés dans l'évaluation du procédé;

Les performances hydrauliques : la recherche d'une granulométrie optimale du réactif permet un compromis entre réactivité d'une part (granulométrie fine conduisant à une surface spécifique élevée), perméabilité et risque de colmatage d'autre part (granulométrie grenue conduisant à une porosité importante);

La durabilité : la durabilité du matériau réactif va directement conditionner la périodicité et l'ampleur des opérations de maintenance. La durabilité est fonction des propriétés intrinsèques du matériau (par exemple, capacité maximale de rétention pour un procédé d'adsorption), mais également des phénomènes secondaires, en particulier ceux liés au colmatage (précipitation de phases secondaires, colonisation biologique) qui peuvent affecter les performances chimiques et hydrauliques de la barrière;

La gestion du réactif en fin de vie : quel que soit le mécanisme réactionnel, le procédé doit également intégrer le devenir du réactif en fin de vie (filière d'évacuation, cadre réglementaire…);

La compatibilité environnementale : le procédé choisi ne doit pas conduire à des réactions secondaires préjudiciables pour l'environnement et la santé.

Le coût du matériau et coût de l'opération de maintenance : le réactif utilisé et la maintenance de la BPR doivent avoir des coûts raisonnables pour que la technique reste économiquement avantageuse.

II.4. Mécanismes de traitement des BPR

Les milieux réactifs permettent la dégradation, l'immobilisation des polluants à traiter ou la modification des conditions des flux souterrains pour les dépolluer **[ROE05]**. En général, les mécanismes d'élimination des contaminants peuvent être classées en trois catégories : la dégradation biologique, la transformation chimique et l'adsorption et/ou échange ionique **[BRO05; ITR11; POW998; THI08**].

II.4.1. Dégradation biologique

Ce type de traitement, réalisé grâce à des réactions biologiques, est très efficace**.** Il existe un très large champ d'applications potentiel pour des barrières qui reposent sur des mécanismes biologiques. On cite a titre d'exemple : la dégradation microbiologique de composés hydrocarbonés (BTEX, composés aliphatiques), la mise en œuvre de bactéries sulfatoréductrices permettant de précipiter les métaux sous forme de sulfures, dénitrification par voie biologique.

Pour la mise en œuvre de ces barrières, des contraintes spécifiques sont à prendre en compte qui sont **[TOU04]**:

- La maitrise de l'injection des substrats ;
- La maitrise de la biomasse, l'objectif étant de la maintenir à un niveau suffisant (réactivité) sans dégradation des propriétés hydrauliques (risque de colmatage) ;
- La capacité de la biomasse à s'adapter aux conditions spécifiques du milieu (température, variations de débit, variation de concentration en polluants).

II.4.2. La transformation chimique

La présence dans les eaux d'éléments tels que le carbone, l'azote, l'oxygène, le soufre, le fer ou le manganèse peut entrainer la transformation chimique des polluants par oxydation, réduction ou précipitation.

- **Oxydo-réduction**

Ces réactions sont provoquées par l'ajout d'un oxydant ou d'un réducteur dans les BPR. Le fer à valence zéro (FVZ) est le matériau le plus souvent utilisé dans les barrières réactives en raison de son fort pouvoir réducteur vis-à-vis des solvants chlorés de type DCE (dichloroéthylène), PCE (perchloroéthylène), etc.

La déchloration réductrice est une réaction provoquée par les électrons associés aux métaux, avec ou sans complexe organique, au cours de laquelle un atome de chlore est remplacé par un hydrogène et évacué sous la forme d'un ion chlorure.

Le principe élémentaire de destruction des solvants chlorés (R-X) par déhalogénation réductrice au contact du FVZ est :

$$R-X+Fe+H_2O \rightarrow Fe^{2+}+R-H+OH^- + X^- \qquad (éq.19)$$

Les cinétiques réactionnelles du procédé de réduction des solvants halogénés définissent les temps de séjour dans la zone réactive. Ces cinétiques sont caractérisées par des temps de demi-vie qui dépendent de la nature des composés halogénés et de la composition chimique de l'eau ; ils sont généralement de plusieurs heures avec le FVZ.

L'utilisation couplée du fer à valence zéro et de catalyseurs de déhalogénation (métaux de transition comme le palladium et le nickel, en moyenne à 1 % massique) peut permettre d'accélérer les cinétiques d'un à deux ordres de grandeur par rapport au FVZ, avec des temps de demi-vie de quelques minutes seulement **[ESN07]**.

- **Précipitation**

Le principe est de capter les contaminants dans la zone de la réaction en formant des composés insolubles.

Le pH joue sur la mobilité et la solubilité de nombreux polluants en particuliers les polluants métalliques. La solubilité des métaux dépend du pH, du potentiel redox, des concentrations en espèces réactives et des cinétiques de réactions. L'augmentation du pH entraine la précipitation de certains composés comme les carbonates, ce qui peut être négatif pour l'efficacité du milieu réactif en tendant à colmater la BPR.

L'ajout de fer à valence zéro dans le réactif peut permettre de contrôler le pH et les équilibres des carbonates. Un prétraitement avec du fer peut protéger la BPR d'intenses minéralisations **[ZAK12]**.

II.4.3. L'adsorption ou l'échange ionique

Les polluants peuvent être immobilisés à la surface du réactif par adsorption. L'échange d'ions est un procédé réversible pour lequel un ion en solution remplace un ion similaire à la surface d'un solide. Les matériaux d'adsorption dans les BPR doivent être hydrophobes, insolubles et maniables. Les matériaux biodégradables ont une longévité faible et les réactifs qui absorbent l'eau limitent les réactions de surface qui sont à la base de

l'adsorption. Il faut prendre en compte les réactions potentielles de désorption ou d'échange d'ions inverse et le remplacement fréquent du matériel.

L'adsorption est souvent atteinte en utilisant du charbon d'os, du charbon activé granulaire, de composés phosphatés (incluant l'apatite et ses dérivés), de zéolites (clinoptilotite), de la tourbe, de résines synthétiques, d'autres sources de carbones (sciures de bois), du sable vert de fonderie, etc.

II.5. Les Barrières Perméables Réactives dans le monde

Depuis 2001, les barrières perméables réactives ont connu d'importants progrès dans le monde entier et sont devenues plus nombreuses ; 75 sites sont en Europe, aux Etats-Unis et au Canada. En plus de leur atout économique, elles sont de plus en plus efficaces pour traiter une grande variété de polluants.

Le concept de BPR a été développé au début des années 1990 par l'Université de Waterloo. Le premier essai pilote a été installé en 1991 à Borden (Ontario) pour le traitement d'un panache de solvants chlorés. Trois années plus tard, un premier essai à échelle réelle a été installé à Sunnyvale en Californie. Il traite également les solvants chlorés **[BRO05]**.

En ce qui concerne les matériaux réactifs les plus utilisées, il s'agit principalement du fer a valence zéro (FVZ), puisque en 2005, environ 120 BPR à réactif de fer sont présentes dans le monde, dont 83 sont utilisées sur site réel **[IRT11]**. Le FVZ immobilise parfaitement les métaux lourds tels que le Cr, le Se, le Pb, l'U, le Co, le Ca, le Zn, le Cu et le Hg, les contaminants anioniques tels que le sulfate, le nitrate, le phosphate et l'arsenic et des composés organiques **[BLO98; SIM00; ZOL07]**. Le FVZ peut être associé à d'autres réactifs tels que la boue rouge et les cendres volantes dans le traitement des eaux souterraines acides **[KOM04a]**.

Le charbon actif en grains est aussi utilisé dans les BPR. Il se caractérise par une capacité d'adsorption élevée pour les composés organiques et inorganiques en raison de sa grande surface spécifique d'environ 1000 $m^2.g^{-1}$ **[SNA01]**. La calcite ($CaCO_3$) est utilisée dans la BPR et elle a montré une grande efficacité pour éliminer les polluants, comme le fluorure présent dans les eaux souterraines **[TUR08]** et réduire l'acidité (générée par l'oxydation de résidus sulfatés et de contaminants inorganiques **[AMO03; KOM04b]**.

Conclusion

La BPR est actuellement considérée comme la technique passive la plus utilisée pour le traitement des eaux souterraines polluées. Le choix du support réactif et l'étude de ses performances en termes de rétention des polluants sont une étape essentielle pour la conception d'une BPR. La capacité, l'efficacité et la longévité du matériau réactif sont des paramètres essentiels à maîtriser pour que le processus de décontamination soit efficace.
Le fer à valence zéro a montré une grande aptitude au traitement des effluents et à la stabilisation des déchets. Ce matériel sera considéré dans cette étude.

III. Les sulfates de calcium

Les sulfates de calcium sont généralement présents dans la nature sous forme de roche cristalline, il s'agit d'un gypse sédimentaire, qui se caractérise souvent par une pureté supérieure à 90%. Selon les processus de traitement du gypse ($CaSO_4.\ 2H_2O$), plusieurs phases sont susceptibles de se former l'hémi-hydrate, ou plâtre, ($CaSO_4\ 0.5H_2O$) (α ou β) et d'anhydrite (α ou β) ($CaSO_4$). Le changement de la structure cristalline dépend de la température de calcination et du procédé de déshydratation (c'est-à-dire à l'air ou sous vapeur d'eau).

Le plâtre, sulfate de calcium hémi-hydraté ($CaSO_4\ 0.5H_2O$) du type β, obtenu par déshydratation du gypse à l'air (cuisson dans des fours à 120°C) est l'un des plus anciens matériaux de construction. Les points forts du plâtre sont essentiellement sa faible densité apparente, ses bonnes propriétés d'isolant thermique en raison de sa teneur élevée en eau et de son importante porosité. Il présente aussi l'avantage d'avoir un coût de production peu élevé.

Le mot plâtre est utilisé pour nommer deux produits différents : La poudre de plâtre ou hémi-hydrate, résultant de la cuisson industrielle de gypse, et le plâtre pris, élaboré par le gâchage de l'hémi-hydrate avec de l'eau. Dans notre étude, le mot plâtre se rapporte exclusivement au plâtre pris, qui a la même structure chimique que le gypse ($CaSO_4 2H_2O$).

III.1. Hydratation et prise du plâtre

Mélangés à l'eau, les constituants de l'hémi-hydrate se réhydratent pour redonner du sulfate de calcium di-hydraté (plâtre), qui cristallise. C'est le phénomène de prise, au cours duquel se forme une pate qui durcit progressivement au fur et à mesure du développement des cristaux de di-hydrate. Le Chatelier **[LEC87]** explique ces phénomènes par la théorie de

dissolution-recristallisation. Cette théorie repose sur la différence de solubilité entre les constituants du l'hémi-hydrate et le di-hydraté. L'hémi-hydrate (solubilité à 20°C : 9,08g/L) se dissout jusqu'à saturation dans son eau de gâchage. Cette solution, saturée par rapport à l'hémi-hydrate est sursaturée au gypse (di-hydraté) moins soluble qui s'est formé (solubilité à 20°C : 2,03g/L).

Amathieu **[AMAT86]** a décrit, à l'aide de la conductimètre, les principales étapes de l'hydrataion dans le cas de solution diluées (Eau/Poudre=20) :

- Dissolution rapide du hémi-hydrate (variable selon le degré de cristallinité du semihydrate et de la température) ;
- Germination du gypse (di-hydraté), avec un délai d'apparition des premiers cristaux de 2 à 3 minutes selon la saturation du milieu ;
- Croissance des cristaux de gypse (di-hydraté) : c'est la prise au cours de laquelle les cristaux de di-hydrate se forment en aiguilles parfaitement enchevêtrées.

La réaction d'hémi-hydrate avec l'eau est accompagnée pendant la phase de cristallisation d'une augmentation du volume apparent de la masse provoquée par le grossissement des cristaux de gypse. Ce gonflement est de l'ordre de 0,2 à 1,5% et n'a que peu d'influence sur la porosité finale.

III.2. Microstructure du matériau

Lors de la phase d'hydratation du l'hémi-hydrate, les aiguilles naissent et croissent dans la solution. Elles vont se rencontrent et créer une structure résistante. Lorsqu'on observe, au microscope électronique à balayage (MEB), la microstructure du plâtre pris, on voit clairement apparaitre la structure d'aiguilles de gypse enchevêtrées (**Figure 5**). Les cristaux ne sont pas répartis de façon aléatoire : de nombreuses macles et des cristaux accolés latéralement en formant des faisceaux. Les contacts sont également variés : du simple contact entre surfaces à une interpénétration entre aiguilles de cristaux.

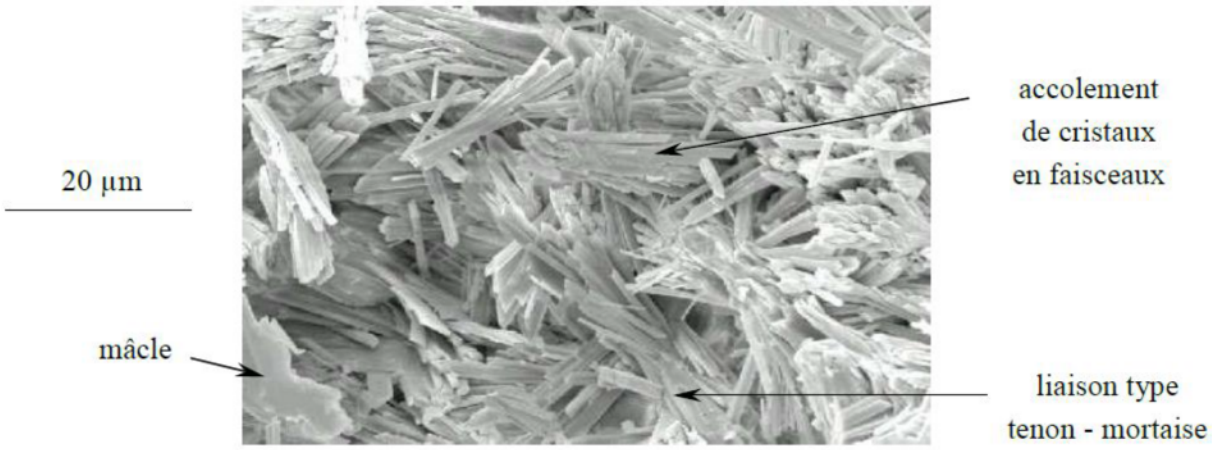

Figure 5 : Micrographie d'un faciès de plâtre pris (E/P = 0,8) **[MEI01]**

Les faciès de rupture d'échantillons de plâtre ne laissent jamais apparaitre de cristaux cassés, mais toujours désenchevêtrés. Les contacts entre cristaux de gypse (di-hydrate) constituent le point faible de la microstructure et gouvernent le comportement à la rupture du matériau.

III.3. Comportement mécanique du plâtre

Le plâtre est considéré à l'état sec lorsqu'il a subit un séchage en étuve à 45°C pendant plusieurs jours, jusqu'à obtenir un poids constant des éprouvettes.

La loi de comportement du plâtre sec est traditionnellement enregistrée en flexion. Le comportement obtenu est linéaire, avec une rupture brutale et fragile, quelle que soit la vitesse d'essai imposée. Les premières propriétés étudiées sont les plus facilement mesurables : la contrainte à la rupture, module de Young et la dureté.

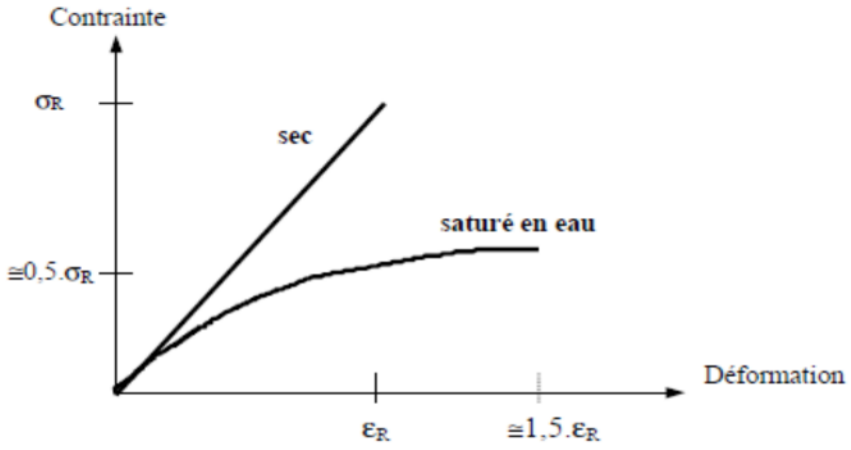

Figure 6 : Comportement mécanique du plâtre en présence d'eau **[COQ92]**

Les lois de comportement du plâtre sec ou saturé en eau sont connues depuis longtemps (**Figure 6**). On peut remarquer que la courbe contrainte – déformation est linéaire à l'état sec et qu'elle devient fortement non – linéaire en présence d'eau. La contrainte à la rupture du plâtre saturé en eau est environ égale à la moitié de celle du plâtre sec, tandis que la déformation à la rupture augmente de 50 % par rapport à l'état sec **[COQ92]**.

Conclusion

Le sulfate de calcium peut se trouver sous les formes dihydratée (gypse), hémihydratée (plâtre) et anhydrite. Le gypse et le plâtre ont une structure monoclinique. Leur structure cristalline est influencée par le processus de déshydratation. L'hydratation de l'hémihydrate obéit au mécanisme de dissolution-recristallisation. La formation du plâtre se produit par la croissance des cristaux du gypse dans la solution qui vont se rencontrer et créer une structure résistante. Les contacts entre les cristaux de gypse constituent le point faible de la microstructure et gouvernent le comportement à la rupture du plâtre.

Chapitre 2 - Rétention en milieu aqueux des ions Cu^{2+} sur des HAP naturelle et synthétique

Compte tenu des données de la littérature, la rétention des ions Cu^{2+} en milieu aqueux sur des hydroxyapatites revêt un intérêt particulier. Dans cette optique, il a été envisagé d'étudier l'effet de la nature de l'hydroxyapatite sur l'efficacité et le mécanisme de rétention des ions Cu^{2+}. Pour cela, nous avons mené des expériences de fixation des ions Cu^{2+} en batch sur une hydroxyapatite synthétique et une hydroxyapatite naturelle.

I. Présentation des hydroxyapatites utilisées

L'hydroxyapatite naturelle (HAPn) utilisée pour les expériences de sorption des ions Cu^{2+} est préparée à partir du broyage de dents extraites traitées et calcinées.

Les dents extraites sont fournies par un cabinet dentaire du centre ville de la wilaya de Tizi Ouzou. Elles ont subi au préalable un prétraitement adéquat pour les débarrasser des impuretés. Ce prétraitement comporte les opérations suivantes **[FER14]** :

- Désinfection pendant 24 heures dans un mélange eau oxygénée à 10% et une solution d'hypochlorite de sodium ;
- Lavage par une solution d'acide nitrique à 1% ;
- Lavage à l'eau distillée puis séchage à l'étuve à 30°C pendant 2 heures;
- Calcination à 850°C dans un four à moufle de marque M104 Thermo Scientific ;
- Broyage et tamisage sous un courant d'eau pour éliminer toutes les fines particules.

La poudre d'hydroxyapatite synthétique (HAPs) nous a été fournie par le laboratoire Bio-Rad (Bio-Rad®DNA Grade Bio-Gel HTP 130-0420).

Les poudres HAPn et HAPs ont été caractérisées par :

- ICP/AES avec un appareil de type THERMOSCAN 25 pour évaluer la composition en éléments Ca et P et établir ainsi la formule stœchiométrique des deux hydroxyapatites;
- Diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un appareil Brüker D2 Phaser diffractomer X'Pert PRO;
- Spectroscopie Infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR);
- Microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope à haute résolution de type Leo DSM 982 Gemini instrument.

II. Caractérisation des poudres hydroxyapatitiques utilisées

Le tableau 5 résume la composition chimique et la surface spécifique de l'HAPn et de l'HAPs. Ces résultats montrent la surface spécifique de l'HAPn est très faible par rapport à celle de l'HAPs, cependant, leurs formules stœchiométriques sont très rapprochées.

Tableau 5: Composition chimique de l'HAPn et de l'HAPs

	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	**Volume des pores (mL/100g)**	**Composition**
HAPn	1.50	12.9	$Ca_{8.92}(PO_4)_6(OH)_2$
HAPs	43.16	19.7	$Ca_{8.89}(PO_4)_6(OH)_2$

Les résultats de caractérisation par DRX, ATR-FTIR et MEB des poudres HAPn et HAPs sont présentés dans la section qui suit :

II.1. Analyse par diffraction des rayons X

La **Figure 7** présente les diffractogrammes de l'hydroxyapatite synthétique et l'hydroxyapatite naturelle.

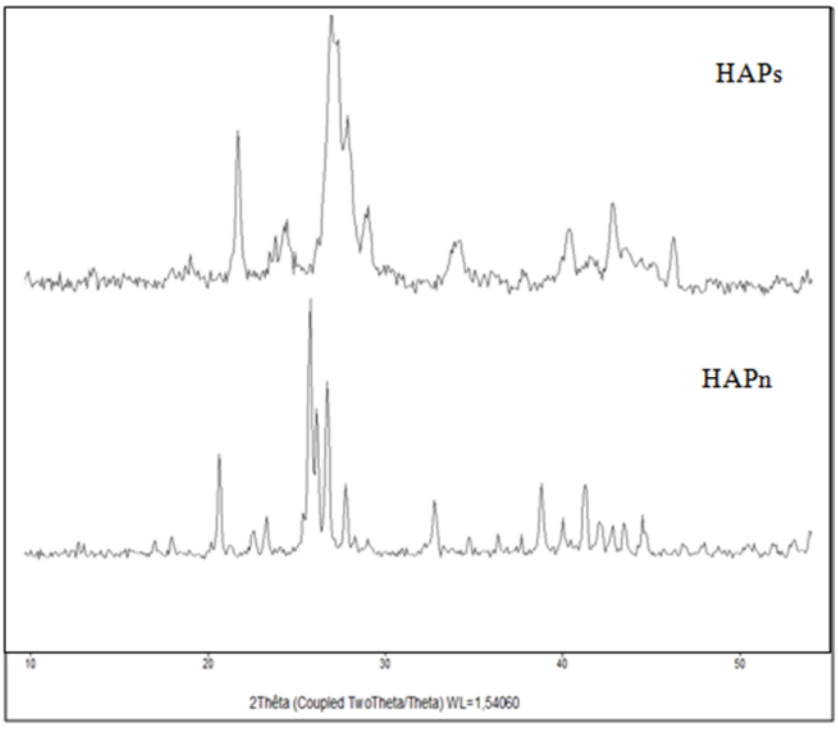

Figure 7: Diffractogrammes de l'hydroxyapatite synthétique (HAPs) et de l'hydroxyapatite naturelle (HAPn)

Les échantillons ne présentent que les pics caractéristiques de l'hydroxyapatite (JCPDS-ICDD 9-432). Dans le cas de l'HAPn, la finesse des pics atteste l'excellant état de cristallisation du solide. En revanche, les pics de diffraction de l'HAPs sont de faible intensité et les raies sont plus larges par rapport à l'HAPn, ce qui révèle une faible cristallinité de poudres et/ou la petite taille des cristallites.

II.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR)

Sur les **Figures 8** et **9** sont représentées les spectres d'absorption infrarouge des hydroxyapatites HAPs et HAPn respectivement. Ces spectres présentent les pics correspondant aux modes de vibration caractéristiques de l'hydroxyapatite **[BHA71 ; ELL94]**. On note la présence de deux pics pour les ions OH^- caractéristiques de l'hydroxyapatite, attribués aux vibrations de valence symétrique (environ3570 cm^{-1}) et aux mouvements de balancement des ions OH^- (environ 632 cm^{-1}). Une bande d'absorption intense à 1024 cm^{-1} qui est due aux vibrations de valence de P–O des ions PO_4^{3-}. Dans le cas de l'HAPs, des bandes de carbonates résiduels à 876 cm^{-1} et autour de 1420 et 1458 cm^{-1}, **[MAR05]** ainsi que des bandes des groupements NO_3 issus des résidus nitrés au environ de 1300 cm^{-1} sont observées **[DAC00]**.

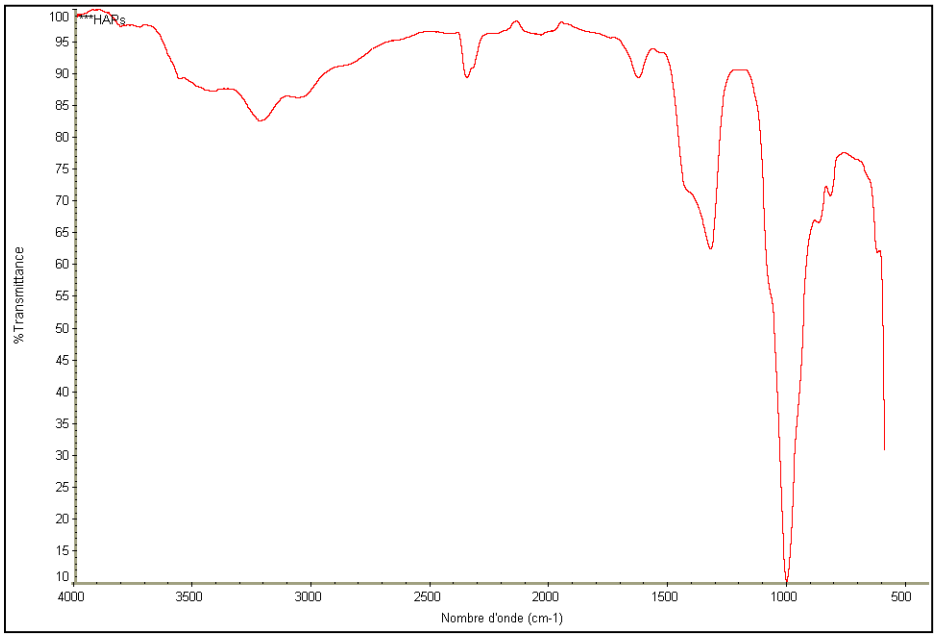

Figure 8: Spectre ATR-FTIR de l'hydroxyapatite synthétique (HAPs)

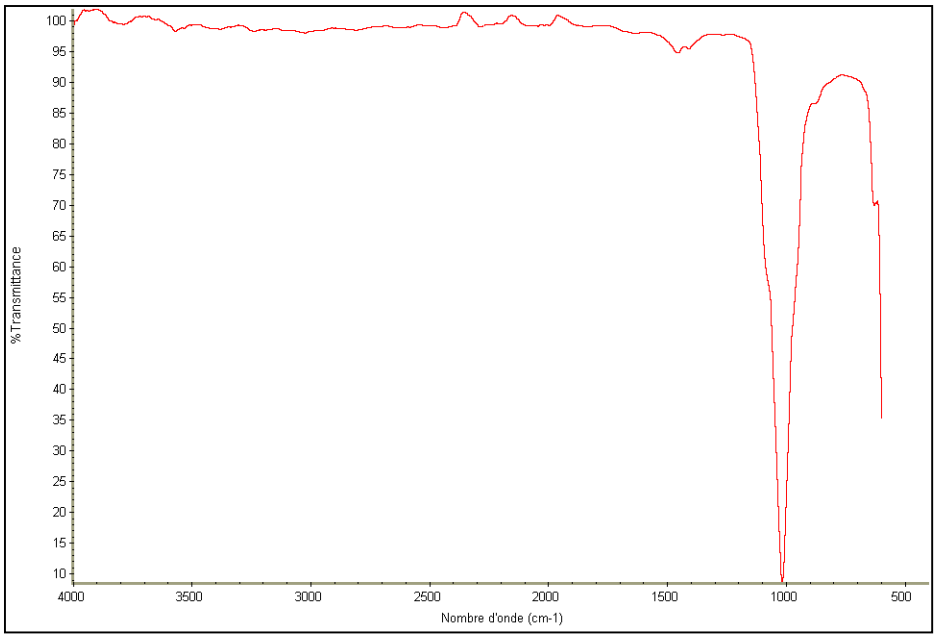

Figure 9: Spectre ATR-FTIR de l'hydroxyapatite naturelle (HAPn)

II.3. Analyse au microscope électronique à balayage (MEB)

La **Figure 10** rassemble les images prises au MEB des particules de poudre d'hydroxyapatite synthétique et naturelle.

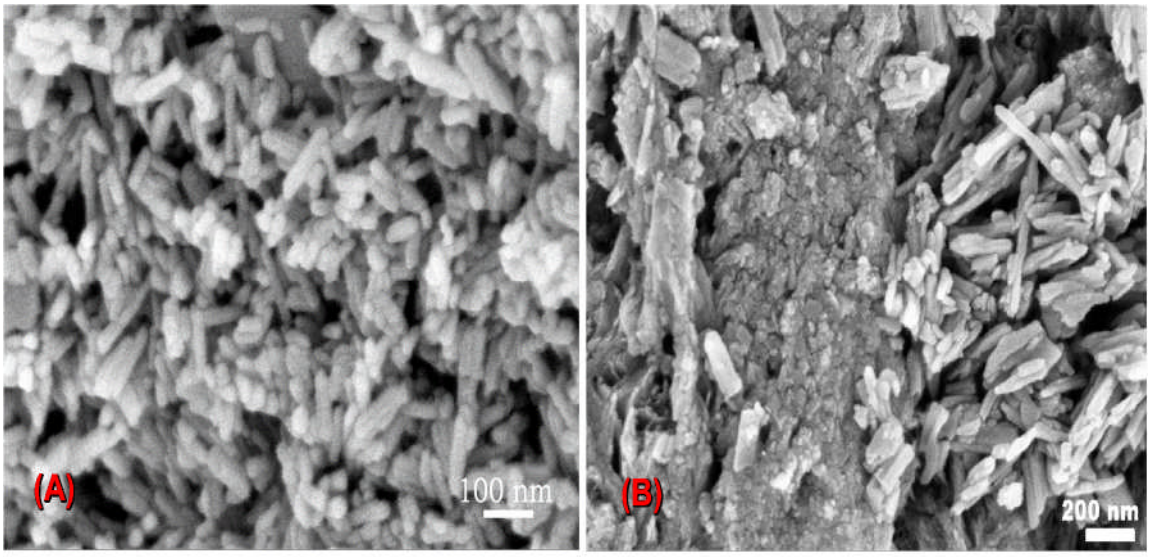

Figure 10: Images MEB de l'HAPs (A) et de l'HAPn (B)

La **Figure 10** montre que la poudre HAPs est formée de petites particules superposées, plus ou moins allongées et qui sont séparées par des pores (image A). L'HAPn présente une morphologie plus hétérogène avec la présence de tubules typiques de dentine (image B).

III. Expériences de sorption des ions Cu^{2+} par les poudres HAPn et HAPs

Les expériences de fixation des ions Cu^{2+} sur les poudres d'hydroxyapatite naturelle et synthétique ont été réalisées en mode statique. Ce mode consiste à mettre en contact, dans un flacon en polyéthylène, 0,5 g de poudre d'HAP avec 50 ml de solution de nitrate de cuivre de concentration allant de 20 à 1000mg/L placés dans un bain marie à agitation va et vient (Memmert). Des blancs sont prévus pour chaque expérience afin de détecter une possibilité de piégeage des ions métalliques par le polyéthylène. Après un temps de contact sous agitation constante, le contenu du flacon est filtré et les solutions sont analysées par ICP / AES pour évaluer la composition en éléments Cu et Ca.

L'évaluation de l'efficacité de sorption est réalisée par détermination de la capacité de sorption de l'HAP, noté q et exprimée en mg de Cu^{2+} /g d'HAP :

$$q = \frac{C_0 - C_f}{m} \times V \qquad (éq.20)$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale en ion Cu^{2+} (mg/L)

C_f : Concentration résiduelle en ion Cu^{2+} (mg/L)

m : masse d'HAP introduite en solution (g)

V : Volume de la solution de Cu^{2+} (L)

L'effet de la température sur l'efficacité d'adsorption de l'hydroxyapatite synthétique a été étudié et cela en mettant en contact, à différentes températures (20, 30, 40, 50 et 60°C) une solution de concentration 1000 mg/L en Cu^{2+} avec un rapport solide/liquide de 10g/L. Le choix des températures s'est fait par rapport à l'utilisation des flacons en polyéthylène. La résistance mécanique de ce dernier fléchit nettement dès 75°C et la température d'utilisation de ces flacons ne peut excéder le point d'ébullition de l'eau.

IV. Étude cinétique

IV.1. Cinétique de sorption

La **Figure 11** montre l'évolution de la capacité de sorption des ions Cu^{2+} au cours du temps. Nous constatons que l'allure de variation est identique pour les deux hydroxyapatites et que la sorption des ions Cu^{2+} se réalise en deux étapes :

- ✓ **Première étape** : Sorption relativement rapide des ions Cu^{2+} due à la vacance des sites d'adsorption situés à la surface des poudres d'hydroxyapatite **[FAN09]**. C'est la partie linéaire des courbes représentées sur la **Figure 11**.
- ✓ **Seconde étape** : Stabilité de la capacité de sorption et équilibre du système. Dans cette étape la sorption est très limitée (vitesse nulle) car tous les sites d'adsorption sont occupés. L'établissement du palier d'équilibre traduit cette étape.

Les courbes de la **Figure 11** montrent également que la quantité adsorbée en ions Cu^{2+} augmente proportionnellement à la concentration initiale **[FER14; FER08; HAM08]**. On constate aussi que pour les deux concentrations initiales considérées, l'hydroxyapatite naturelle donne de meilleures capacités d'adsorption comparativement à l'hydroxyapatite synthétique.

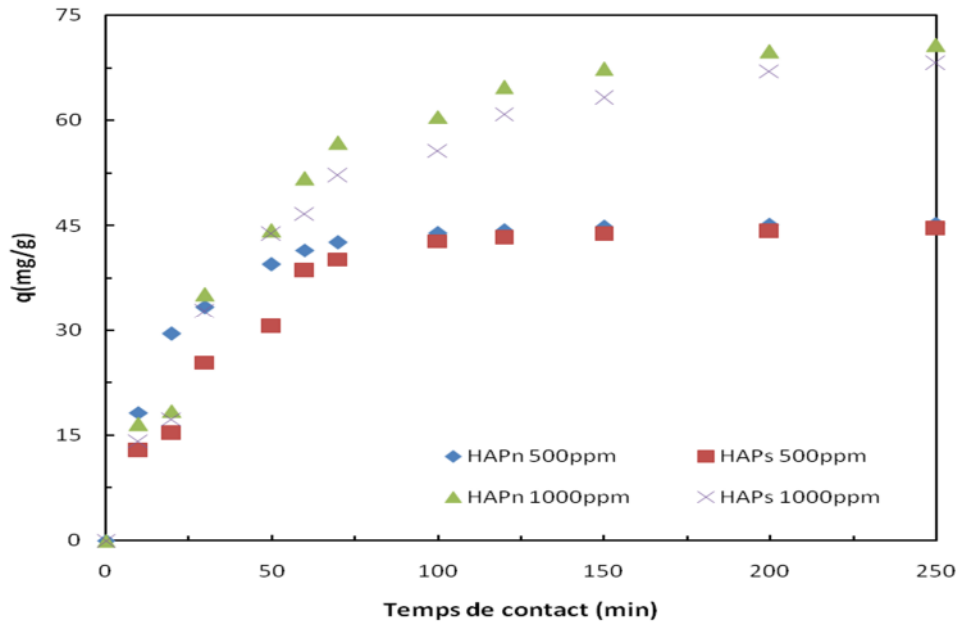

Figure 11: Cinétique de sorption du cuivre sur l'HAPs et l'HAPn. Conditions opératoires : (20°C, 10g HAP/L, pH 4)

IV.2. Modélisation de la cinétique de sorption

Afin d'évaluer les constantes de vitesse de sorption, des modèles cinétiques empiriques ont été confrontés aux résultats expérimentaux. Deux modèles cinétiques ont été développés dans la partie Annexe (**Annexe I**). Il s'agit des deux modèles cinétiques pseudos premier et second ordres **[HO98]**:

Modèle pseudo-premier ordre : $q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$ $(éq.21)$

Modèle pseudo-second ordre : $q_t = \frac{k_2 q_e^2}{(1 + K_2 q_e t)}$ $(éq.22)$

La **Figure 12** présentent le tracé des transformées linéaires des modèles cinétiques pseudos premier et second ordres pour les cas de sorption des solutions 500 et 1000ppm en ions Cu^{2+} sur les poudres HAPs et HAPn.

Les quantités adsorbées à l'équilibre q_e et les valeurs des constantes de vitesse de sorption k_1 et k_2 sont déduites pour chaque cas à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau 6**.

Tableau 6: Valeurs des paramètres cinétiques des modèles premier et second ordre évaluées pour le cas de la sorption des solutions 500 et 1000ppm en Cu2+ sur HAPn et HAPs

		Pseudo-premier ordre			**Pseudo second-ordre**		
	$q_{e,exp}$	$q_{e,cal}$	k_1	R^2	$q_{e,cal}$	k_2	R^2
HAPn 500ppm	45.13	47.44	0.028	**0.988**	50.02	0.0016	0.979
HAPn 1000ppm	68.07	72.62	0.018	**0.988**	90.91	0.0003	0.972
HAPs 500ppm	44.02	42.82	0.025	**0.980**	52.63	0.0007	0.967
HAPs 1000ppm	66.10	66.27	0.016	**0.977**	83.33	0.0002	0.955

A partir des résultats enregistrés sur la **Figure 12** et le **Tableau 6**, on constate qu'avec le modèle cinétique de second ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, évaluée expérimentalement, est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement, est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle cinétique de premier ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas de la sorption du cuivre par les hydroxyapatites vu les valeurs obtenues des coefficients de corrélation R^2 qui sont très proches de l'unité.

La conformité de nos résultats au modèle pseudo-premier ordre suggère que le taux de sorption en ions Cu^{2+} est proportionnel au nombre de sites vacants au niveau du matériau adsorbant **[ALB14 ; ALB13]**.

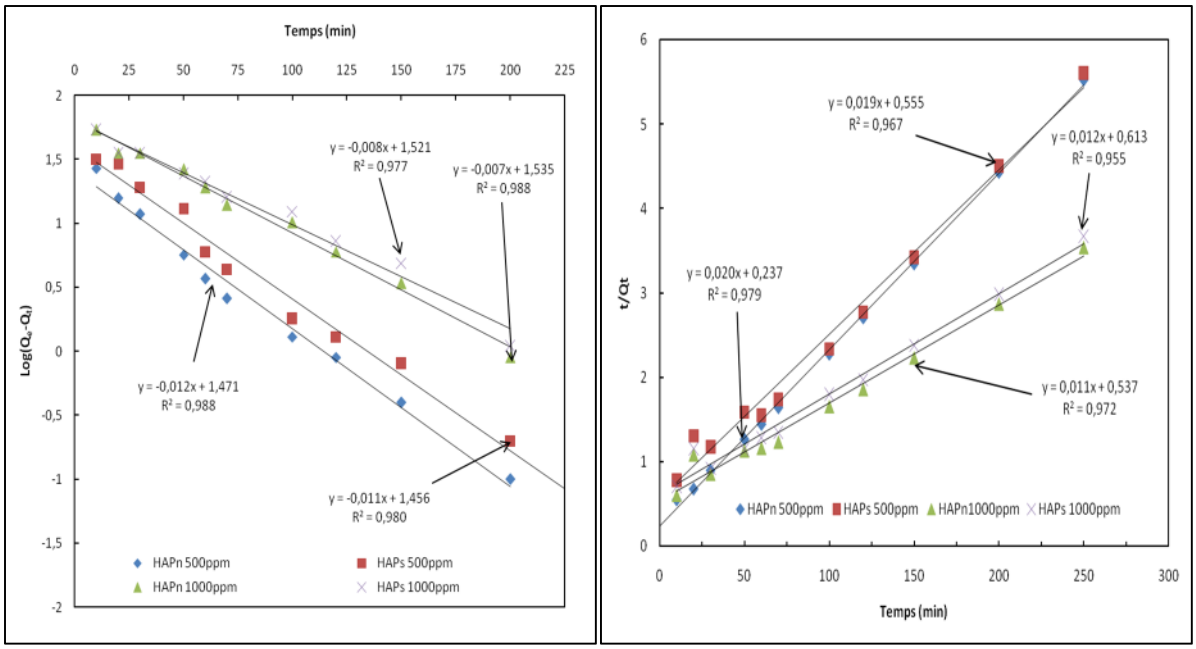

Figure 12: Tracé de la forme linéaire des modèles premier et second ordre pour les cas de la sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPn et HAPs

IV.3. Effet de la température sur le processus de sorption

Les courbes de la **Figure 13** traduisent l'effet de la température en fonction du temps de contact sur les quantités adsorbées en ions Cu^{2+} par l'hydroxyapatite synthétique.

Des données de la **Figure 13**, nous constatons que la quantité d'ions Cu^{2+} adsorbée augmente en fonction la température. Pour un temps de contact de 60 min, la quantité d'ions Cu^{2+}adsorbée passe de 46.70 à 97.88 mg/g pour une température allant de 20 à 60°C. L'augmentation de la température favoriserait la mobilité des ions de cuivre et produirait un effet de gonflement de la structure interne de l'hydroxyapatite. Elle favoriserait aussi la diffusion des adsorbats à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution **[DO03; VEB07 ; YOS93b]**. Par conséquent, l'augmentation de la température aurait un effet sur la capacité d'adsorption **[ALQ00]**.

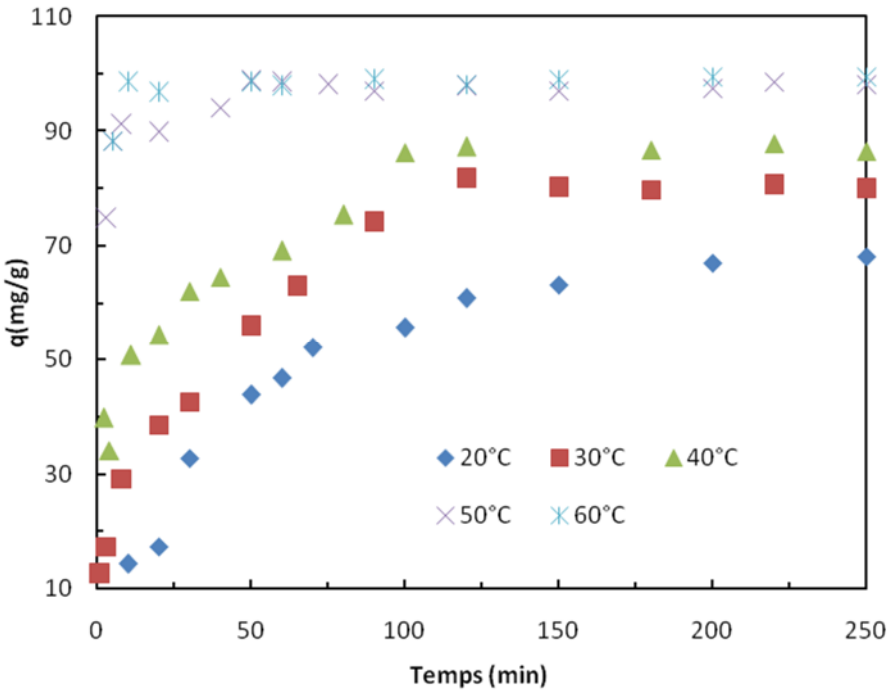

Figure 13: Evolution de la quantité d'ions Cu^{2+} adsorbée par l'hydroxyapatite synthétique en fonction du temps (1000ppm, 10g HAPs/L, pH 4)

IV.4. Etude thermodynamique du processus de sorption

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) **[RYT03]**.

La quantification de la variation de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La variation de chaleur d'adsorption ΔH est calculée à l'aide de l'équation de Gibbs–Helmholtz **[ELR06** ; **MOB10]**:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad (éq.23)$$

Avec:

ΔH : Variation d'Enthalpie (Joule/mole)

ΔG : Variation d'Enthalpie libre (Joule/mole)

ΔS : Variation d'Entropie (Joule/mole K)

T : Température (K)

L'enthalpie libre ΔG est souvent évaluée par la relation suivante :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \qquad (éq.24)$$

Où K_d est la constante de distribution. Elle représente la variation du partage solution-solide et peut être évaluée par la relation suivante :

$$K_d = (\frac{C_e}{C_o - C_e})(\frac{m}{V}) \qquad (éq.25)$$

Où :

C_0 : concentration initiale des ions Cu^{2+} en solution.

C_e : concentration résiduelle en ions Cu^{2+} à l'équilibre.

V : volume de la solution métallique (ml)

m : masse d'adsorbant introduit en solution (g)

R : constante des gaz parfaits (8.314 Joule/mole K)

Les paramètres thermodynamiques, ΔH et ΔS , du processus de sorption des ions Cu^{2+} par l'hydroxyapatite sont déterminés graphiquement en représentant l'évolution de Δ*G* en fonction de la température du milieu en degré Kelvin (**Figure 14**).

D'après la **Figure 14**, nous avons obtenu une droite avec un coefficient de corrélation proche de 1, ce qui nous permet de déduire graphiquement l'enthalpie ΔH et l'entropie ΔS.

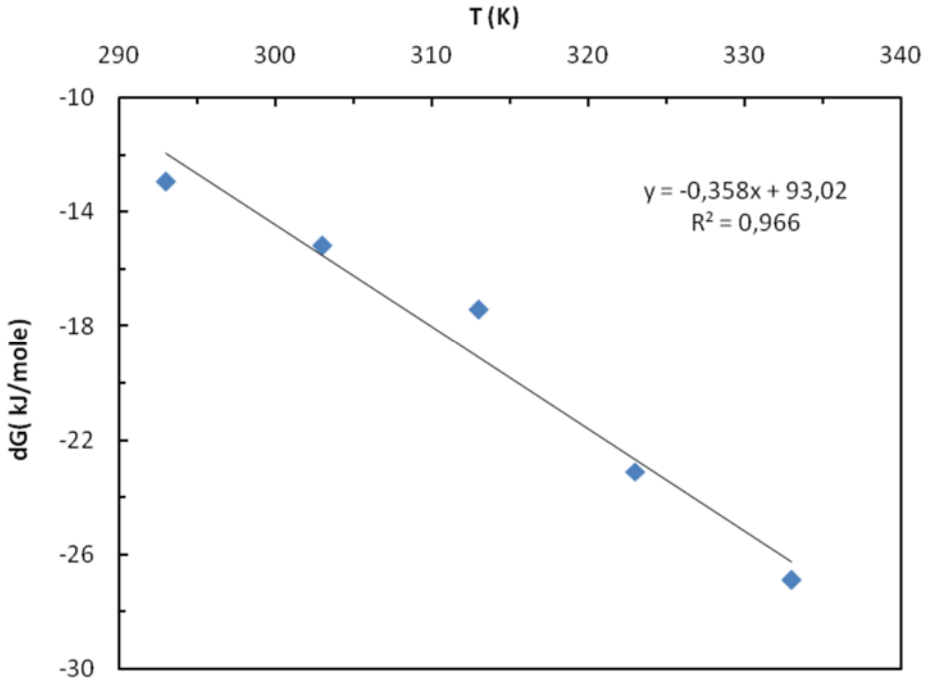

Figure 14: Evolution de l'enthalpie libre ΔG en fonction de la température pour le cas de la sorption des ions Cu^{2+} sur l'HAPs

Les valeurs négatives de l'enthalpie libre ΔG données sur le **Tableau 7**, montrent que le processus de sorption des ions Cu^{2+} sur l'hydroxyapatite synthétique est un processus spontané et favorable.

Tableau 7: Paramètres thermodynamiques du processus de sorption des ions Cu2+ sur l'hydroxyapatite synthétique HAPs

Température (K)	ΔG (kJ/mole)	ΔH (kJ/mole)	ΔS (J/mole.K)
293	– 12.493		
303	– 15.189		
313	– 17.424	93.02	358
323	– 23.106		
333	– 26.896		

Les valeurs positives de l'enthalpie ΔH et de l'entropie ΔS confirment que la sorption des ions Cu^{2+} sur l'hydroxyapatite est un processus endothermique accompagné par un désordre du milieu. De plus la valeur 93,02 kJ/mol de l'enthalpie confirme que la sorption des ions Cu^{2+} sur les deux hydroxyapatites est une chimisorption. Ces résultats confirment aussi la grande affinité de l'hydroxyapatite vis-à-vis des ions Cu^{2+} **[MOB10]**.

V. Isothermes de sorption

Pour modéliser l'isotherme d'équilibre, certains modèles d'isotherme d'adsorption que l'on retrouve dans la littérature ont été utilisés pour déterminer le plus adapté pour rendre compte de la sorption des ions Cu^{2+} sur l'hydroxyapatite.

Deux modèles décrits dans la partie annexes (**Annexe III**) ont été utilisés pour modéliser l'équilibre obtenu en fin de réaction. Ces deux modèles sont parmi les plus utilisés dans la littérature pour décrire les équilibres de sorption des ions métalliques à l'état de traces sur des matrices phosphocalciques **[BAI07 ; COR07]**. Ils offrent en général une bonne prédiction des capacités de sorption à l'équilibre dans des conditions opératoires bien définies:

Le modèle de LANGMUIR : $q_e = q_{\max} \dfrac{K_L Ce}{1 + K_L Ce}$ $(éq.26)$

Le modèle de FREUNDLICH : $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$ $(éq.27)$

L'étude de la cinétique de fixation des ions Cu^{2+} sur les hydroxyapatite synthétique et naturelle a montré qu'un état stationnaire est atteint au bout de 150min de contact solution hydroxyapatite. A cet effet, nous avons établi les isothermes de sorption à 20°C et à pH 4 en mettant en contact pendant 3 heures 0,5g d'HAP avec 50 ml de solution de cuivre. La concentration résiduelle (à l'équilibre) du cuivre en solution notée C_e (exprimée en mg/L) est

mesurée par ICP/AES. La quantité d'ions Cu^{2+} retenue par gramme d'HAP, notée q_e (exprimée en mg par gramme d'HAP) est calculée à l'aide de la relation $(éq.20)$.

Nous représentons sur la **Figure 15** les isothermes de sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPn et HAPs. Les allures obtenues ont la forme d'une isotherme de type **I** ou **L** (**Annexe II**). La quantité d'ions Cu^{2+} retenue par gramme d'HAP augmente plus au moins rapidement pour les faibles concentrations, puis s'atténue pour atteindre l'équilibre correspondant à la saturation de l'hydroxyapatite.

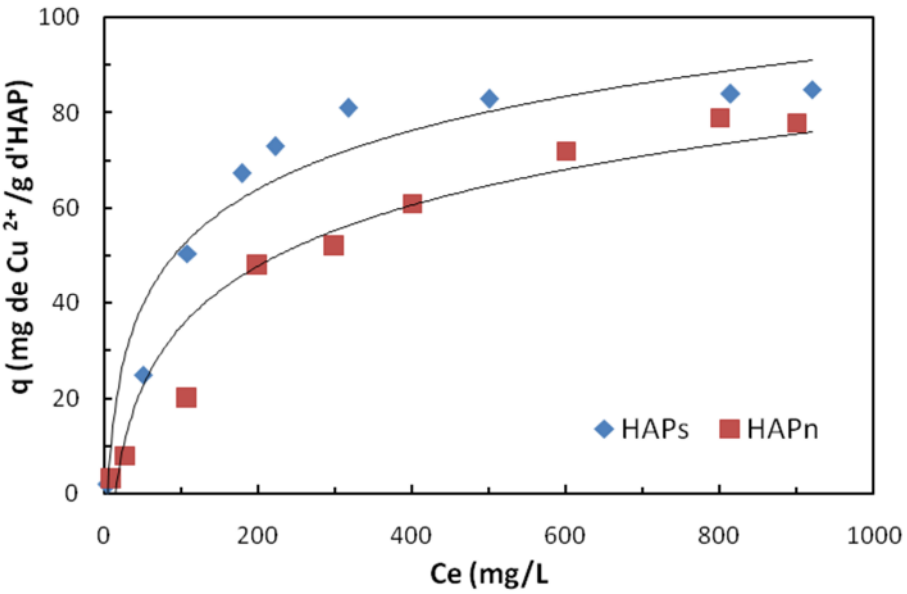

Figure 15: Isotherme de sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPs et HAPn

Pour déterminer lequel des modèles de Langmuir ou Freundlich est le plus représentatif de ces isothermes, nous avons tracé les transformées linéaires des équations de Langmuir et Freundlich **[CHI92**; **MON02]**:

Transformée linéaire de l'équation de Langmuir : $$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \qquad (éq.28)$$

Transformée linéaire de l'équation de Freundlich : $$\log q_e = \frac{1}{n_F} \log C_e + \log K_F \qquad (éq.29)$$

Nous représentons sur les **Figures 16** et **17** les transformées des équations de Langmuir et de Freundlich. Nous indiquons sur ces figures le coefficient de régression R^2 correspondant à chaque droite. Nous constatons que ce coefficient est supérieur à 0.97 avec le modèle de Langmuir mais inférieur à 0.87 pour celui de Freundlich. Ceci confirme que le modèle de Langmuir modélise mieux nos résultats de sorption des ions Cu^{2+} sur les deux

hydroxyapatites. Le comportement de type Langmuir de ces isothermes correspond donc à une forte affinité du cuivre pour la surface de l'HAP synthétique et naturelle, associée à une diminution des sites de sorption disponibles. Le fait que le modèle de Langmuir apporte une bonne prédiction des équilibres thermodynamiques de notre système confirme que le phénomène d'adsorption en surface est prépondérant et il suggère l'adsorption d'une monocouche de cuivre à la surface des particules **[SEB13]**.

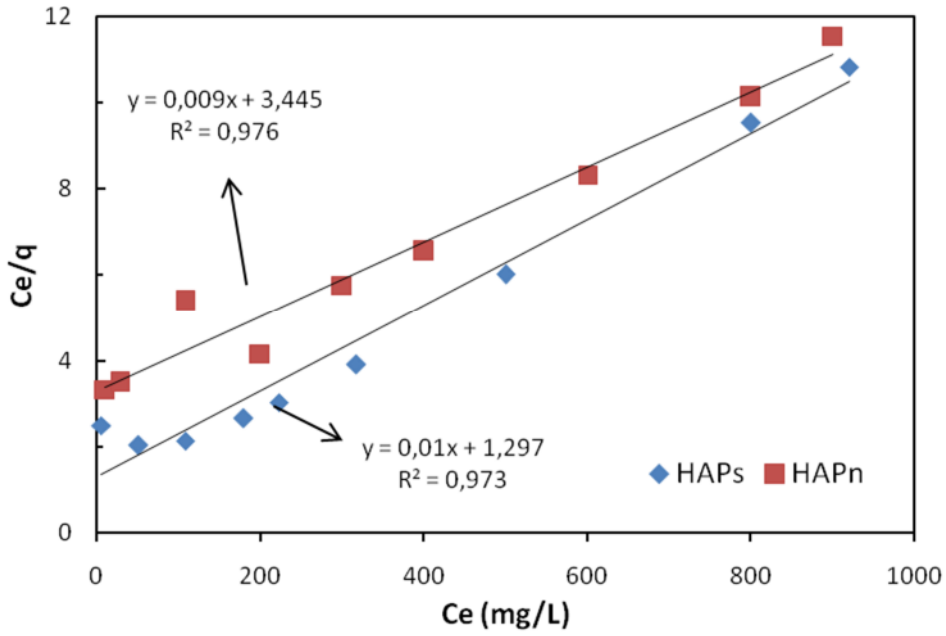

Figure 16:Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Langmuir

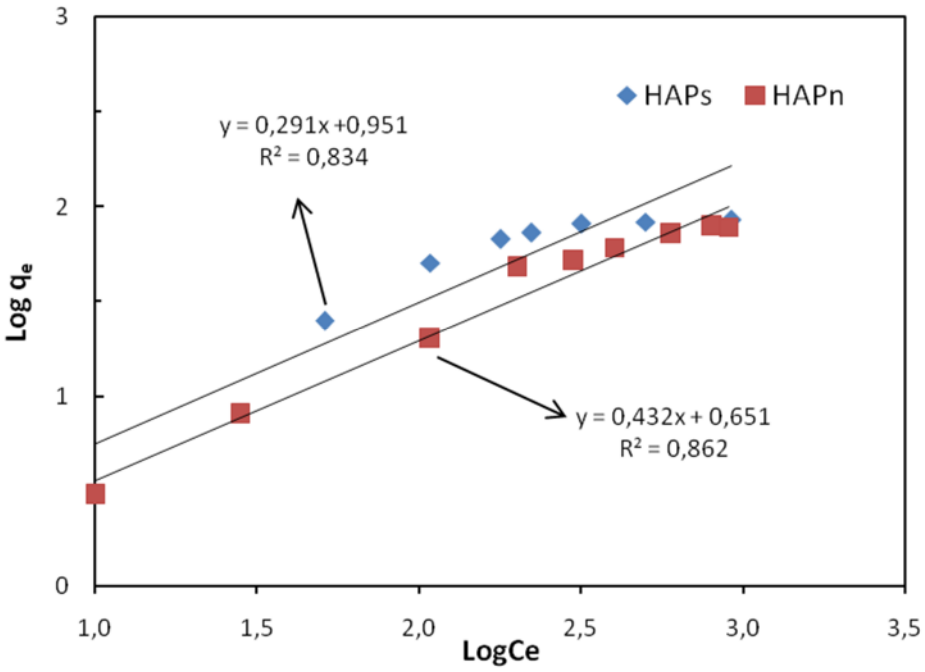

Figure 17:Tracé de la transformée linéaire de l'équation de Freundlich

Les équations des droites de régression représentées sur les **Figures 16 et 17** nous permettent de déduire les valeurs des paramètres correspondant aux deux modèles ; elles sont regroupées dans le **Tableau 8**.

Tableau 8: Valeurs des paramètres de Langmuir, de Freundlich et du facteur R_L

Paramètres	HAPs	HAPn
q_{max} (mg/g)	99,01	111,11
k_L (L/mg)	0,008	0,003
R_L	0,111-0,862	0,250-0,943
n_F	3,436	2,315
K_F (L/mg)	8,933	4,477

Le calcul de la constante adimensionnel R_L de l'isotherme de Langmuir, appelé paramètre d'équilibre ou facteur de séparation, à partir de la relation $(éq.30)$ permet de conclure que l'isotherme de sorption des ions Cu^{2+} sur les deux hydroxyapatites HAPs et HAPn est favorable **[HAL66]** (**Annexe III**).

$$R_L = \frac{1}{1 + k_l . C_o} \qquad (éq.30)$$

Avec : k_l (L/mg) est la constante de Langmuir

C_0 (mg/L) est la concentration initiale en ions Cu^{2+}

Par ailleurs, les valeurs supérieures à 1, du facteur n_F du modèle de Freundlich, nous permettent de confirmer la grande affinité de l'hydroxyapatite vis à vis des ions Cu^{2+}. En effet, des valeurs comprises entre 1 et 10 indiquent une bonne affinité du matériau pour l'élément adsorbé **[RAN02]**.

Les capacités maximales de sorption estimées par le modèle de Langmuir montrent une forte affinité des ions Cu^{2+} pour la surface de l'HAP et une forte potentialité pour leur rétention en solution. Les capacités obtenues de l'ordre de 100 mg Cu/g HAPs et 110 mg Cu/g HAPn sont supérieures à celles référencées dans la littérature pour des matrices adsorbantes minérales comme des charbons actifs issu de coques d'arachides **[PER96]**, zéolite naturelle **[ERD04]**, bentonite naturelle **[KAR09]**, Kaolinite **[YAV03]**, mais inferieure à celle de l'os de poisson prétraité **[KIZ10]** (**Tableau 9**).

Tableau 9: Comparaison des capacités d'adsorption du cuivre par différent adsorbants

Adsorbants	**q (mg/g)**	**Référence**
Bentonite Naturelle	7,9	**[KAR09]**
zéolite Naturelle	8,9	**[ERD04]**
Kaolinite	10,7	**[YAV03]**
Cellulose	7,0	**[ACE01]**
Charbon issu de coques d'arachides	65,5	**[PER96]**
Charbon actif	4,4	**[CHU00]**
Os de poisson prétraités	150,7	**[KIZ10]**
HAPn	111,1*****	Notre étude
HAPs	99,01*****	Notre étude

VI. Mécanisme de sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPn et HAPs

Afin de rendre compte du mécanisme de rétention en milieu aqueux des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPn et HAPs, nous avons suivi l'évolution de la quantité d'ions Cu^{2+} retenue sur les poudres HAPn et HAPs en fonction de celle d'ions Ca^{2+} libérée en solution. Aussi nous avons réalisé des projections MEB sur des poudres d'HAPn et HAPs ayant été mises en contact, durant 03 heures, avec une solution de Cu^{2+} à 100ppm. Les résultats sont représentés sur les **Figures 18** et **19**.

La **Figure 18** présentant la variation de la quantité d'ions Cu^{2+} retenue par gramme d'HAP en fonction de celle d'ions Ca^{2+} libérée en solution montre une évolution linéaire. La quantité d'ions Cu^{2+} retenue par gramme d'apatite est d'environ 60% égale à celle d'ions Ca^{2+} libérée en solution. Ceci laisse suggérer que le mécanisme dominant lors de la sorption des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPn et HAPs est l'échange d'ions entre les ions Ca^{2+} et Cu^{2+}. Ce phénomène d'échange d'ions entre les cations métalliques divalents et les ions Ca^{2+} provenant des hydroxyapatites a été rapporté par plusieurs auteurs **[COR08; FER14; FER08; SLJ09]**.

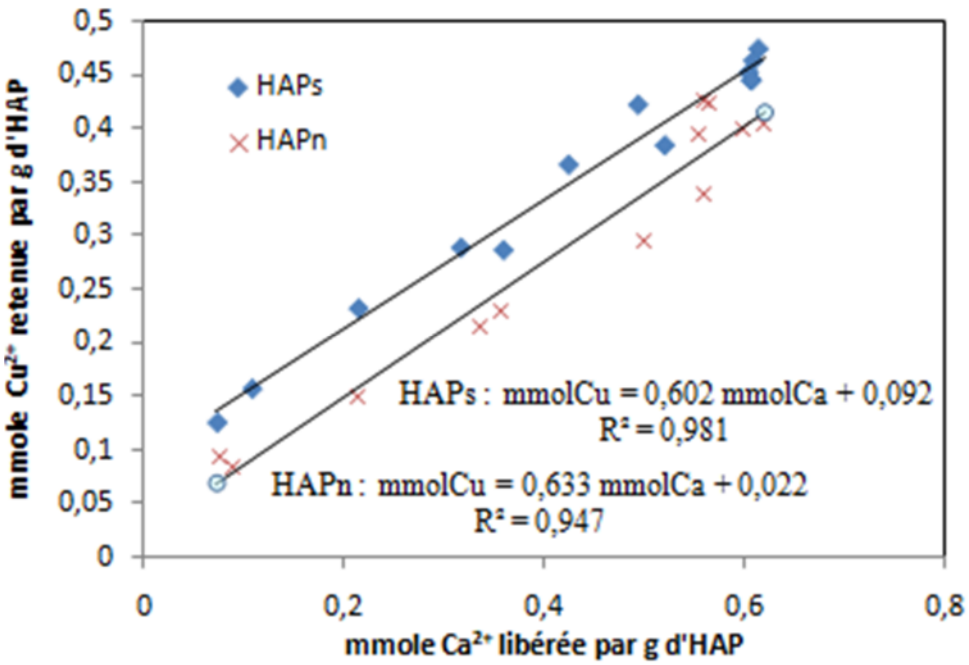

Figure 18: Evolution de la quantité d'ions Cu^{2+} retenue sur les poudres HAPn et HAPs en fonction de celle d'ions Ca^{2+} libérée en solution (T= 20°C ; pH4 ; rapport HAP/solution = 10g/L ; Temps de contact 03heures)

Par ailleurs, les images MEB regroupées sur la **Figure 19**, rendent compte d'une éventuelle précipitation de phosphate de cuivre ($Cu_3(PO_4)_2$) et de libethenite ($Cu_2(PO_4)$ OH) à la surface de la poudre HAPn tels que suggéré par plusieurs travaux antérieurs **[COR08; FER14; FER08; SLJ09]**.

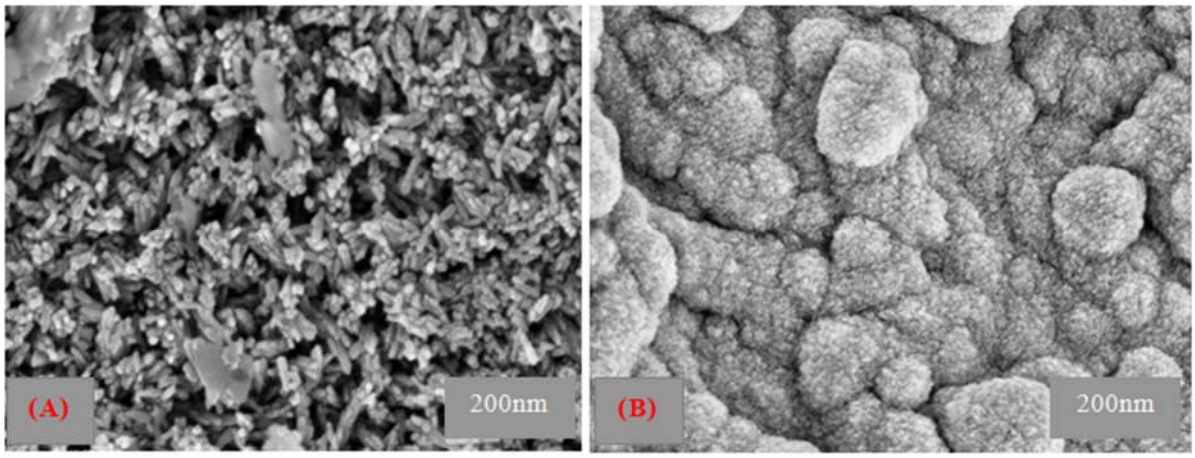

Figure 19: Images MEB des poudres HAPs (A) et HAPn (B) après 03 heures de contact avec une solution aqueuse d'ions Cu^{2+} à 100ppm

Conclusion

L'étude de la sorption des ions Cu^{2+} sur les hydroxyapatites synthétique et naturelle a montré l'efficacité de ces adsorbants pour l'élimination de ces ions en milieu aqueux. Les résultats obtenus ont montré que l'hydroxyapatite naturelle est autant efficace que l'hydroxyapatite synthétique. Ceci est encourageant puisque l'hydroxyapatite naturelle est abondante dans la nature sous des formes variées et pourrait donc être utilisée à des fins de dépollution à moindre coût. Nous avons enregistré une capacité d'adsorption de 111 et 99 mg d'ions Cu^{2+} par grammes d'HAPn et HAPs respectivement.

- La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo premier ordre.
- L'adsorption du cuivre sur les poudres d'hydroxyapatites est un processus spontané et endothermique caractérisé par un désordre du milieu.

La modélisation de l'équilibre d'adsorption a permis de constater que le modèle de Langmuir décrit mieux l'isotherme de fixation des ions Cu^{2+} sur les poudres HAPn et HAPs.

Toutefois, il semble que les mécanismes mis en jeu lors de la rétention des ions Cu^{2+} sur la poudre HAPn est un échange d'ions couplé à une précipitation de phosphate de cuivre et de libethenite. Par contre, pour le cas de l'HAPs le mécanisme dominant étant un échange d'ions entre les ions Ca^{2+} provenant de l'hydroxyapatite et les ions Cu^{2+} de la solution aqueuse.

Chapitre 3 - Dissolution de l’Hydroxyapatite synthétique

L'hydroxyapatite, $Ca_5(PO_4)_3OH$, est considérée comme l'un des phosphates de calcium les moins solubles que l'on trouve dans la nature **[ADC13 ; FIL02]**. Une connaissance détaillée des mécanismes contrôlant la stabilité de ce minéral est essentielle pour prévoir le relarguage des phosphates et la régulation des écosystèmes **[BEN09]** ainsi que pour son utilisation dans la dépollution des eaux **[HAR07 ; VAL98 ; ZHU16a]**.

Un certain nombre d'études ont porté sur la solubilité de l'hydroxyapatite, proposant ainsi plusieurs mécanismes de dissolution **[CHA07 ; DOR97 ; HAR07 ; FUL02 ; KAU79]**. En raison de sa faible solubilité, la cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite peut être contrôlée par des réactions se produisant à la surface du minéral nécessitant l'identification des sites actifs **[CHR99]**.

Plusieurs travaux ont suggéré que, lors de la réaction de dissolution, une partie des ions libérés peut être « réabsorbée » par la surface du minéral formant ainsi des couches de phosphate de calcium **[BER10 ; BER06 ; MAF92 ; THO93]**.

Dans ce chapitre, nous avons étudié la dissolution de l'hydroxyapatite synthétique dans l'eau. L'évolution de la composition de la solution a été analysée et les modifications de surface ont été étudiées par spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR).

I. Techniques expérimentales

I.1. L'hydroxyapatite synthétique

Pour éviter l'hétérogénéité des d'hydroxyapatites naturelles et la variation dans la composition des hydroxyapatites synthétiques, nous avons choisi un produit industriel, la TCP308 de l'entreprise Prayon. Elle a été synthétisée industriellement par une méthode reproductible qui ne nécessite pas d'étape d'évaporation d'eau et de traitement thermique. L'hydroxyapatite nous a été fournie sous forme de pourde blanchatre avec une taille moyenne des particules comprise entre 200 et 800 nm et de surface spécifique de 7 m^2g^{-1}. La caractérisation de cette poudre par ATR- FTIR, ATG, DRX et MEB est donnée dans les paragraphes correspondant aux techniques citées.

La composition élémentaire de cette poudre a été déterminée en dissolvant 0,1 g d'HAP dans 10 ml d'acide nitrique concentré de qualité analytique (AnalaR NORMAPUR®). Après filtration et dilution adéquate, le calcium a été déterminé par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP/AES) de marque Jobin Yvon Horiba

Y2000 et le phosphate par spectroscopie UV-visible (Evolution 220, Thermoscientifique) en utilisant la réaction colorimétrique du complexe acide phosphovanadomolybdique **[MUR62]**. La composition élémentaire de l'hydroxyapatite (TCP308) est de 0,113 (mole/L) en calcium et de 0,068 (mole/L) en phosphate total.

I.2. Cinétique de dissolution

1g d'HAP est mis en contact avec 25ml d'eau dé-ionisée dans des flacons en polypropylène de 50 ml fermés, placés dans un bain marie à agitation va et vient (Memmert). Le temps de contact solide / liquide varie d'une heure à 22 jours et les températures de dissolution étudiées sont : 25 °, 50 ° et 70 ° C. La vitesse d'agitation est maintenu constante à 150 m^{vt}/min, laquelle permet un bon contact entre les particules de l'HAP et l'eau dé-ionisée. Après un temps de contact, le flacon est retiré et la suspension est filtrée par filtre à seringue (AnalyporePVDF 0,45 μm). La solution filtrée est séparée en deux. La première partie est destinée à la mesure du pH (immédiatement après la filtration) à l'aide d'un pH-mètre ORIAM 290. En raison de la sensibilité du pH-mètre, l'électrode en verre est préalablement étalonnée à l'aide de tampons (NIST) placées dans un bain-marie à 25 °, 50 °et 70 ° C (± 0,01). La seconde partie est analysée en Ca par (ICP/AES) et le phosphate est déterminé par spectroscopie UV-visible **[MUR62]**. La fraction solide récupérée après filtration est séchée à l'étuve, puis broyée dans un mortier en agate et caractérisé par DRX, MEB et FTIR-ATR.

II. Evolution de la composition de la solution

L'évolution de la composition chimique du calcium et du phosphate en fonction du temps est reportée sur la **Figure 20**, tandis que les pH et les rapports molaires Ca/P sont reportés sur les **Figures 21** et **22**, respectivement.

À 25°C, la concentration du calcium augmente légèrement en fonction du temps et atteint son état d'équilibre après 24 heures de dissolution. À cette température, le phosphate total dissous augmente au cours des huit premières heures, puis diminue pour atteindre un équilibre après 168heures de contact.

À 50 et 70°C, la concentration du calcium augmente respectivement durant les six premières heures de contact, puis diminue pour atteindre rapidement un état stationnaire. De plus, aux températures les plus élevées, le relarguage du phosphore en solution est plus rapide.

Nous constatons que lorsque la température passe de 25 à 70°C, la concentration du calcium à état stationnaire est d'environ trois fois plus faible, tandis que celle du phosphore total baisse d'un ordre de grandeur.

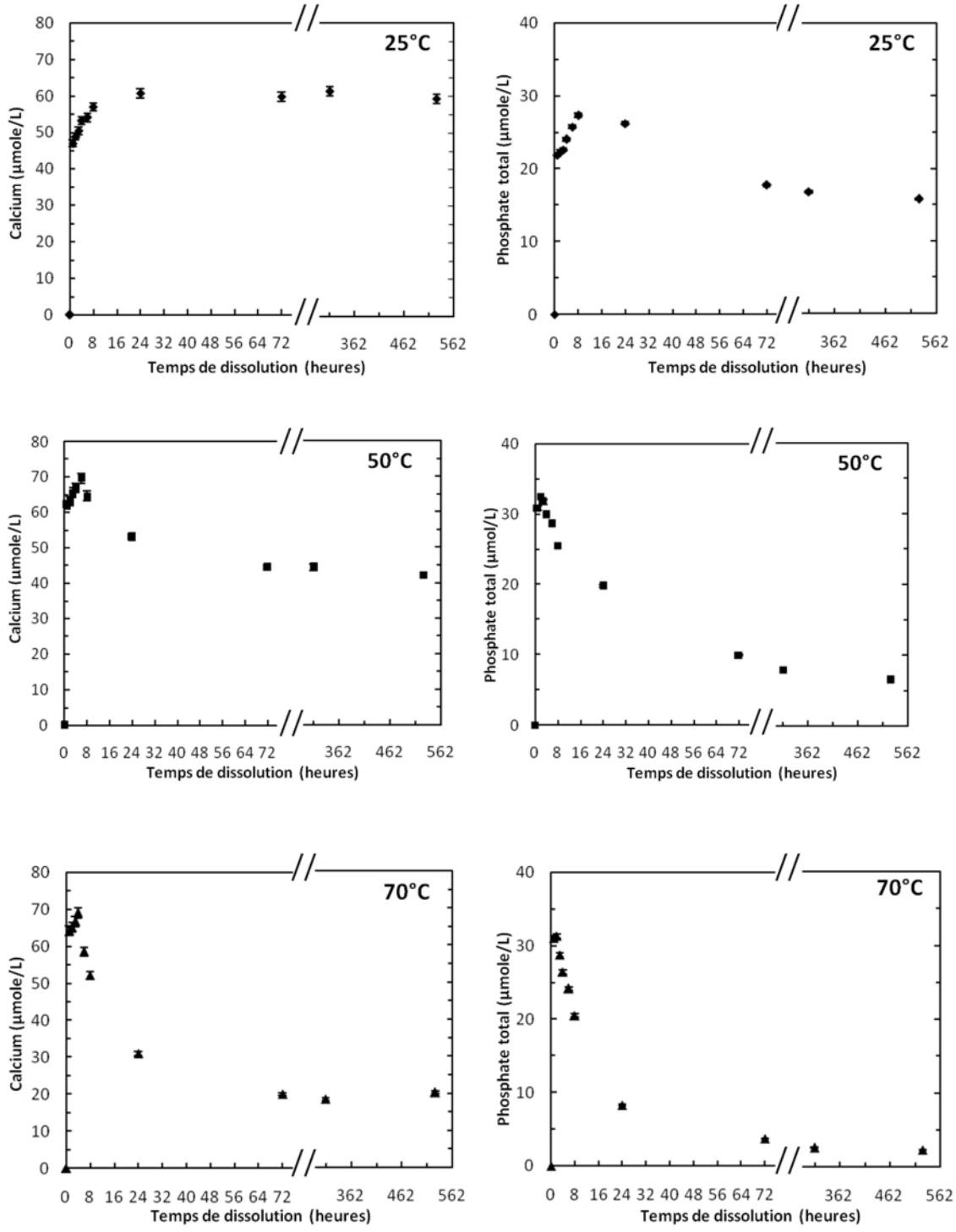

Figure 20: Evolution de la concentration du calcium et du phosphate total en solution en fonction du temps et à différentes températures

La **Figure 22** montre que, durant les premières heures d'interaction, le rapport molaire Ca/P dissout correspond à la stœchiométrie du minéral dissous (1,67 ± 0,05). Après 24 heures, elle augmente à 2,30 ± 0,07 et 3,70 ± 0,11 à 25 °C et 70 °C, respectivement. Dans toutes les conditions expérimentales, nous avons constaté que, quelle que soit la température de dissolution, la valeur du pH augmente légèrement au cours des premières heures, de 6,7 à 7,3 (**Figure 21**).

Les résultats de cette étude montrent que la dissolution de l'HAP peut rapidement s'écarter de la congruence confirmant ceux des travaux antérieurs **[BEN09b ; KAU79 ; MIK76; PEA95 ; SMI74; ZHU09]**.

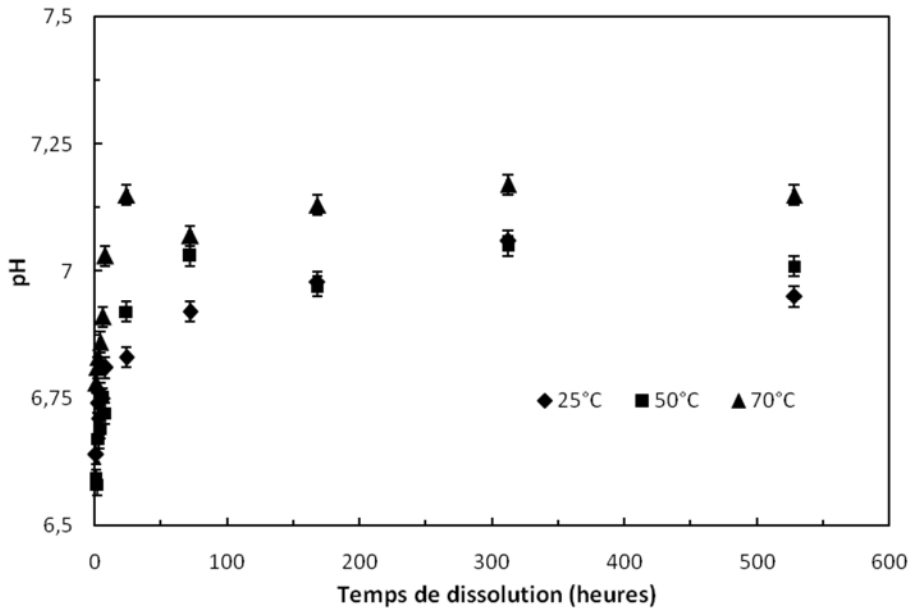

Figure 21: Evolution du pH en fonction du temps et à différentes températures

Cependant, notre étude montre que les concentrations du calcium et du phosphore en solution et à l'état stationnaire diminuent lorsque la température augmente pour des pH constants. Ceci confirme l'importance de la température sur le processus de dissolution de l'hydroxyapatite.

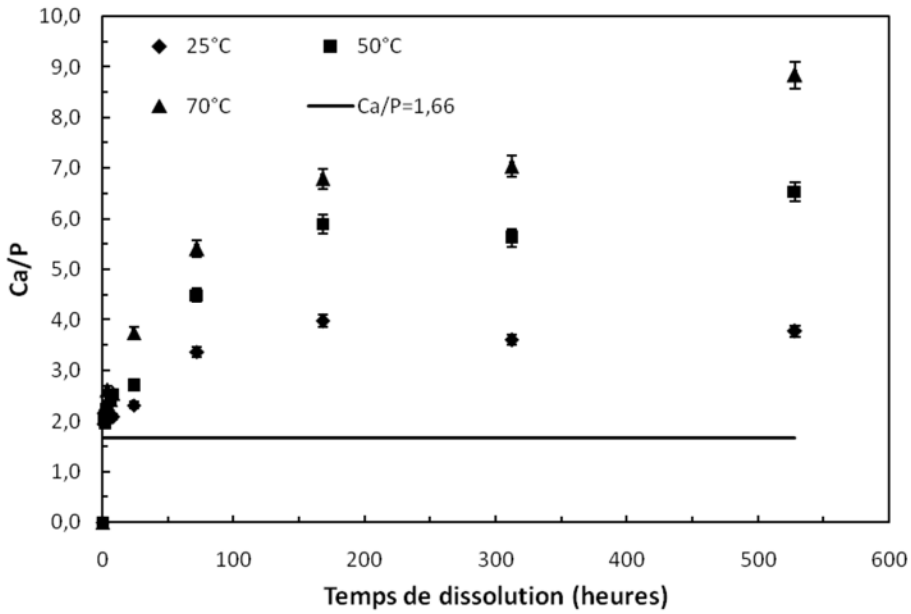

Figure 22: Evolution du rapport Ca/P en solution en fonction du temps et pour différentes température

III. Caractérisation de la surface de l'hydroxyapatite

La **Figure 23** regroupe les images MEB de l'hydroxyapatite initiale (A) et de l'hydroxyapatite après dissolution dans l'eau durant 7 jours à 25°C (B). Les photos montrent que l'hydroxyapatite initiale est formée de grains euhédraux de taille moyenne comprise entre 200 et 800nm. Après dissolution, l'image MEB révèle que les particules apparaissent ″agglomérées″ avec la présence éventuelle de couches ″amorphes″ recouvrant partiellement les grains d'hydroxyapatite, suggérant ainsi le développement possible de nouvelles phases.

Cependant, les diffractogrammes des HAP après dissolution durant 7 jours à différentes températures (**Figure 24**), ne montrent aucune autre trace de phase de phosphate de calcium, même si nous ne pouvons exclure la présence éventuelle de nouvelles phases de faible abondance et / ou de faible cristallinité.

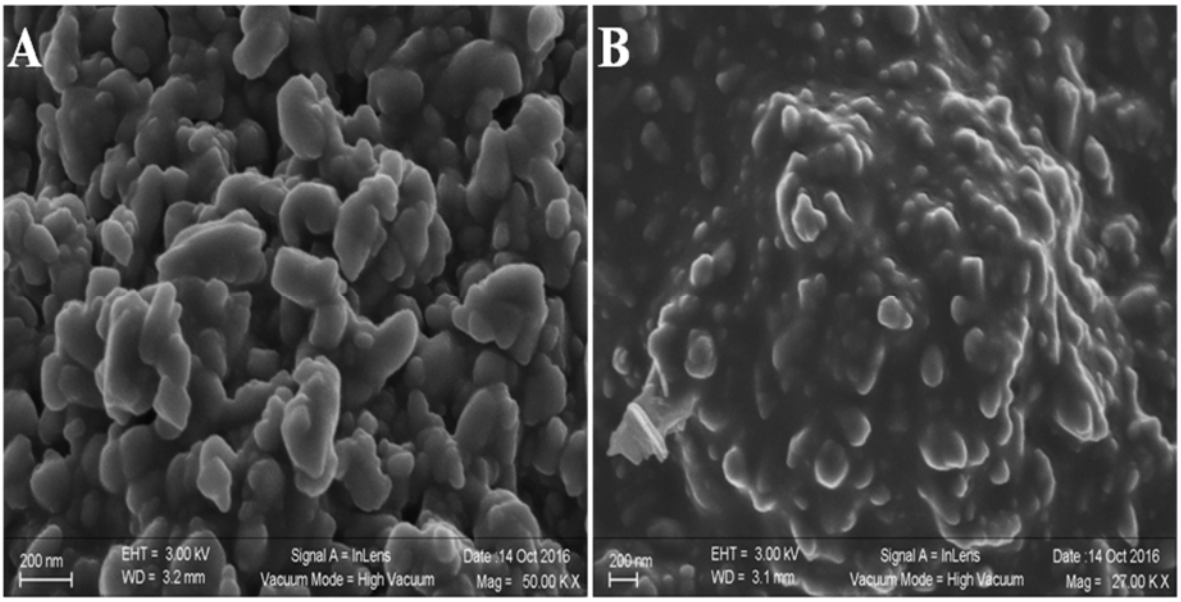

Figure 23: Images MEB de l'hydroxyapatite avant (A) et après dissolution (B) durant 7 jours à 25°C

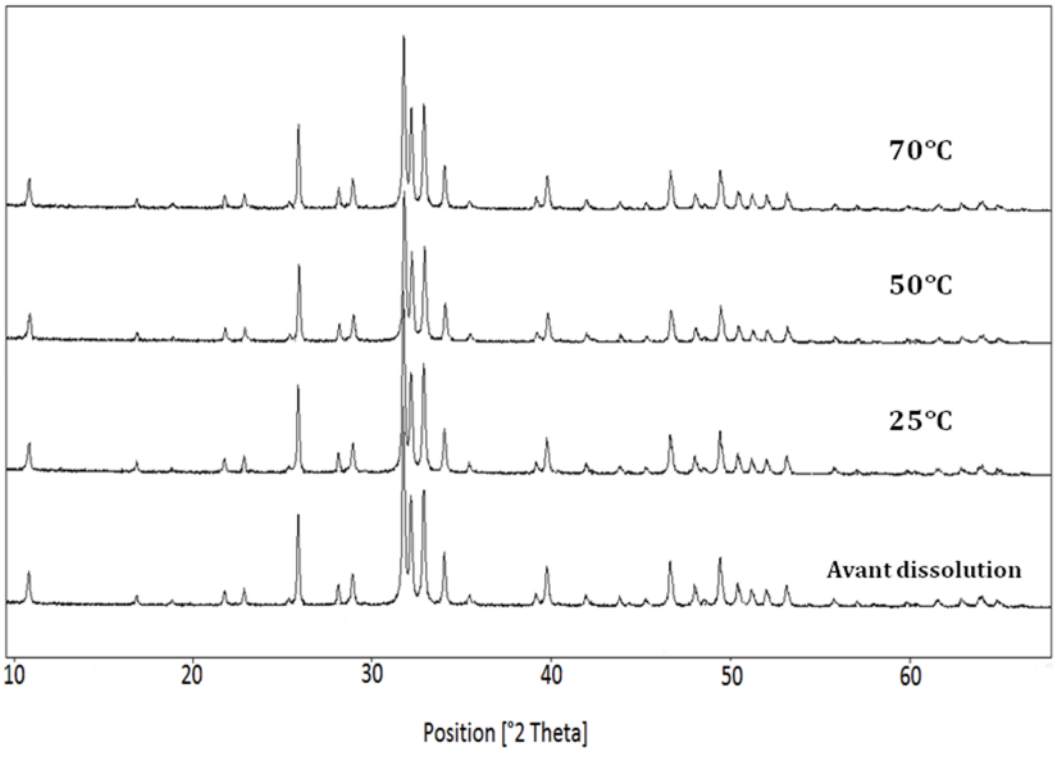

Figure 24: Diffractogrammes de l'HAP avant et après dissolution durant 7 jours à 25°, 50° et 70 ° C

La **Figure 25** montre les spectres ATR-FTIR de l'échantillon de HAP avant et après dissolution aux différentes températures d'investigation.

Après 7 jours de dissolution, de nouveaux pics apparaissent vers 2900 cm^{-1} et dans la région de 1230–1400 cm^{-1}. Les bandes autour de 2900 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence de O–H de l'espèce HPO_4^{2-}**[ZAV12]** tandis que les deux bandes centrées autour de 1400 cm^{-1} (1407, 1399, 1388 cm^{-1}) et 1243 cm^{-1} (1253, 1234 cm^{-1}) sont dues aux vibrations de déformations dans le plan du groupe P–O–H **[TOR97]**. Ces nouvelles bandes peuvent être liées à la présence de liaisons covalentes P–O–H à la surface de l'HAP.

Puisque l'hydrogène de l' HPO_4^{2-} est réparti entre plus d'une paire d'atomes d'oxygène dans la structure cristalline de $CaHPO_4$, la multiplicité observée peut être mise en relation avec la présence de liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires dans les groupements hydrogénophosphates **[PET91 ; PET67]**. Plusieurs composés contiennent les groupements hydrogène-phosphate. Nous excluons la formation éventuelle de phosphate octacalcique ($Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_45H_2O$) et de brushite ($CaHPO_4\ 2H_20$), car ils ne vibrent pas à une énergie correspondant à 1400 et / ou à 1300 cm^{-1} bandes (**Tableau 10**).

Les pics observés dans les spectres IR sont similaires à ceux rapportés pour l'hydrogénophosphate de calcium ($CaHPO_4$), attribué à la monétite dans la région de vibrations de déformations dans le plan de P-O-H **[BIS94 ; HSU98 ; PET67 ; TOR97 ; XU99 ; ZAV12]**.

Les résultats de notre étude spectroscopique montrent que la dissolution génère une nouvelle phase attribuée à la présence de précipité monétitique. Nous avons constaté que l'intensité relative de tous les nouveaux pics diminuait lorsque la température augmente, ceci est en accord avec le rôle inhibiteur de la température dans le mécanisme responsable de la formation de la monétite à la surface de l'HAP.

La formation de monétite peut être associée à la présence éventuelle d'une ″couche hydratée″ rapportée précédemment par plusieurs auteurs **[JAG06 ; REY14 ; WU94]**, attribués à la présence de domaines non apatitiques **[REY14]** ou à une couche de ″première hydratation″**[BER07 ; ZAH03]**.

Des domaines non apatitiques ont été déjà observés dans l'apatite inorganique **[REY14]** et les bio-apatites **[WU94]**. Notre étude montre pour la première fois que la monétite, un phosphate non apatitique, peut se former rapidement au cours du processus de dissolution de l'HAP en milieu aqueux.

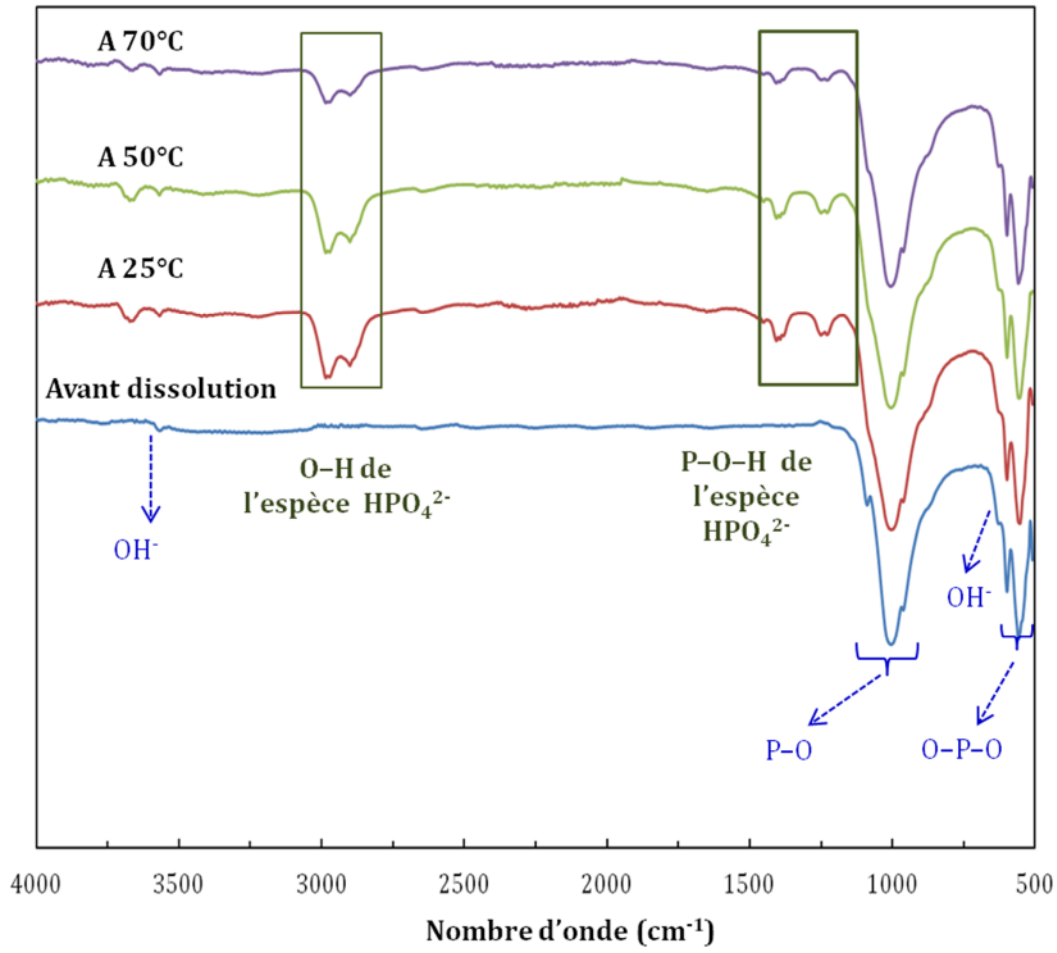

Figure 25: Spectres ATR-FTIR de l'HAP avant et après dissolution durant 7 jours à 25°, 50° et 70°C

Tableau 10: Modes de vibration de l'hydroxyapatite initiale et de l'HAP après sa dissolution durant 7 jours à 25°C

Modes de Vibrations	**Brushite DCPD** $CaHPO_4\,2H_2O$ (cm^{-1})	**Monétite DCPA** $CaHPO_4$ (cm^{-1})	**Octacalcium phosphate OCP** $Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4\,.\,5H_2O$ (cm^{-1})	**Hydroxyapatite HAP** $Ca_5(PO_4)_3OH$ (cm^{-1})	**HAP à 25°C Durant 7 jours** (cm^{-1})
Vibrations de valences antisymétrique **O–H** de l'eau liée					3691-3675
Vibrations de valences **O–H**				3570	3579
Vibrations de valences **O–H** de l'eau adsorbée	3530-3460 3290-3150	3220	3525		
Vibrations de valences **(P)O–H**	2900	2820	3090		2985-2989-2904

Vibrations de déformations et de rotation de l'eau **H–O–H**	2385	2400			
Vibrations de déformations de l'eau **H–O–H**	1655	1730-1660			
Vibrations de déformations dans le plan **P–O–H**	1216-1140	1410-1390-1356-1265	1295-1193		1407-1403-1388-1253
Vibrations de valences **P–O**	1128-1083-1061-1008-990	1124-1060-988-967-950	1077-1055-1037-1023-962	1092-1040-962	1089-1014-962
Vibrations de valences **P–O(H)**	885-825	910-890-868-849	917-865		
Balancement **H–O–H**	798				
Vibrations de déformations hors du plan **P–O–H**	750-680	790			
Balancement **H–O–H**	665		627	631	629
Vibrations de déformations **O–P–O(H)**	579–542	585-578-568	575-560-525	601-567	600–564

***** Les caractéristiques, fréquences de vibration (nombre d'onde cm^{-1}) observées dans la brushite, monétite et OCP sont inclus à des fins de comparaison (voir texte pour explications et références).

IV. Produit de solubilité de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite est connue pour sa solubilité rétrograde **[ARE79; MEN73; STU96; VER90]**. A cet effet, nous avons calculé la constante de solubilité (K_s) de l'hydroxyapatite en fonction de la température en supposant la dissolution stœchiométrique de l'HAP selon la réaction suivante:

$$Ca_5(PO_4)_3OH \leftrightarrow 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \qquad (éq.31)$$

La constante de solubilité K_s peut s'écrire comme suit:

$$K_S = \{Ca^{2+}\}^5 \{PO_4^{3-}\}^3 \{OH^-\} \qquad (éq.32)$$

Où {} désigne l'activité ionique de l'espèce

Le **Tableau 11** rassemble les valeurs des concentrations de Ca, P_{tot}, celles du pH ainsi que les produits de solubilité (K_s) calculés à l'état stationnaire (7, 13 et 22 jours) pour les différentes températures étudiées.

Les activités ioniques des espèces Ca^{2+}, PO_4^{3-}et OH^- ont été calculées à l'aide du logiciel PHREEQC (version 3-0-6) **[PAR13]** avec la base de données minteq.v4.dat. L'équation $(éq.32)$ a été utilisée pour calculer les valeurs du produit de solubilité K_s.

Tableau 11: Données analytiques et produit de solubilité de l'hydroxyapatite

Temp	Temps (Jours)	pH	Concentration analytique (µmol/L)		logKs
			Ca	P	
25°C	7	6,98	60,21	15,13	-60,21
	13	7,06	61,38	16,75	-59,58
	22	6,95	59,36	15,73	-60,36
50°C	7	6,97	42,39	7,19	-60,54
	13	7,05	44,36	7,89	-59,87
	22	7,01	42,14	6,45	-60,46
70°C	7	7,13	19,28	2,84	-61,52
	13	7,17	18,36	2,61	-61,51
	22	7,15	20,14	2,28	-61,60

Les valeurs moyennes de K_s obtenues sont de $10^{-60.05}$ à 25°C, $10^{-60.29}$ à 50 ° C et $10^{-61.54}$ à 70 °C. Ces résultats sont en accord avec ceux de **McDowell et al [MCD77]** (10^{-59}) ; de **Stumm et Morgan [STU96]** (10^{-57}). Mais ils sont de 4 à 7 ordres de grandeur inférieurs à ceux obtenus par **Zhu et al [ZHU09]** ($10^{-53.28}$ à 25 ° C et $10^{-55.73}$ à 45 °C). Ces variations peuvent être expliquées par la différence dans la composition (à la fois chimique et structurelle) des hydroxyapatites synthétiques **[DRO13]**.

Les données de la **Figure 20** montrent qu'à 70 °C, la concentration totale en calcium et phosphate à l'équilibre est trois fois inférieure à celle à 25 °C. Ceci est en accord avec les résultats de **McDowell et al (1977)**, **Valyasko et al (1968)** et **Ben Ayed et al (2001) [BEN01 ; MCD77 ; VAL68]**. Cependant, les valeurs de K_s obtenues ne montrent pas de variation significative en fonction de la température.

V. Relation entre la composition de la solution et la modification de surface

Les modifications de la surface de l'hydroxyapatite observées dans cette étude par spectroscopie infrarouge (ATR-FTIR) peuvent être expliquées par l'équilibre chimique impliquant les ions PO_4^{3-}, HPO_4^{2-}et $H_2PO_4^-$ et les valeurs de pH de la solution.

Les équations des réactions acido-basiques présentant les neutralisations successives des différentes acidités de l'acide ortho-phosphorique à 25°C sont les suivantes **[LID06]** :

$$H_3PO_{4(aq)} \leftrightarrow H_2PO_4^{-}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad pK_1=2,19 \qquad (éq.33)$$

$$H_2PO_4^{-}{}_{(aq)} \leftrightarrow HPO_4^{2-}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad pK_2=7,18 \qquad (éq.34)$$

$$HPO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrow PO_4^{3-}{}_{(aq)} + H^+{}_{(aq)} \qquad pK_3=12,3 \qquad (éq.35)$$

Compte tenu des valeurs de pH observées dans nos conditions expérimentales (6,7 <pH <7,3), HPO_4^{2-}devrait être l'espèce la plus abondante en solution. La concentration calculée pour les différentes espèces de phosphate en fonction de la température (**Figure 26**) montre que PO_4^{3-}est constamment très faible, tandis-que $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}sont prédominantes.

La **Figure 26** montre également que la concentration en $H_2PO_4^-$ augmente proportionnellement à la température. Tandis que pour l'espèce HPO_4^{2-}, nous avons enregistré une tendance inverse. Ceci correspond aux diminutions observées de l'intensité du pic d'HPO_4^{2-} en fonction de la température observée sur les spectres ATR-FTIR.

Les concentrations des différentes espèces de phosphate et de calcium présentes dans la solution à l'état stationnaire ont été calculées via PHREEQC (version 3-0-6) **[PAR13]**. Les données de pH, Ca et P durant 7 jours ont été utilisées. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure 26** sur laquelle les fractions des espèces de phosphates ont été tracées en fonction de la température. Comme le prédisent les valeurs pK (équations 33-35), la concentration en PO_4^{3-} est très faible aux différentes températures. Tandis que les espèces $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} prédominent en solution. Alors que les calculs de la spéciation du calcium ont montré que le calcium total est sous la forme de Ca^{2+} (**Figure 27**).

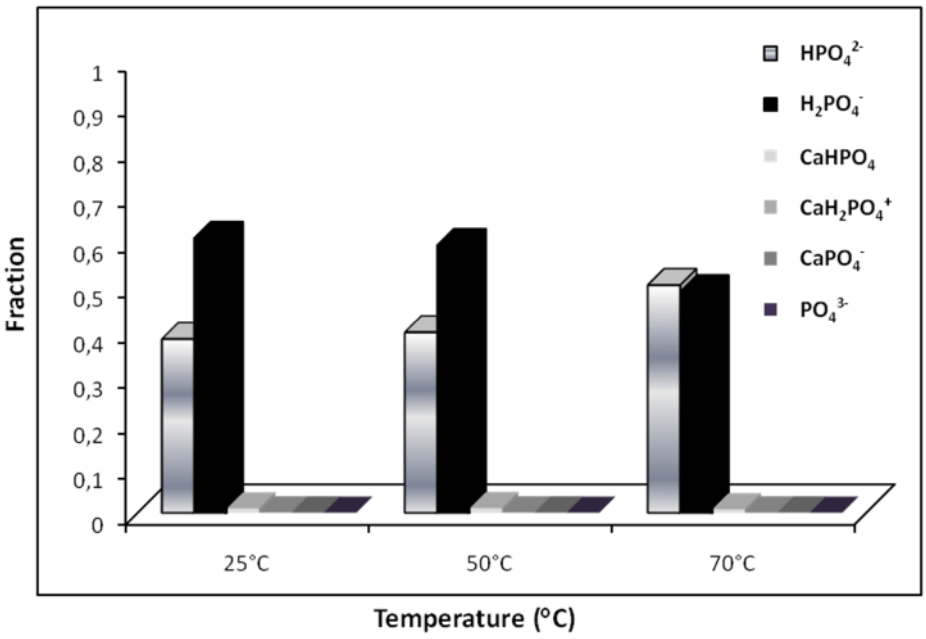

Figure 26: Evolution des proportions relatives des différentes espèces de phosphates en fonction de la température (après 7 jours de dissolution)

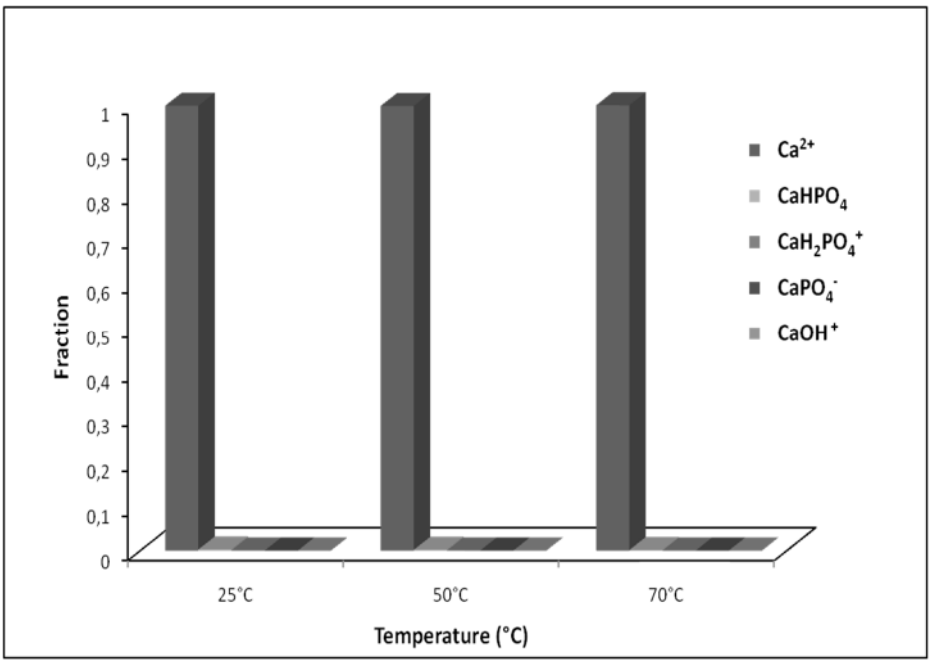

Figure 27: Evolution des proportions relatives des différentes espèces de calcium en fonction de la température (après 7 jours de dissolution)

Compte tenu de la forte concentration en $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} et Ca^{2+}, mais aussi des modifications du spectre infrarouge, nous ne pouvons suggérer que la possibilité de formation de $CaHPO_4$ et / ou de $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ à la surface de l'hydroxyapatite.

En supposant que la réaction de dissolution de HAP en solutions aqueuses soit décrite par les réactions suivantes **[DOR97 ; DOR99]**:

$$Ca_5(PO_4)_3OH_{(s)} + H^+_{(aq)} \leftrightarrow Ca_5(PO_4)_3(H_2O)^+_{(s)} \quad (éq.36)$$

$$2Ca_5(PO_4)_3(H_2O)^+_{(s)} \leftrightarrow 3Ca_3(PO_4)_{2(s)} + Ca^{2+}_{(aq)} + 2H_2O_{(aq)} \quad (éq.37)$$

$$Ca_3(PO_4)_{2(s)} + H^+ \leftrightarrow 2CaHPO_{4(s)} + Ca^{2+}_{(aq)} \quad (éq.38)$$

$$CaHPO_{4(s)} + H^+ \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + H_2PO_4^-{}_{(aq)} \quad (éq.39)$$

$$CaHPO_{4(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + HPO_4^{2-}{}_{(aq)} \quad (éq.40)$$

Le processus de dissolution de l'hydroxyapatite peut produire du $Ca_3(PO_4)_2$ et du $CaHPO_4$. Cependant, étant donné nos conditions expérimentales, il est prévisible que les réactions 9 et 10 se dirigent principalement vers la formation de $CaHPO_4$.

Plusieurs auteurs ont précédemment observé la formation de phases de phosphates de calcium à la surface de l'hydroxyapatite au cours de sa dissolution. Ces phases sont attribuées à la formation de précurseur tel que $CaHPO_4.nH_2O$, où n = 0 ou 2 **[FRA71** ; **NEU75]** ou phosphate de calcium amorphe (ACP) **[EAN66 ; BRE72]**.

Pour vérifier si l'un de ces minéraux contrôle la solubilité de l'hydroxyapatite, nous avons calculé l'état de saturation de nos solutions en utilisant le logiciel PHREEQC (version 3-0-6) **[PAR13]** (les données de Ca, P et pH après 7 jours de dissolution ont été utilisées). Les résultats sont regroupés dans le **Tableau 12**.

D'après les données du **Tableau 12**, nous pouvons constater que les solutions sont sous- saturées vis-à-vis de toutes les phases, ce qui indique que le mécanisme de formation de ces nouvelles phases ne peut être un processus de précipitation classique contrôlé par une sursaturation de la solution.

Tableau 12: Indice de saturation (SI) des phases secondaires potentielles (après 7 jours de dissolution)

T°C	HAP **$Ca_5(PO_4)_3OH$**	DCPA **($CaHPO_4$)**	DCPD **($CaHPO_4\,2H_2O$)**	β-TCP **$Ca_3(PO_4)_2\beta$**	ACP **($Ca_4H(PO_4)_3\,3H_20$**
25	-1,88	-2,61	-2,89	-5,13	-8,85
50	-2,96	-3,27	-3,45	-6,53	-9,76
70	-4,47	-4,06	-4,15	-8,03	-11,25

Le mécanisme expliquant nos résultats pourrait être la présence d'une réaction de dissolution-précipitation interfaciale, couplant le relarguage stœchiométrique de tous les

éléments de l'hydroxyapatite et la néoformation d'une phase secondaire distincte à la surface, comme la monétite.

La présence de monétite peut résulter d'un relarguage stœchiométrique du Calcium et du Phosphate à partir de l'HAP, suivie de la formation d'une nouvelle phase phosphoreuse protonée. Le mécanisme de modification de la surface de l'hydroxyapatite identifié dans cette étude pourrait correspondre à un mécanisme plus général documenté dans d'autres sels faiblement solubles tels que : la galène **[DEG01]**, le feldspath et le verre **[HEL15]**. L'interaction entre les solutions aqueuses et les sels faiblement solubles entraînent généralement une passivation de la surface du minéral réactif, avec la diminution de la réactivité de cette surface **[CAI08]**.

Conclusion

Le mécanisme de dissolution des hydroxyapatites est extrêmement complexe et implique la combinaison simultanée de plusieurs réactions aqueuses et de surface. Les résultats de notre étude montrent qu'au début de la dissolution de l'HAP, le relarguage du calcium et du phosphate total est incongruente et que la monétite, un minéral hydrogénophosphaté, se forme rapidement. La transformation minéralogique identifiée se produit par des réactions de surface et entraîne une modification de la structure cristallographique de la surface du minéral initial. Cette modification rapide de l'état de surface de l'HAP peut contrôler la faible solubilité observée des minéraux phosphatés dans de simples solutions aqueuses.

Notre étude expérimentale montre que la chimie de surface de l'hydroxyapatite est également régie par la présence des ions HPO_4^{2-} jouant un rôle inexploré dans les processus d'absorption et de bioactivité.

Nos résultats pourraient aider à interpréter le rôle de la matrice d'HAP dans les stratégies de dépollution écologique dans lesquelles les métaux lourds peuvent facilement être neutralisés en tant que minéraux de phosphate de métal insoluble par la présence d'une quantité importante d'ions phosphate en solution. La formation de domaines hydrogénophosphates stables devrait préserver l'altération de l' HAP dans des conditions naturelles, confirmant l'utilisation de ce minéral comme substitut des reconstructions paléo-environnementales. En effet, la formation rapide de monétite passive la surface en préservant l'information génétique du cristal.

Chapitre 4 - Étude expérimentale des interactions physico-chimiques HAP/Pb^{2+}; HAP/Ce^{3+}

L'utilisation d'hydroxyapatite pour une application dans la rétention de métaux lourds nécessite la connaissance des mécanismes mis en jeu. Ainsi, afin de mieux appréhender les mécanismes qui gouvernent la rétention du Plomb et du Cérium par l'hydroxyapatite, des études de cinétique ont été menées.

Ce chapitre est composé de trois parties principales.

La première détaille le comportement cinétique de tous les ions échangés au cours de la réaction.

La deuxième partie est consacrée à la caractérisation des hydroxyapatites issus des expériences de fixation permettant ainsi de confirmer ou d'infirmer certaines hypothèses.

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

I. Techniques expérimentales

Les expériences de sorption du plomb et du cérium par l'HAP sont effectuées par le même protocole opératoire que les cinétiques de dissolution de l'HAP (Chapitre 3). 1g d'HAP synthétique (TCP308) est mis en contact avec 25ml de solution de nitrate de plomb ou de nitrate de cérium (10^{-3}M et 10^{-2}M) dans des flacons en polypropylène de 50 ml fermés, placés dans un bain marie à agitation va et vient (Memmert) à une température de 25°C. Le choix des concentrations initiales en plomb et en cérium élevées est justifié pour une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu. Cela permet de mettre en exergue de façon plus marquée les différents mécanismes impliqués dans la sorption et également pour décomposer les différentes étapes du processus.

Après un temps de contact donné, la solution est filtrée par filtre et séparée en deux. La première partie est destinée à la mesure du pH avec une électrode en verre préalablement étalonnée à l'aide de tampons (NIST) placés dans un bain-marie à 25 °C. La seconde partie est utilisée pour la détermination de la concentration finale en Ca, Ce et Pb par (ICP/AES) et le phosphate est déterminé par spectroscopie UV-visible **[MUR62]**. Le solide est séché à l'étuve puis broyé dans un mortier en agate et caractérisé par DRX, MEB-EDS et cartographie.

II. Étude cinétique

II.1. Cinétique de sorption du plomb et du cérium

L'étude cinétique a été réalisée avec les concentrations initiales en plomb et en cérium suivantes 10^{-2} M et 10^{-3}M. Les **Figures 28** et **29** montrent l'évolution de la concentration en plomb et en cérium dans la solution pour des temps compris entre 0 et 4 h.

L'allure des courbes est sensiblement identique, avec une baisse rapide de la concentration en plomb et en cérium au cours des premières minutes de sorption suivie d'un ralentissement pour tendre vers une valeur quasi-constante entre 90min et 240 min de réaction. Pour la concentration de 10^{-3}M, la totalité du plomb et du cérium est consommée en moins de 5 min. Pour la concentration de 10^{-2}M, le temps de réaction est beaucoup plus longs (jusqu'à 90 min), le plomb ainsi que le cérium introduit au départ ne sont pas entièrement consommés. Cette évolution est caractéristique des systèmes de sorption de métaux par des matrices d'HAP en réacteur batch **[FED99; COR07]**. La valeur finale correspond soit à une saturation apparente de l'HAP, pour la concentration initiale de 10^{-2}M, soit à une consommation complète ou quasi-complète des ions Pb^{2+} ou Ce^{3+} en solution, pour la concentration initiale de 10^{-3}M.

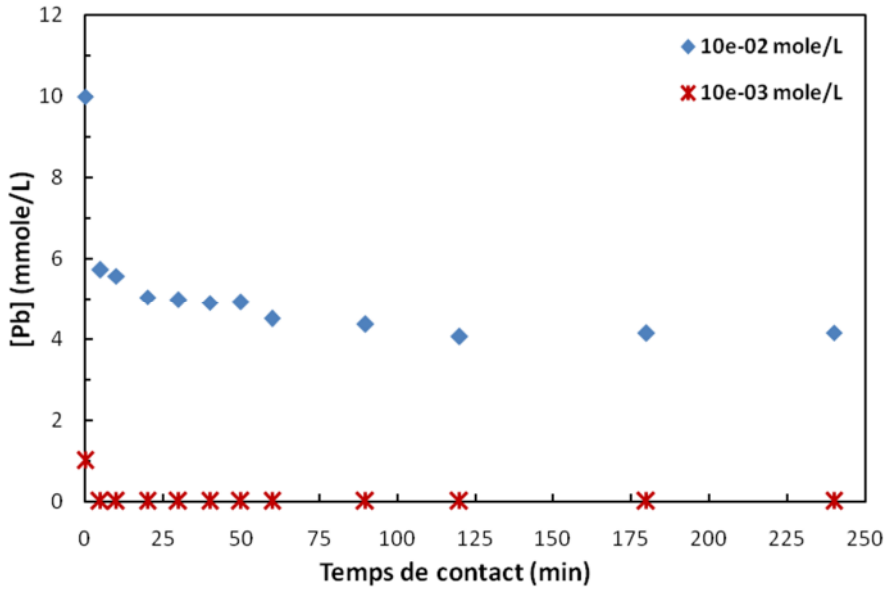

Figure 28: Cinétique de sorption des ions Pb^{2+} par l'HAP (Concentrations initiales 10^{-2} M et 10^{-3}M)

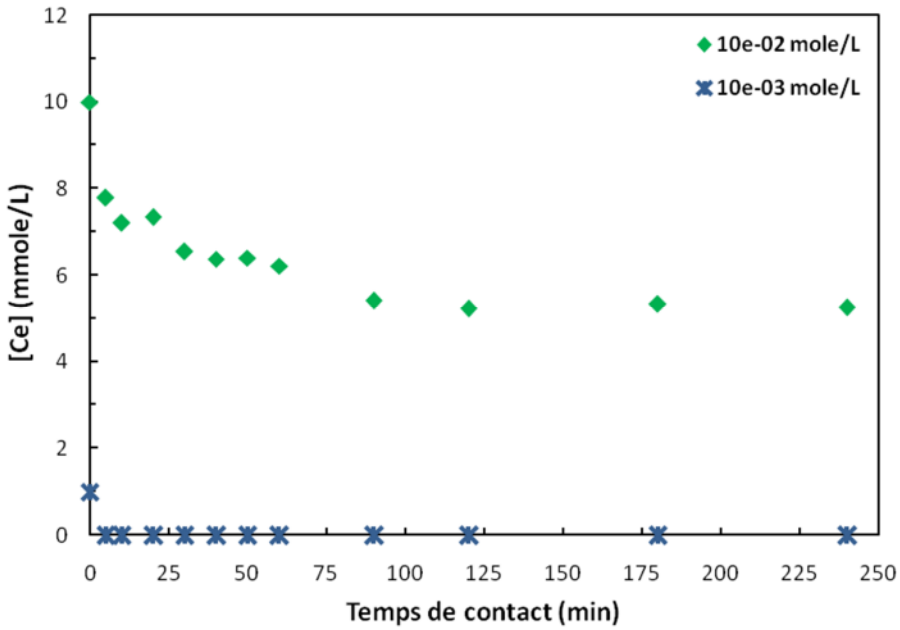

Figure 29: Cinétique de sorption des ions Ce^{3+} par l'HAP (Concentrations initiales 10^{-2} M et 10^{-3}M)

En plus de la quantité de plomb et de cérium fixée sur la phase solide d'HAP ou disparue de la phase liquide, la concentration en calcium a été suivie au cours du temps. Les **Figures 30** et **31** présentent l'évolution de la concentration du calcium en solution pour les concentrations initiales en plomb et cérium de 10^{-2} M et 10^{-3}M.

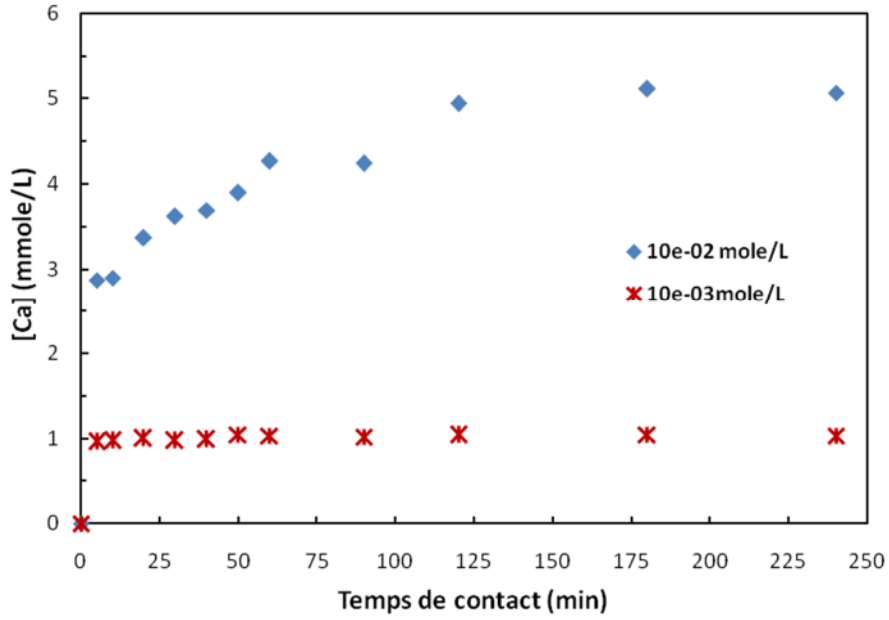

Figure 30: Evolution de la concentration en Calcium en solution au cours de l'étude cinétique avec l'HAP (Concentrations initiales en Pb^{2+} de 10^{-2} M et 10^{-3}M)

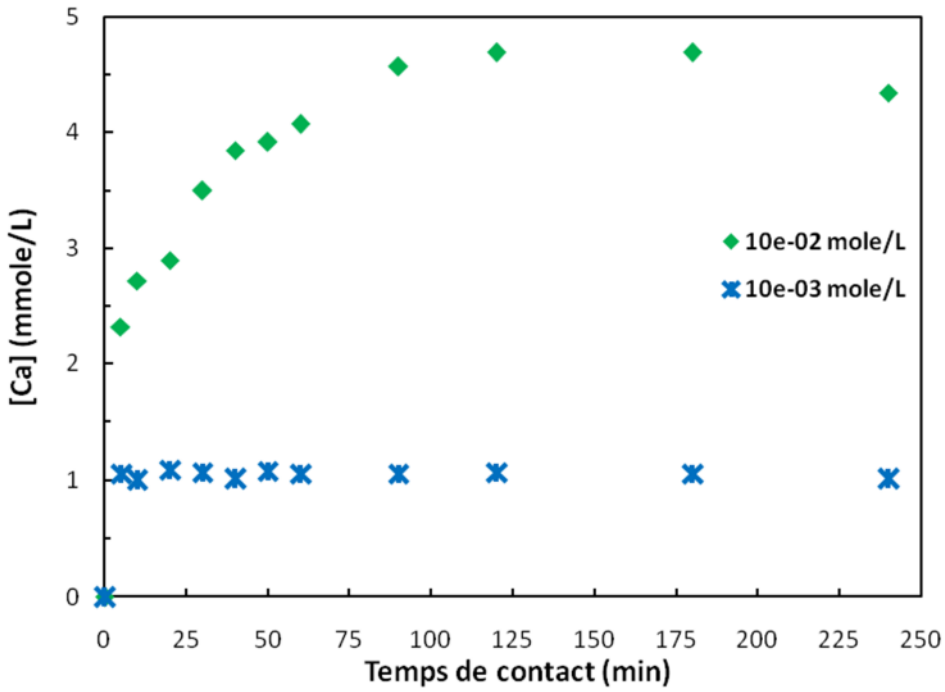

Figure 31: Evolution de la concentration en Calcium en solution au cours de l'étude cinétique avec l'HAP (Concentrations initiales en Ce^{3+} de 10^{-2} M et 10^{-3}M)

En comparant les **Figures 28** et **29** avec **30** et **31**, on s'aperçoit que la libération du calcium en solution semble être liée à la quantité de Pb et de Ce sorbés. Comme on peut le voir sur les **Figures 30** et **31**, la concentration en calcium augmente lorsque les concentrations en plomb et en cérium de la solution diminuent.

Contrairement au calcium, le phosphate total (P_{tot}) diminue avec l'augmentation de l'élimination de Pb et du Ce **(Figures 32** et **33)**. Dans le cas du Plomb, le fait que la sorption de Pb par l'HAP ait provoqué une forte augmentation de la concentration de Ca en solution et une forte diminution de la concentration en (P_{tot}) concorde avec l'hypothèse que la rétention de Pb par l'HAP est due à la dissolution de l'HAP (relargage de Ca et de P dans la solution) et la formation d'une nouvelle phase minérale (Pb-HAP) [$Pb_xCa_{5-X}(PO_4)_3OH$] (consommation de P). Ces résultats sont semblables à ceux obtenu par plusieurs auteurs, ou le phosphore n'a pu être détecté ou détecté à très faible concentration **[LAP96 ; MA96 ; MA94 ; MAV02 ; XU94]**.

Dans le cas du cérium, les faibles concentrations de phosphate en solution peuvent être expliquées par l'abondance de cations divalents (Ca^{2+}et Ce^{3+}) dans le milieu réactionnel.

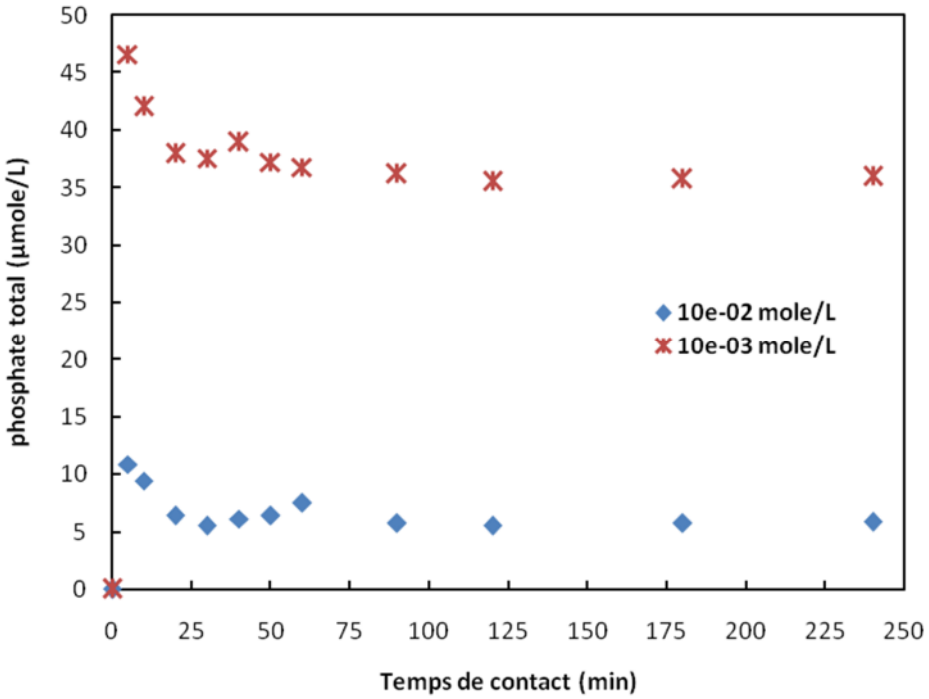

Figure 32: Evolution de la concentration en phosphate total en solution au cours de l'étude cinétique avec l'HAP (Concentrations initiales en Pb^{2+} de10^{-2} M et 10^{-3}M)

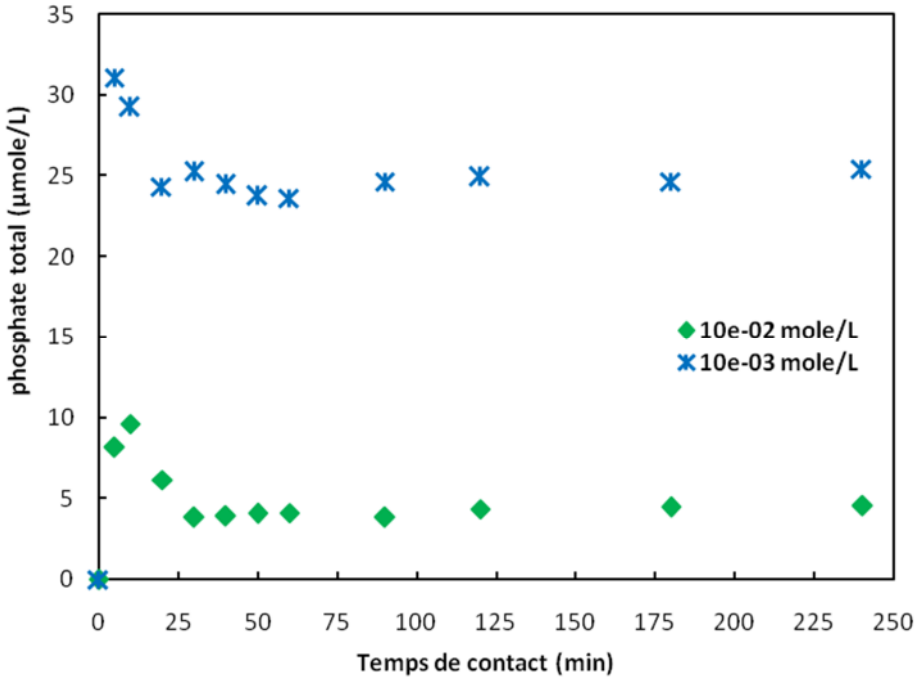

Figure 33: Evolution de la concentration en phosphate total en solution au cours de l'étude cinétique avec l'HAP (Concentrations initiales en Ce^{3+} de 10^{-2} M et 10^{-3}M)

Sur la **Figure 34,** on a représenté l'évolution du rapport molaire ($Ca_{relargué}/Pb_{disparu}$) durant la cinétique de sorption du plomb. On remarque que pour une concentration de 10^{-3} M, le rapport molaire $Ca_{relargué}/Pb_{disparu}$ est proche de l'unité, ceci signifie que la quantité de plomb piégé équivaut à celle de calcium relargué, supposant un échange équimolaire entre le

plomb disparu et le calcium relargué se faisant soit par un mécanisme d'échange d'ions comme proposé par TAKEUSHI et *al.* , SUZUKI et *al.* **[SUZ82;TAK90]** ou par le mécanisme de la dissolution de l'HAP et précipitation de l'apatite (Pb-HAP) $Pb_xCa_{5-x}(PO_4)_3OH$ (avec x pouvant être compris entre 0 et 5) comme l'ont proposé Ma et *al.* **[MA93]**. Pour la concentration de 10^{-2}M, le rapport molaire ($Ca_{relargué}/Pb_{disparu}$) augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre la valeur de 0,85. Ces résultats suggèrent qu'une partie de Pb^{2+} pourrait être consommée par d'autres mécanismes tels que l'adsorption ou la complexation de la surface, en plus du mécanisme de dissolution de l'HAP et précipitation de l'apatite (Pb-HAP).

La **Figure 35** présente l'évolution du rapport molaire ($Ca_{relargué}/Ce_{disparu}$) durant la cinétique de sorption du Cérium. On peut remarquer que ce rapport est égal à 1,00 ±0.1, ceci correspond à un échange équimolaire entre le cérium disparu et le calcium relargué.

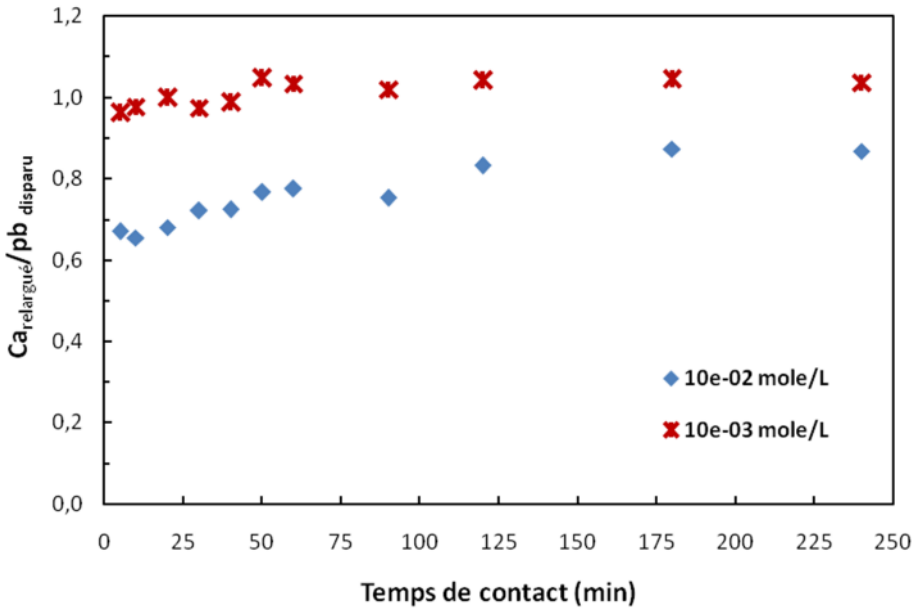

Figure 34 : Evolution du rapport nombre de moles de calcium relargué et du nombre de moles de plomb disparu

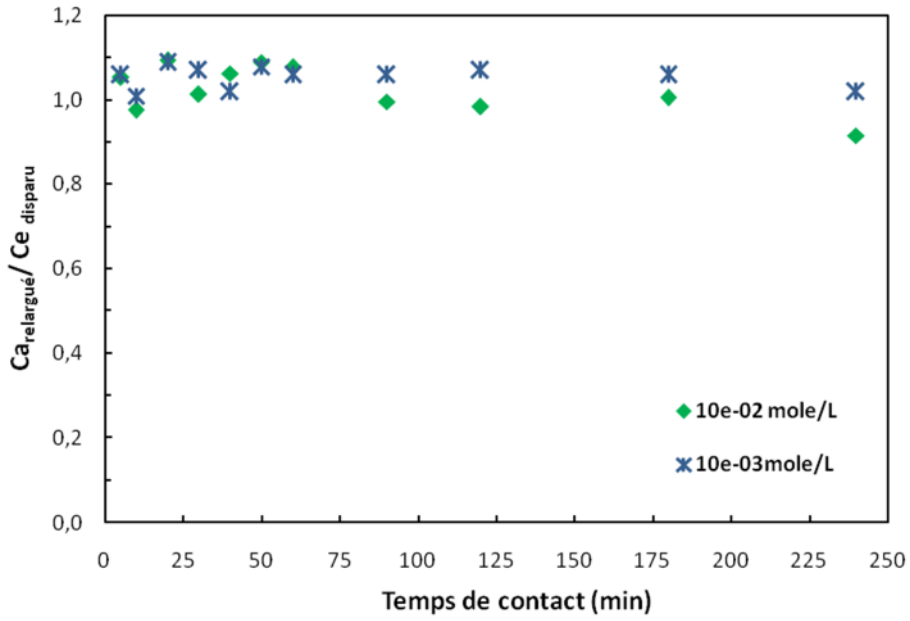

Figure 35 : Evolution du rapport nombre de moles de calcium relargué et du nombre de moles de plomb disparu

II.2. Evolution du pH au cours du temps

Les **Figures 36** et **37** expriment l'évolution du pH durant la sorption du cérium et du plomb pour une concentration initiale de 10^{-2} et 10^{-3} mole/L.

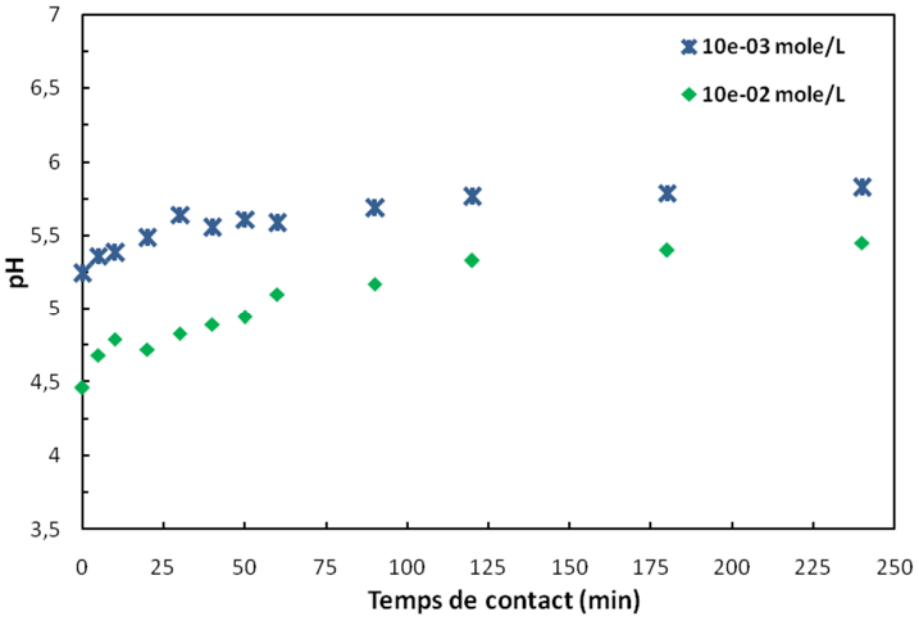

Figure 36 : Evolution du pH en fonction du temps pour le cérium

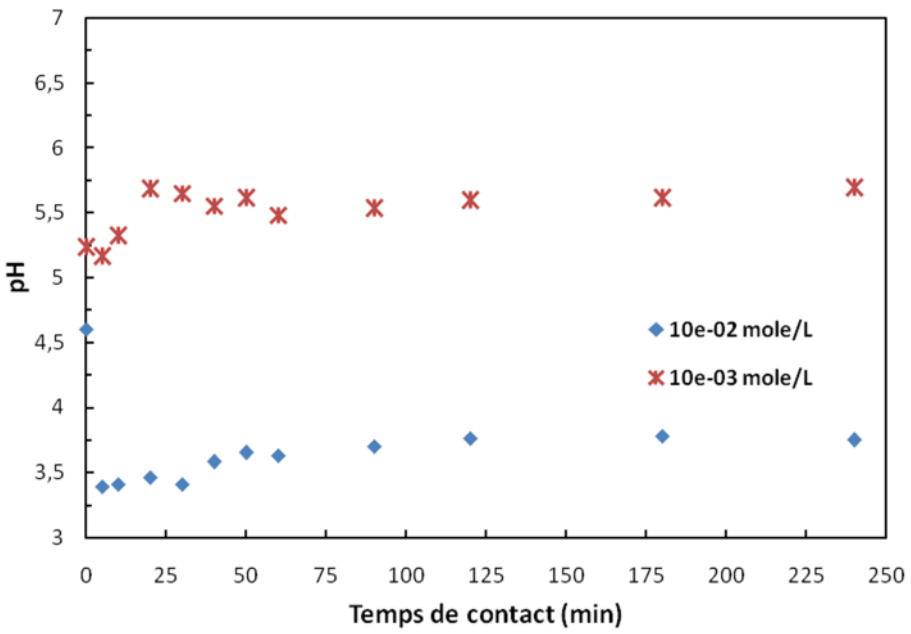

Figure 37: Evolution du pH en fonction du temps pour le plomb

D'après les courbes de la **Figure 36**, la sorption des ions Ce^{3+} sur l'hydroxyapatite entraîne généralement une augmentation progressive du pH de la solution au fur et à mesure que la réaction progresse jusqu'à atteindre l'équilibre. Cette stabilité reflète l'établissement de l'équilibre où aucun échange ne se produit.

Cette augmentation générale du pH peut être expliquée par le pouvoir tampon des phosphates de calcium apatitiques. En effet, grâce aux phosphates qu'elle contient, l'hydroxyapatite permet d'élever le pH des solutions acides ou d'abaisser le pH des solutions basiques vers des valeurs de pH proches de son point de charge nulle **[SHE07]**.

Dans le cas du plomb (**Figure 37**): pour la concentration de 10^{-3} mole/L, on observe une petite baisse du pH lors de l'ajout de la poudre qui a lieu dans les premiers instants puis une rapide augmentation du pH de la solution pour atteindre la valeur d'équilibre, cette augmentation peut s'expliquer par le fait que l'hydroxyapatite a des capacités tampon**[SHE07]**. Par contre dans le cas de la concentration de 10^{-2} mole/L, on observe une diminution significative du pH de la solution, jusqu'à 1,3 changement d'unité. Cette évolution a également été observée par plusieurs auteurs **[BAI03**; **SIN01b; MAV02 ; XU94**]. Cette diminution du pH s'expliquerait par la complexation sur les sites phosphates ou calcium des ions Pb^{2+} pour former les complexes $POPb^{+}$et $CaOPb^{+}$comme nous l'avons repris au chapitre 1.

III. Evolution de la structure de la poudre

Pour comprendre l'évolution du système de sorption, les résultats expérimentaux précédents doivent être corrélés aux caractérisations structurales et morphologiques de la poudre résultante. Ainsi, la caractérisation des poudres issues des expériences de sorption du plomb et du cérium en fonction de la concentration initiale de la solution ont été effectuées. Pour cela, les poudres obtenues en fin de réaction (après filtration et séchage pendant 24 h à l'étuve à 60°C) ont été analysées par diffraction des rayons X, par microscopie électronique à balayage muni d'un détecteur EDS. Dans le paragraphe suivant, les résultats de ces différentes analyses sont exposés.

III.1. Cas du Plomb

La **Figure 38** présente les diffractogrammes de l'hydroxyapatite initiale et de la poudre HAP-Pb après la réaction de sorption du plomb pour une concentration initiale de 10^{-3} et 10^{-2} mole/L. L'échantillon HAP-10^{-3} Pb ne présente que les pics caractéristiques de l'hydroxyapatite (JCPDS-ICDD 9-432). Par contre, pour l'échantillon HAP-10^{-2} Pb, en plus des principaux pics de l'hydroxyapatite, des pics à 27,6°et 30,2° (30,2° pic principale de l'hydroxypyromorphite) sont observés **[BAI03]**, ces pics correspondent a la phase Pb-HAP [$Pb_xCa_{5-x}(PO_4)_3OH$] (JCPDS-ICDD 079-0206).

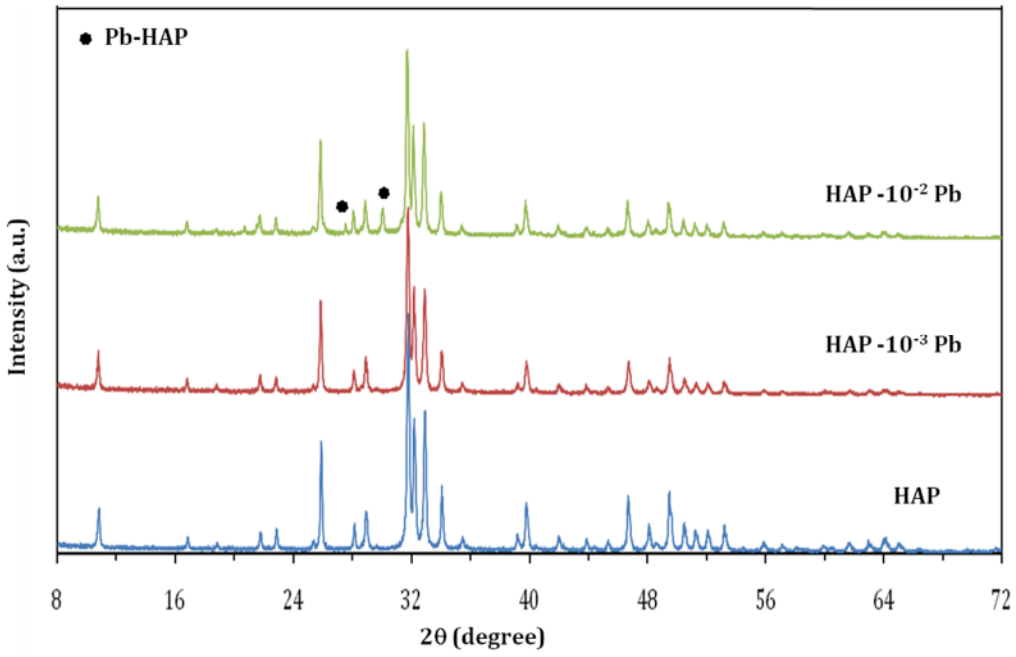

Figure 38: Diffractogrammes des poudres d'HAP mis en contact avec le Plomb (10^{-2} M et 10^{-3}M)

La **Figure 39** reporte les micrographies de l'HAP mis en contact avec le plomb à 10^{-2} mole/L pendant 2h. Les images de la surface des échantillons mettent en évidence des cristaux prismatiques de taille allant de 2 µm à 6 µm avec une pyramide hexagonale comme terminaison. La morphologie des cristaux observés est typique aux solides Pb-HAP [$Pb_xCa_{5-x}(PO_4)_3OH$] **[WAN17; ZHU16b]**. Ces observations sont en accord avec les résultats du DRX.

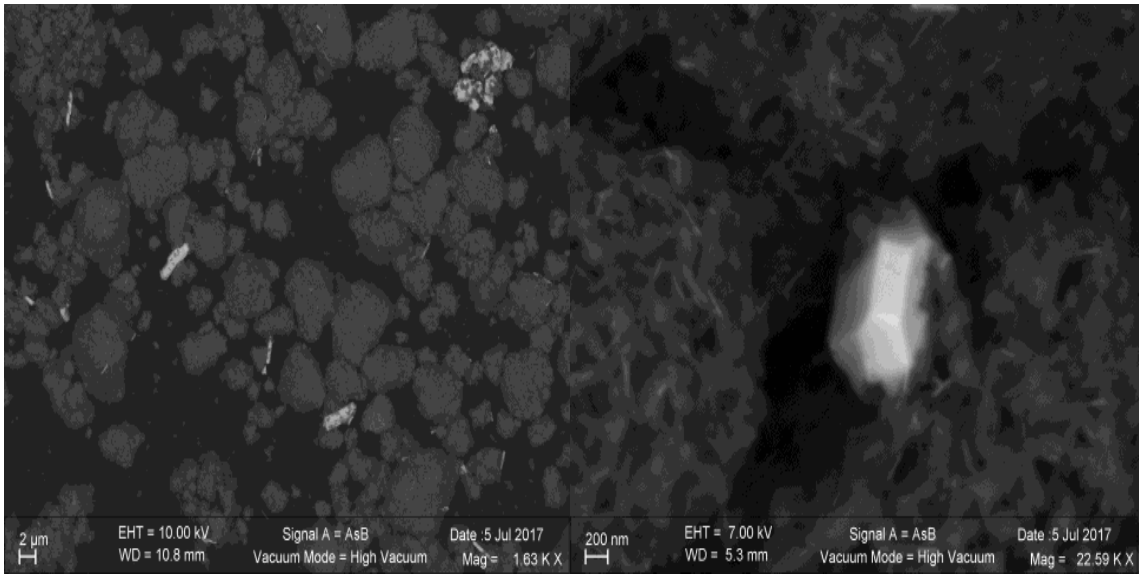

Figure 39: Images MEB de l'HAP mis en contact avec le plomb à 10^{-2} mole/L

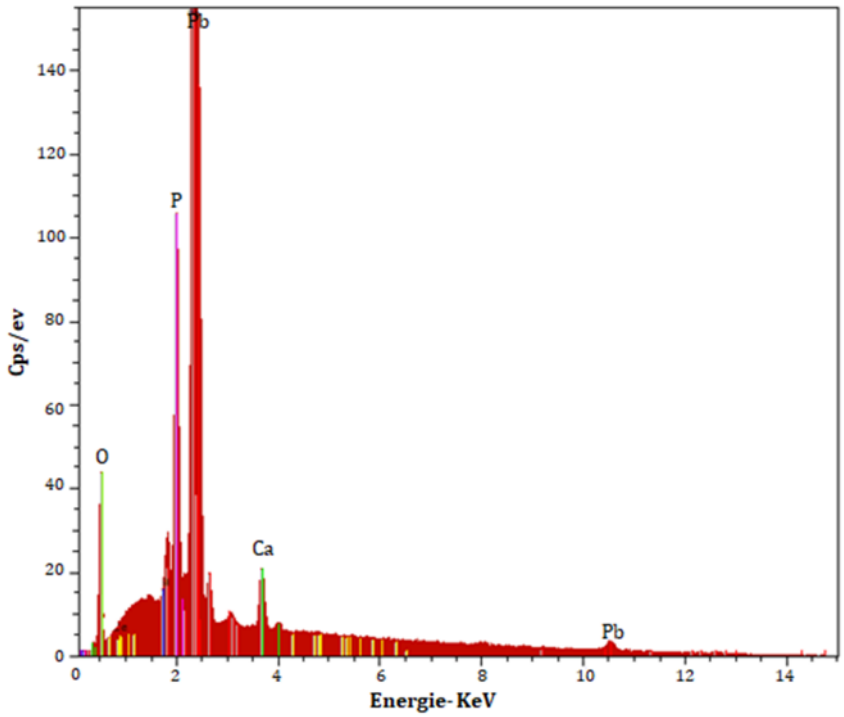

Figure 40: Spectre EDS de l'HAP mis en contact avec le plomb à 10^{-2} mole/L

En complément des analyses morphologiques et des analyses EDS ponctuelles, des essais de cartographie sur l'échantillon HAP-Pb ont été réalisés. La **Figure 41** présente un exemple de résultat obtenu. On peut distinguer la répartition chimique des éléments calcium, phosphore, oxygène et plomb via l'intensité de leurs couleurs respectives. Une intensité marquée est caractéristique d'une zone concentrée.

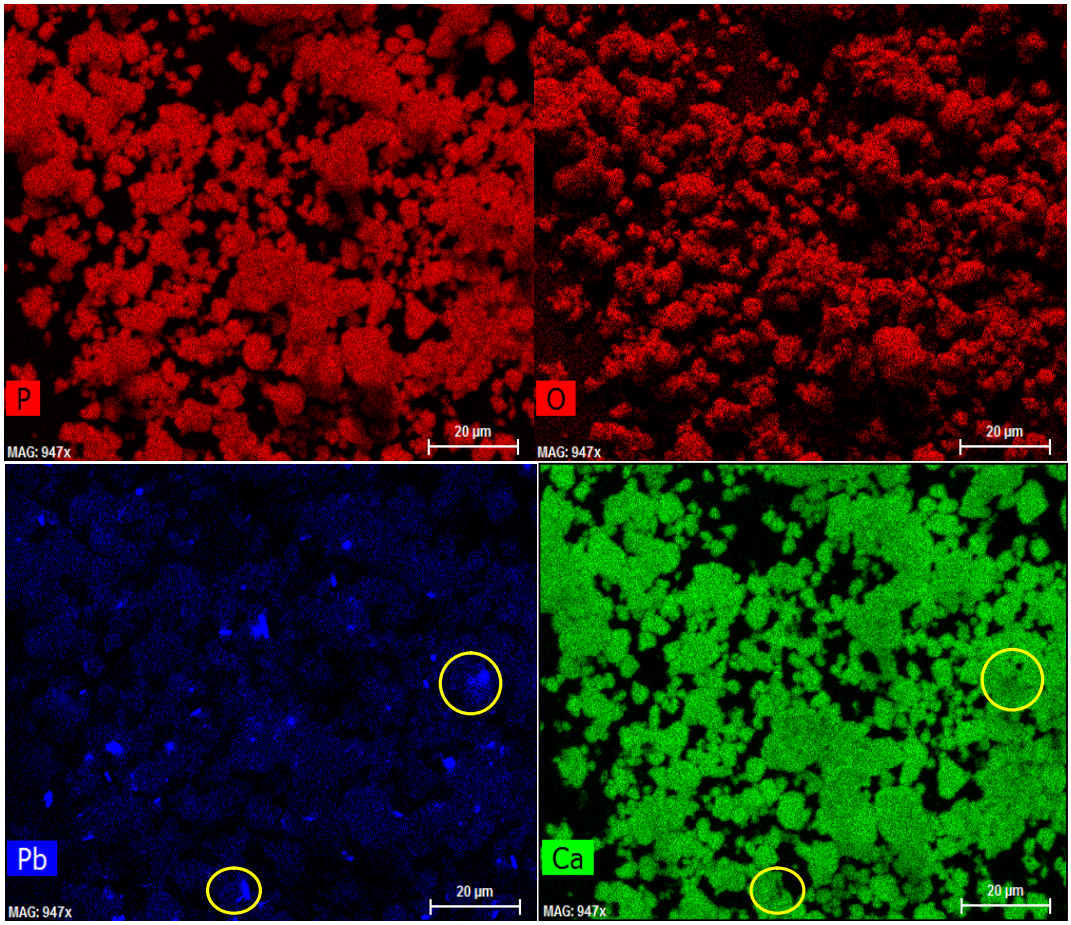

Figure 41: Cartographie du calcium, phosphore, oxygène et plomb réalisée par EDS sur l'échantillon HAP-Pb à 10^{-2} mole/L

On remarque une forte disparité de la répartition du plomb avec la présence d'une tache blanche signe d'une zone à forte concentration de plomb. De plus cette cartographie montre que cette zone riche en plomb et phosphore correspond à une zone de faible concentration en calcium (cercle jaune). Une affinité entre le phosphore et le plomb semble exister. La répartition de l'oxygène est par contre homogène. Ces observations permettent de confirmer que le plomb ne serait pas inclus dans la structure de l'hydroxyapatite mais sous formes de cristaux isolés déposés sur la surface. Ces images renforcent également l'hypothèse

que le mécanisme global de l'immobilisation du plomb est principalement basé sur la dissolution de l'HAP suivie de la précipitation des phases à teneur en plomb plus élevée.

III.2. Cas du Cérium

Les diffractions RX de l'hydroxyapatite initiale et de la poudre HAP-Ce après la réaction de sorption du cérium pour une concentration initiale de 10^{-3} et 10^{-2} mole/L sont illustrées dans la **Figure 42**. Tous les pics de diffraction appartiennent à l'HAP (JCPDS-ICDD 9-432), aucun changement de phase évident n'a été observé dans les diffractogrammes des échantillons HAP-10^{-3}Ce et HAP-10^{-2} Ce. Cependant, les pics de diffraction sont de faible intensité par rapport à l'hydroxyapatite initiale, ce qui révèle une faible cristallinité des poudres et/ou la petite taille des cristallites du à la substitution du calcium par le cérium **[CIO15]**.

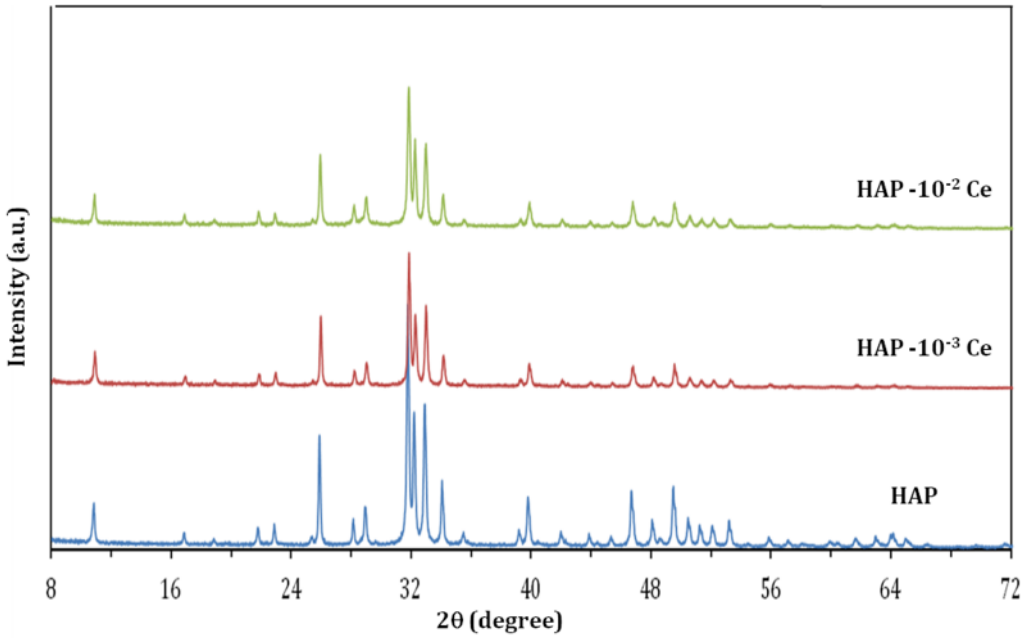

Figure 42: Diffractogrammes des poudres d'HAP mis en contact avec le Cérium (10^{-2} M et 10^{-3}M)

Le solide HAP mis en contact avec le cérium à 10^{-2} mole/L a été observé par MEB et EDS (**Figures 43** et **44**).

L'image présentée ne met pas en évidence de contraste prononcé, ce défaut de contraste est expliqué par une répartition parfaitement uniforme du cérium. Cette phase riche en cérium, qui est un atome plus lourd que les autres éléments présents (Ca, P, O) se différencie alors par une brillance accrue (**Figure 43**). L'analyse EDS de l'échantillon (**Figure 44**) montre la détection du Ce en faible intensité en plus des éléments standard de

l'hydroxyapatite (Ca, P et O). Ce résultat permet de montrer la présence du cérium et ceux même si les diffractogrammes ne montrent aucune modification mis à part la diminution des intensités des pics.

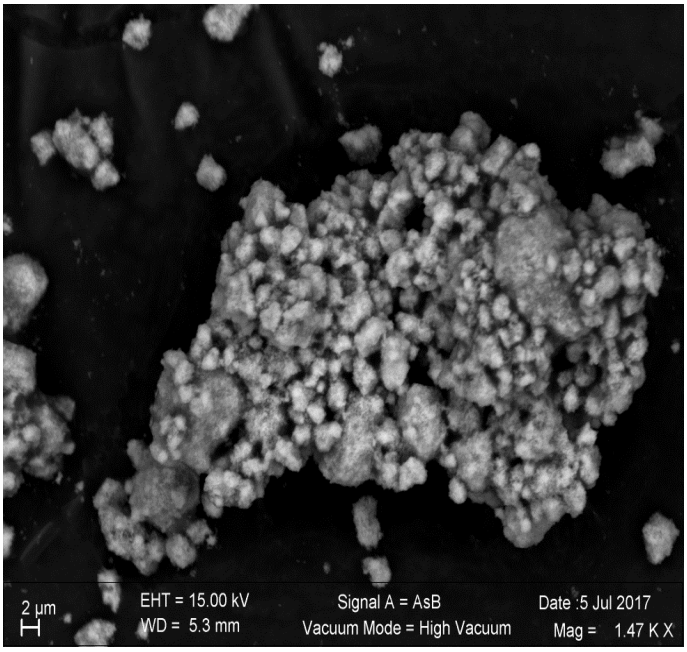

Figure 43: Image MEB de l'HAP mis en contact avec le cérium à 10^{-2} mole/L

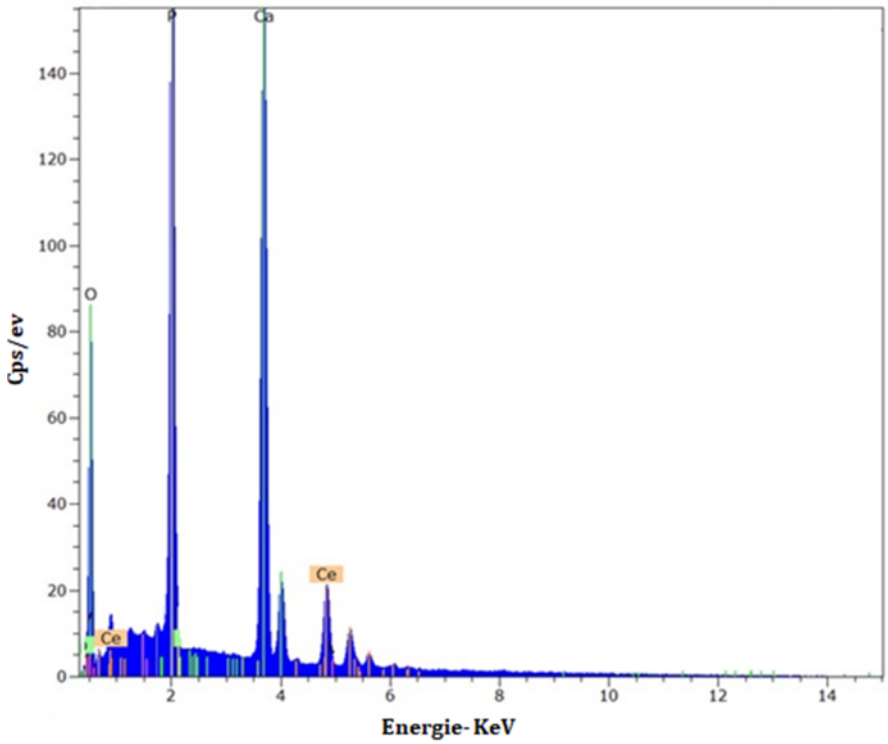

Figure 44: Spectre EDS de l'HAP mis en contact avec le cérium à 10^{-2} mole/L

Sur la **Figure 45**, la cartographie de l'HAP mis en contact avec le cérium à 10^{-2} mole/L pendant 2h a été réalisée pour voir non seulement la répartition du calcium et cérium mais aussi celle du phosphore et de l'oxygène. Les images permettent de voir l'existence d'une hétérogénéité dans la répartition du cérium et du calcium. Une zone riche en calcium correspond à une zone pauvre en cérium et inversement (cercle jaune). La répartition de l'oxygène et du phosphore sont par contre homogènes, et on ne remarque pas d'affinité particulière avec le cérium ou le calcium. La cartographie permet de s'assurer de la présence du cérium en surface des grains.

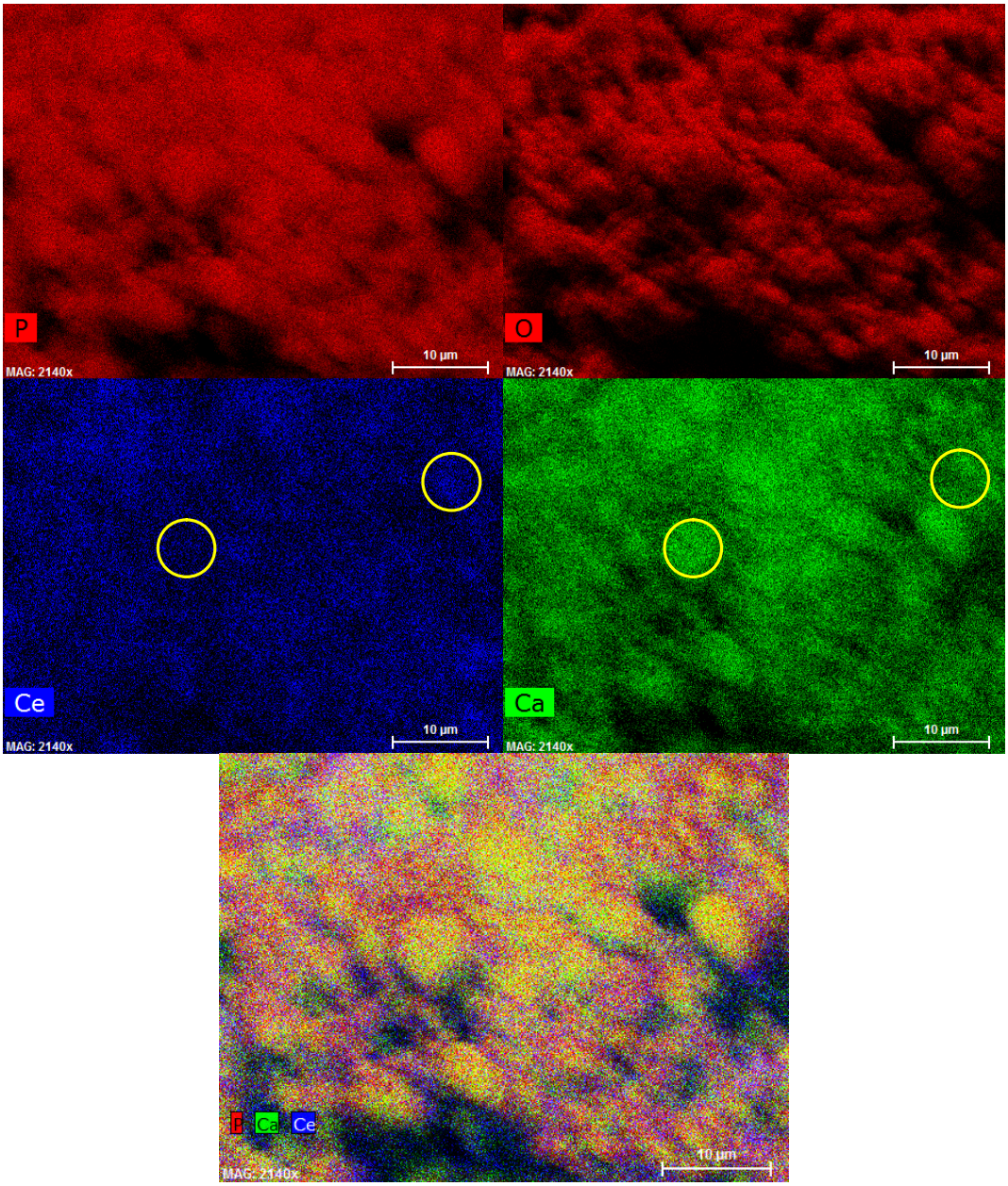

Figure 45: Cartographie du calcium, phosphore, oxygène et cérium réalisée par EDS sur l'échantillon HAP-Ce à 10^{-2} mole/L

IV. État de saturation

L'état de saturation de la solution vis-à-vis des minéraux est généralement exprimé par l'indice de saturation (SI):

$$SI = \log(\frac{IAP}{K_{sp}}) \qquad (éq.41)$$

Avec K_s : produit de solubilité d'une espèce,

et IAP: le produit d'activité ionique, défini par **[PAR13]** :

$$IAP = a_i \prod_m^M a_m^{c_{m,i}} \qquad (éq.42)$$

a_i et a_m : Activités réelles des espèces ;

$c_{m,i}$: Coefficient stœchiométrique de l'espèce m dans la réaction ramené pour une molécule de l'espèce i ;

m : Nombre d'espèces mises en jeu dans la réaction.

Le système est à l'équilibre thermodynamique (Etat d'équilibre entre le minéral et la solution) si les activités des différentes espèces correspondent aux activités d'équilibre : les produits d'activité ionique et de solubilité sont égaux, l'indice de saturation est donc nul (SI=0).

Si le produit d'activité ionique est supérieur au produit de solubilité, le système est sursaturé (SI > 0), ce qui indique la précipitation spontanée du minéral.

À l'inverse, si le produit d'activité ionique est inférieur au produit de solubilité, le système est sous-saturé (SI < 0), ce qui indique la dissolution spontanée du minéral.

L'état de saturation des solutions expérimentales à l'état stationnaire issues des expériences cinétiques de sorption du plomb et du cérium par l'hydroxyapatite a été calculé avec le code de calculs géochimiques PHREEQC (version 3-0-6) **[PAR13]**. Le code résout la loi de l'action de masse pour tous les équilibres chimiques impliquant les espèces aqueuses et minérales spécifiées dans le fichier d'entrée. Le logiciel PHREEQC est fourni avec différentes bases de données thermodynamiques. Dans notre étude, nous avons choisi de travailler avec la base de données minteq.v4.dat. Cette base contient les données thermodynamiques des espèces en solution, des phases gazeuses et minérales, elle est dérivée de la base de données du logiciel MINTEQA2 **[ALL91]**.

IV.1.Cas du Plomb

Les **Tableaux 13** et **14** présentent les indices de saturation des solutions vis-à-vis des phases secondaires potentielles. Dans l'expérience menée avec une concentration initiale en plomb de 10^{-3}M, tous les indices de saturation sont négatifs, ce qui indique qu'aucune phase secondaire n'est susceptible de précipiter.

Tableau 13: Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de sorption du Plomb par l'hydroxyapatite vis-à-vis des phases secondaires potentielles

Phase	**SI**	**log IAP**	**log K_S**
$Ca_3(PO_4)_2$(beta)	-14,17	-43,09	-28,92
$Ca_4H(PO_4)_3{:}3H_2O$	-19,94	-67,02	-47,08
Monétite ($CaHPO_4$)	-4,65	-23,93	-19,27
Brushite ($CaHPO_4{:}2H_2O$)	-4,93	-23,93	-19,00
Hydroxylapatite($Ca_5(PO_4)_3OH$)	-17,92	-62,25	-44,33
Hydroxylpyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3OH$)	2,13	-60,66	-62,79
Litharge (PbO)	-7,61	5,08	12,69
Massicot (PbO)	-7,81	5,08	12,89
$Pb(OH)_2$	-3,07	5,08	8,15
$Pb_2O(OH)_2$	-16,02	10,16	26,19
$PbHPO_4$	0,20	-23,61	-23,81
$Pb_3(PO_4)_2$	1,40	-42,13	-43,53

En revanche, dans l'expérience menée avec une concentration initiale en plomb de 10^{-2}M, les calculs indiquent qu'à l'état stationnaire, certaines phases secondaires sont susceptibles de se former, Hydroxylpyromorphite, $PbHPO_4$ et $Pb_3(PO_4)_2$ présentent en effet des indices de saturation positifs. La précipitation d'une phase Pb-HAP [$Pb_xCa_{5-X}(PO_4)_3OH$] a été mise en évidence par microscopie électronique à balayage et par DRX. Bien qu'on ne puisse pas exclure la précipitation de $PbHPO_4$ et $Pb_3(PO_4)_2$ au cours de l'expérience, ces phases n'ont pu être aperçues que soit par microscopie électronique à balayage où détectées par diffraction des RX.

Tableau 14: Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de sorption du Plomb par l'hydroxyapatite vis-à-vis des phases secondaires potentielles (T=25°C, C=10-3 mole/L)

Phase	**SI**	**log IAP**	**log Ks**
$Ca_3(PO_4)_2$(beta)	-6,07	-34,99	-28,92
$Ca_4H(PO_4)_3:3H_2O$	-9,45	-56,53	-47,08
Monétite ($CaHPO_4$)	-2,27	-21,55	-19,27
Brushite ($CaHPO_4:2H_2O$)	-2,55	-21,55	-19,00
Hydroxylapatite($Ca_5(PO_4)_3OH$)	-4,09	-48,42	-44,33
Hydroxylpyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3OH$)	-4,24	-67,03	-62,79
Litharge (PbO)	-8,30	4,39	12,69
Massicot (PbO)	-8,50	4,39	12,89
$Pb(OH)_2$	-3,76	4,39	8,15
$Pb_2O(OH)_2$	-2,62	-46,15	-43,53
$PbHPO_4$	-1,46	-25,27	-23,81
$Pb_3(PO_4)_2$	-2,62	-46,15	-43,53

IV.2. Cas du Cérium

Les indices de saturation des solutions vis-à-vis des phases secondaires potentielles sont présentés dans les **Tableaux 15** et **16**. A l'exception de la phase $CePO_4:10H_2O$, une sous-saturation vis-à-vis de toutes les phases est observée dans l'expérience menée avec la concentration initiale en cérium de 10^{-3}M. Cependant, dans l'expérience menée avec la concentration initiale en cérium de 10^{-2}M, en plus de la phase $CePO_4:10H_2O$, la solution est sur-saturée en CeO_2. La caractérisation de l'hydroxyapatite après sorption du cérium par MEB-EDS-Cartographie a montré la présence du cérium à la surface de l'hydroxyapatite, cependant aucune des phases $CePO_4:10H_2O$ ou CeO_2 n'a été détectée par DRX. La phase Ce-HAP n'a pas été citée dans les **Tableaux 15** et **16** car aucune valeur de produit de solubilité de Ce-HAP n'est disponible dans la littérature, donc aucune valeur rentrée dans la base de donnée Minteq.V4.

Tableau 15: Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de sorption du Cérium par l'hydroxyapatite vis-à-vis des phases secondaires potentielles (T=25°C, C=10-2 mole/L)

Phase	**SI**	**log IAP**	**log Ks**
$Ce(OH)_3$	-6,72	13,17	19,89
Ce_2O_3	-35,97	26,33	62,30
$Ce_3(PO_4)_4$	-54,77	-95,58	-40,81
CeO_2	1,24	-6,92	-8,16
$CePO_4{:}10H_2O$	6,74	-5,54	-12,28
Hydroxylapatite($Ca_5(PO_4)_3OH$)	-12,60	-15,82	-3,22
Brushite ($CaHPO_4{:}2H_2O$)	-17,20	-10,65	6,55
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	-14,49	8,06	22,55
Whitlockite ($Ca_3(PO_4)_2$)	-8,91	-13,23	-4, 32

Tableau 16: Indices de saturation des solutions stationnaires des expériences de sorption du Cérium par l'hydroxyapatite vis-à-vis des phases secondaires potentielles (T=25°C, C=10-3 mole/L)

Phase	**SI**	**log IAP**	**log Ks**
$Ce(OH)_3$	-10,50	9,38	19,89
Ce_2O_3	-43,54	18,76	62,30
$Ce_3(PO_4)_4$	-60,59	-101,41	-40,81
CeO_2	-2,10	-10,26	-8,16
$CePO_4{:}10H_2O$	4,01	-8,27	-12,28
Hydroxylapatite($Ca_5(PO_4)_3OH$)	-6,77	-10,00	-3,22
Brushite ($CaHPO_4{:}2H_2O$)	-15,61	-9,06	6,55
Portlandite ($Ca(OH)_2$)	-13,95	8,59	22,55
Whitlockite ($Ca_3(PO_4)_2$)	-5,21	-9,53	-4,32

V. Produit de solubilité K_s de Pb-HAP et de Ce-HAP

Le produit de solubilité K_s des matrices Pb-HAP et Ce-HAP a été calculé suivant les mêmes considérations que pour l'hydroxyapatite. La dissolution stœchiométrique de l'hydroxyapatite peut être décrite par l'équation suivante :

$$Ca_5(PO_4)_3OH \leftrightarrow 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^- \qquad (éq.31)$$

En considérant l'équilibre de dissolution qui s'établit entre l'hydroxyapatite et l'ensemble des espèces dissoutes dans la phase aqueuse, l'expression du produit de solubilité s'écrit comme suit :

$$K_S = \{Ca^{2+}\}^5 \{PO_4^{3-}\}^3 \{OH^-\} \qquad (éq.32)$$

Où {} désigne l'activité ionique de l'espèce

Pour le calcul du K_s des matrices Pb-HAP et Ce-HAP, il a été considéré l'hypothèse d'un échange ionique Ca/Pb et Ca/Ce. Ainsi, dans l'équation $(éq.32)$, la concentration en calcium a été remplacée par la somme des concentrations molaires en calcium et en Métal. Le **Tableau 17** donne les concentrations du Ca, P_{tot} , Pb et Ce ainsi que les valeurs de pH observées à l'état stationnaire (2heures) pour la concentration initiale de 10^{-2}M. Les activités ioniques des espèces Ca^{2+}, Pb^{2+}, Ce^{3+} , PO_4^{3-}et OH- ont été calculées à l'aide du code de calculs géochimiques PHREEQC (version 3-0-6) **[PAR13]** avec la base de données minteq.v4.dat. Ensuite, les K_s de Pb-HAP et Ce-HAP ont été déterminés selon l'équation $(éq.32)$.

Tableau 17: Données analytiques et détermination de la solubilité de Pb-HAP et Ce-HAP

Métal	pH	Concentration (mmole/L)			$logK_s$
		Métal	Ca	P	
Pb	**3,76**	4,063	4,94	0,0053	-73,81
Ce	**5,33**	5,222	4,69	0,0043	-65,85

Les produits de solubilité des matrices Pb-HAP et Ce-HAP sont respectivement $10^{-73.81}$ et $10^{-65.85}$. La valeur $logK_s$ de Pb-HAP obtenue est comparable à celle obtenue pour les matrices $[Pb_{0.61}Ca_{0.39})_5(PO_4)_3OH]$ et de $[(Pb_{0.69}Ca_{0.31})_5(PO_4)_3OH]$ qui sont respectivement -73.86 et -74.94 mais inférieur à celle de l'hydroxypyromorphite $[Pb_5(PO_4)_3OH]$ qui est de -80.77 **[ZHU16b]**. Pour la matrice Ce-HAP, aucune valeur de produit de solubilité d'hydroxyapatites dopées au cérium n'a été reportée dans la littérature. En comparaison avec le produit de solubilité déterminée pour l'HAP à 25°C ($logK_s$ =-60,05) (**Tableau 11**), les valeurs de $logK_s$ de Pb-HAP et Ce-HAP sont inférieurs de 13 et 5 unités logarithmiques respectivement. Ces résultats montrent que Pb-HAP et Ce-HAP sont beaucoup moins solubles que l'hydroxyapatite $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$. Cette différence de solubilité est souvent mise en exergue pour expliquer la dissolution progressive de l'hydroxyapatite phosphocalcique $[Ca_5(PO_4)_3(OH)]$ et la précipitation d'une hydroxyapatite dopée en métal **[MAR05]**.

Dans le cas du plomb, la différence de solubilité observée servirait alors de force motrice à la dissociation de l'HAP pour favoriser la formation d'un composé du type $Pb_xCa_{(5-x)}(PO_4)_3OH$ **[LOW98]**. Dans le traitement des sols contaminés au plomb par des phosphates naturels et synthétiques, il a été montré qu'une dissolution précoce de l'hydroxyapatite [$Ca_5(PO_4)_3(OH)$] conduit à la précipitation de l'hydroxypyromorphite [$Pb_5(PO_4)_3OH$] **[MAV04; MAV02; MIR08]**.

VI. Discussion

D'après la littérature, plusieurs mécanismes de sorption peuvent se dérouler simultanément et/ou successivement. Il s'agit principalement d'échange ionique, de réaction de complexation de surface et de dissolution-précipitation **[XU94 ; PEL04]**.

VI.1. Cas du Plomb

Le principal mécanisme réactionnel identifié au cours de cette étude est la dissolution de l'hydroxyapatite suivie de la réaction du phosphate avec le Pb dissout et la précipitation d'une hydroxyapatite riche en plomb (Pb-HAP) [$Pb_xCa_{5-X}(PO_4)_3OH$]. En effet pour la concentration de 10^{-2}M, la phase de Pb-HAP a été identifiée par DRX (**Figure 38**) et MEB (**Figure 39**). Ce mécanisme peut être illustré par les réactions suivantes :

- **Dissolution de l'HAP:**

$$Ca_5(PO_4)_3OH + 7H^+ \leftrightarrow 5Ca^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O \qquad (éq.43)$$

- **Précipitation de Pb-HAP:**

$$xPb^{2+} + 5Ca^{2+} + 3H_2PO_4^- + H_2O \leftrightarrow Pb_xCa_{5-x}(PO_4)_3OH + xCa^{2+} + 7H^+ \qquad (éq.44)$$

$$xPb^{2+} + 5Ca^{2+} + 3HPO_4^{2-} + H_2O \leftrightarrow Pb_xCa_{5-x}(PO_4)_3OH + xCa^{2+} + 4H^+ \qquad (éq.45)$$

Les calculs de spéciation des phosphates par PHREEQC révèlent que les espèces de phosphates sont dans l'ordre suivant $H_2PO_4^-$> HPO_4^{-2}> PO_4^{-3}, avec plus de 98 % sous forme d'$H_2PO_4^-$. Dans ce cas, l'équation $(éq.44)$ opèrerait préférentiellement dans la réaction de précipitation de Pb-HAP.

Cependant, ce mécanisme ne peut expliquer la chute du pH observé au début de la réaction (**Figure 37**), car bien que la dissolution de l'hydroxyapatite consomme des H^+ $(éq.43)$, la précipitation de Pb-HAP libère une quantité égale de H^+ $(éq.44)$.En d'autres termes,

l'absorption de Pb via la précipitation de Pb-HAP ne devrait pas entraîner de changement net du pH **[MAV02]**.

Les calculs par PHREEQC ont indiqué que 99% de Pb est sous la forme Pb^{2+}. Ainsi, lorsque l'hydroxyapatite a été mise en contact avec le plomb, la complexation des sites phosphates ou calcium s'est produite pour former les complexes ≡$POPb^{+}$et ≡$CaOPb^{+}$ entraînant une diminution du pH, comme décrit dans les équations qui suivent :

$$\equiv POH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv POPb^{+} + H^{+} \qquad (éq.14)$$

$$\equiv CaOH + Pb^{2+} \leftrightarrow \equiv CaOPb^{+} + H^{+} \qquad (éq.16)$$

Dans une gamme de pH <6, le ≡POH est le groupe fonctionnel dominant pour l'hydroxyapatite **[WU91]**. Par conséquent, la réaction $(éq.14)$ serait prédominante dans le déplacement de protons par complexation de surface.

Dans le cas de la concentration de 10^{-3}M, aucune nouvelle phase n'a été détectée par DRX. Cette absence de détection de nouvelles phases est généralement un justificatif pour discriminer les mécanismes de dissolution-précipitation **[COR07]**, cependant, les quantités de plomb fixées peuvent ne pas être suffisantes pour observer des modifications sur les diffractogrammes DRX **[XU94]**.

Pour cette même concentration, nous avons pu constater l'égalité entre la quantité de plomb fixée et celle de calcium relarguée en solution (**Figure 34**), cela correspond donc à un échange équimolaire proprement dit. Ce mécanisme d'échange ionique, peut être schématisé par l'équation qui suit :

$$(Ca^{2+})_{fixé} + (Pb^{2+})_{solution} \leftrightarrow (Pb^{2+})_{fixé} + (Ca^{2+})_{solution} \qquad (éq.46)$$

où, $(Ca^{2+})_{fixé}$ et $(Pb^{2+})_{fixé}$ sont les ions adsorbés à la surface des particules, et $(Ca^{2+})_{solution}$ et $(Pb^{2+})_{solution}$ les ions en solution.

Cette réaction peut également décrire un processus de substitution. Mais, dans ce cas les cations Pb^{2+} 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.

VI.2. Cas du Cérium

Le mécanisme impliqué dans la sorption du cérium est un mécanisme d'échange ionique ou de substitution. En effet, l'égalité entre la quantité de cérium fixée et celle de

calcium libérée en solution (**Figure 35**), mais aussi la diminution de l'intensité relative de tous les pics de diffraction RX des échantillons HAP-Ce (**Figure 42**) ainsi que l'absence de nouvelles phases clairement identifiées par les différentes techniques d'analyses et de caractérisations, nous indique que les échantillons HAP-Ce forment une solution solide.

Les études sur la synthèse d'hydroxyapatite dopée au cérium ont montré l'incorporation du cérium dans la structure apatitique. Selon SHANNON et al **[SHA76],** la différence minimale (<5%) du rayon ionique entre les ions cérium (Ce^{4+} et Ce^{3+}) et Ca^{2+} contribue à l'incorporation du cérium dans le réseau d'HAP. Dans notre étude, les calculs par PHREEQC ont montré que plus de 99% du cérium se trouve sous la forme de Ce^{3+}. Par conséquent, la proximité des rayons ioniques de Ce^{3+} (0,114 nm) et de Ca^{2+} (0,106 nm) facilite la substitution de Ce^{3+} par Ca^{2+} dans le réseau apatitique **[CAR99** ; **CIO15]**. Cette substitution nécessite un rééquilibre de charge, cela peut se produire soit, par la perte d'un proton de OH^- pour donner un ion O^{-2} ou par la génération d'un ou plusieurs sites vacants comme décrit dans l'équation qui suit :

$$Ce^{3+} \leftrightarrow Ca^{2+} + \square \qquad (éq.18)$$

Avec (□ lacune)

Si l'on considère les calculs de saturation de la solution, les résultats ont montré que la solution est saturée en phosphate de cérium $Ce(PO_4).10H_2O$ (**Tableaux 15** et **16**). En effet, d'après la littérature, la formation de phosphates de terres rares a déjà été observée pendant la dissolution d'apatite **[BAN89** ; **KOH05]**. Les orthophosphates de terre rare ($REEPO_4$) les plus abondants sont la monazite. Des phosphates de terres rares hydratés ont également été rapportés tels que les rhabdophanes $REE(PO_4).nH_2O$ qui incorporent les terres rares légères (REE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb) ou les weinschenkites $REE(PO_4).2H_2O$ qui incorporent les terres rares lourdes (REE = Dy, Er, Yb, Lu) **[BOA02]**.

Le phosphate de cérium est donc susceptible de précipiter sous forme de monazite ($CePO_4$) ou de rhabdophane ($CePO_4.nH_2O$). D'une manière générale, les rhabdophanes précipitent à basse température alors que les monazites exigent des conditions de température plus importantes pour se former. CLAVIER a montré que la température de transition augmente lorsque le rayon ionique de la terre rare diminue : 95°C pour le lanthane, 110°C pour le cérium et 135°C pour le praséodyme **[CLA04]**. Dans les expériences conduites dans ce travail (25°C), la phase susceptible de précipiter est donc le rhabdophane $Ce(PO_4).10H_2O$ selon la réaction Eq.(17). Ceci peut expliquer les très faibles concentrations de phosphate total mesurées dans nos solutions expérimentales (**Figure 33**). Néanmoins, la phase

$Ce(PO_4).10H_2O$ n'a pas pu être détectée par DRX ou aperçue par MEB. Cependant, la quantité de cette phase peut ne pas être suffisante pour observer des modifications sur les diffractogrammes DRX **[XU94]**.

$$Ce^{3+} + H_2PO_4^- + 10H_2O \leftrightarrow Ce(PO_4).10H_2O + 2H^+ \qquad (éq.47)$$

Cette réaction engendre la production de protons en solution. Cependant, l'allure des courbes des évolutions du pH (**Figure 36**) suggère d'une part que la réaction de précipitation de phosphate de cérium est minoritaire et d'autre part que le mécanisme de complexation de surface est à écarter dans la sorption du cérium par l'hydroxyapatite. Dans nos conditions d'étude, l'espèce orthophosphate majoritaire est bien $H_2PO_4^-$ à plus 98% (PHREEQC).

Conclusion

L'étude de la sorption du plomb et du cérium par l'hydroxyapatite révèle des cinétiques de sorption initialement rapide. Dans le cas du plomb, les principaux mécanismes de fixation mis en jeu sont la dissolution de l'hydroxyapatite suivie de la réaction du phosphate avec le Pb dissout et la précipitation d'une hydroxyapatite riche en plomb (Pb-HAP) $[Pb_xCa_{5-x}(PO_4)_3OH]$. Le mécanisme de complexation de surface a été identifié, il constitue l'étape initiale de la sorption suivie d'un mécanisme d'échange ionique Ca/Pb dans le cas de faible concentration. La caractérisation des poudres dopées en plomb par DRX et MEB a confirmé la précipitation de la phase Pb-HAP en surface des particules. Dans le cas du cérium, l'analyse des résultats de la solution et du solide montre que l'hydroxyapatite et le cérium forme une solution solide et que l'échange ionique est le principal mécanisme de sorption.

Chapitre 5 - Caracterisation des Hydroxyapatites synthétiques dopées au Plomb et au Cérium

Dans le chapitre qui suit, nous avons dopée l'hydroxyapatite synthétique (TCP308) avec du plomb et du cérium par deux méthodes : imprégnation à sec (IWI) et échange d'ions (EI). Le choix des deux méthodes s'est fait sur la base de la revue de la littérature, de leur simplicité de mise en œuvre et la possibilité de combinaison avec une propriété de l'hydroxyapatite ainsi que leur reproductibilité. Les hydroxyapatites sont dopées avec des pourcentages allant de 0.6% à 15% en moles de métaux sous forme de nitrate.

Ce chapitre est structuré comme suit :

Nous allons dans un premier temps, décrire les procédés de synthèse utilisés pour la préparation des poudres d'hydroxyapatites dopées par imprégnation à sec (IWI) et échange ionique (EI).

Par la suite, dans la seconde partie, nous allons présenter les analyses structurales, spectrométriques, morphologiques et thermiques réalisées sur les poudres dopées par imprégnation à sec (IWI) non calcinées et calcinées.

La troisième partie donne les résultats d'analyses chimiques des suspensions ainsi que la caractérisation des poudres dopées par échange ionique (EI) non calcinées et calcinées.

Pour différencier les échantillons analysés au cours de cette étude, une notation est adoptée. Celle-ci est basée sur les paramètres expérimentaux utilisés pour leur préparation et il est important de préciser que cette notation sera conservée dans toute l'étude. Les échantillons ont été désignés en fonction du pourcentage théorique du **Ce** ou **Pb** (de 0,6 à 15 en moles), de la méthode de préparation (**EI** échange ionique où **IWI** imprégnation à sec) et du traitement thermique (**nc**: non calciné, seulement séché à 60 °C, où **Cal**: calciné à 600 °C). Par exemple, 7% Pb IWI Cal correspond au solide préparé par la méthode IWI pour l'obtention théorique de 7% en moles de plomb, qui a été calciné à 600 ° C.

I. Procédés de synthèses des hydroxyapatites dopées

I.1. Imprégnation à sec (IWI)

a. Présentation du procédé « imprégnation à sec (IWI) »

Le procédé d'imprégnation à sec est un procédé utilisé en catalyse, il consiste à mouiller parfaitement le support avec une solution aqueuse contenant la quantité finale de métal exactement souhaitée afin de déposer des couches homogènes de précurseur de métal sur la surface du support. Ainsi, afin d'ajouter la quantité exacte souhaitée de métal, il est important de déterminer le volume mouillable de chaque support. Ce volume est la quantité de solution aqueuse nécessaire pour mouiller parfaitement le support sans excès de la phase

liquide. Ce procédé permet de "forcer" la teneur en élément à déposer et d'éviter l'étape de filtration, tout en économisant une quantité non négligeable de solvant.

b. Protocole et paramètres de synthèse

Pour notre étude, la quantité requise de $Pb(NO_3)_2$ ou $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ est dissoute dans 7ml d'eau dé-ionisée, ce volume d'eau a été déterminé précédemment pour mouiller parfaitement la poudre de l'hydroxyapatite synthétique (TCP308). Tout en mélangeant, la solution est ensuite ajoutée goutte à goutte à 10 g d'hydroxyapatite. À la fin de l'addition, la poudre est parfaitement humide. Le mélange résultant est séché à l'étuve pendant 24 heures à une température de 60°C puis réduit en poudre par un léger broyage au mortier. Les concentrations des solutions de nitrate de plomb et de nitrate de cérium sont ajustées pour que les teneurs théoriques en cérium et en plomb soient de 0,6 ; 3 ; 7 ; 10 et 15% en moles. Les poudres obtenues sont séparées en deux. Une première partie est analysée par DRX, ATR-FTIR, MEB-EDS et ATG-DSC. La seconde partie a d'abord été calcinée à 600°C dans un four statique Nabertherm L5/11/P320 puis caractérisée en utilisant les mêmes techniques.
Dans le cas du plomb, nous n'avons pas pu préparer l'échantillon 15%Pb IWI, car le volume d'eau utilisé n'est pas suffisant pour à la fois dissoudre l'importante quantité de nitrate de plomb et humidifier de manière uniforme la poudre d'hydroxyapatite.

I.2. Échange d'ions

a. Présentation du procédé « échange d'ions (EI)»

Le procédé ″échange d'ions″ est à l'origine une méthode de préparation de poudres par voie douce, dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution sont éliminés par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions). Sachant, que ces ions éliminés vont être remplacés par une quantité équivalente d'ions de même charge émis par le solide.

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés de l'industrie ou de laboratoires, qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination.

- Substitution : un ion noble (par exemple le cuivre) est récupéré dans la solution et remplacé par un autre sans valeur. De façon analogue, un ion nocif (par exemple un cyanure) est retiré de la solution et remplacé par un autre inoffensif.

- Séparation : une solution contenant un certain nombre d'ions différents (par exemple Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, tous sous forme de chlorures) est passée au travers d'une colonne de billes de résine. Les ions sont séparés et émergés par ordre croissant d'affinité pour la résine.

- Élimination : en utilisant une combinaison de résine échangeuse de cations (sous forme H^+) et de résine échangeuse d'anions (sous forme OH^-), tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau (H^+OH^-). La solution est ainsi déminéralisée. Ceci est en réalité une variante particulière de la substitution.

b. Protocole et paramètres de synthèse

La méthode consiste à placer dans un réacteur en verre une solution aqueuse de nitrate de plomb ou de cérium de concentration définie. Ensuite, de la poudre d'hydroxyapatite est ajoutée à la solution sous agitation constante et à température ambiante. Le pH du mélange réactionnel est maintenu à 7 par ajout de la soude 1M. Après 2 heures de réaction, les suspensions sont filtrées à travers du papier filtre 0,45 µm. Les poudres obtenues sont placées à l'étuve pendant 24 heures à une température de 60°C. Comme pour l'imprégnation à sec, les poudres sont broyées dans un mortier en agate puis séparées en deux parties: une partie est analysée par DRX, ATR-FTIR, MEB-EDS, et ATG-DSC et l'autre partie est calcinée à 600°C puis caractérisée. Le filtrat est analysée en ions Ca, Ce et Pb par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP/AES) et le phosphate est déterminé par spectroscopie UV-visible **[MUR62]**.

II. Imprégnation à sec (IWI)

Les résultats de caractérisation par DRX, ATR-FTIR, MEB-EDS et ATG des poudres préparées par imprégnation à sec (IWI) sont présentés dans la section qui suit :

II.1. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse qualitative des phases cristallines présentes au sein des échantillons est réalisée par diffraction des rayons X. Les clichés DRX sont enregistrés dans l'intervalle 2,5 - 75° (en 2θ) avec un pas compris entre 0,01 et 0,04° et des temps de comptage de 0,2 secondes. Le pic est considéré comme détectable si le rapport d'intensité signal/bruit est

supérieur ou égale à 2. Les phases sont identifiées par comparaison avec les données du Joint Committee on Power Diffraction Standards of the International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD).

Les diffractogrammes des HAP dopées au plomb par imprégnation à sec (IWI) non calcinées et calcinées sont représentés dans les **Figures 46** et **47**. L'identification cristallographique de l'hydroxyapatite initiale (TCP308) a été réalisée en comparant le diffractogramme expérimental à celui présent dans la base de données cristallographique (JCPDS-ICDD). L'hydroxyapatite initiale présente les pics caractéristiques dans les régions 2θ de 21-29°,32-34°,39-41°,46-54° en bon accord avec la phase Hexagonale d'HAP (groupe spatial $P6_3/m$) (JCPDS-ICDD 9-432). La finesse des pics atteste l'excellant état de cristallisation du solide. Les principales raies de diffraction de l'hydroxyapatite (JCPDS-ICDD 9-432) sont données dans le **Tableau 18**.

Les échantillons 0.6% Pb IWI nc et 0.6% Pb IWI Cal ne présentent que les pics de l'hydroxyapatite. Au-delà de cette valeur, une seconde phase est détectée. Pour les échantillons non calcinés (**Figure 46**), les pics caractéristiques du nitrate de plomb (2θ =19,5°, 22,5°, 32,2°, 38,1° et 39,8°) sont apparus, en accord avec la structure monoclinique (groupe d'espace Pa3) de $Pb(NO_3)_2$ (JCPDS-ICDD 36-1462). Après la calcination de ces échantillons, une phase d'oxyde de plomb [Litharge : Monoxyde quadratique PbO alpha(I)] (JCPDS-ICDD 85-1289) apparait (**Figure 47**). Les principaux pics de cette phase situés à (2θ =28,52°, 31,74°, 35,64° et 48,54°) augmentent avec la quantité de Pb piégée. La variation de l'intensité des pics de diffraction de la phase apatitique et de l'oxyde de plomb, associée à la proximité de certains d'entre eux , crée un élargissement des raies observées. Leur position n'est quant à elle pas modifiée, quelle que soit la quantité de Pb fixée.

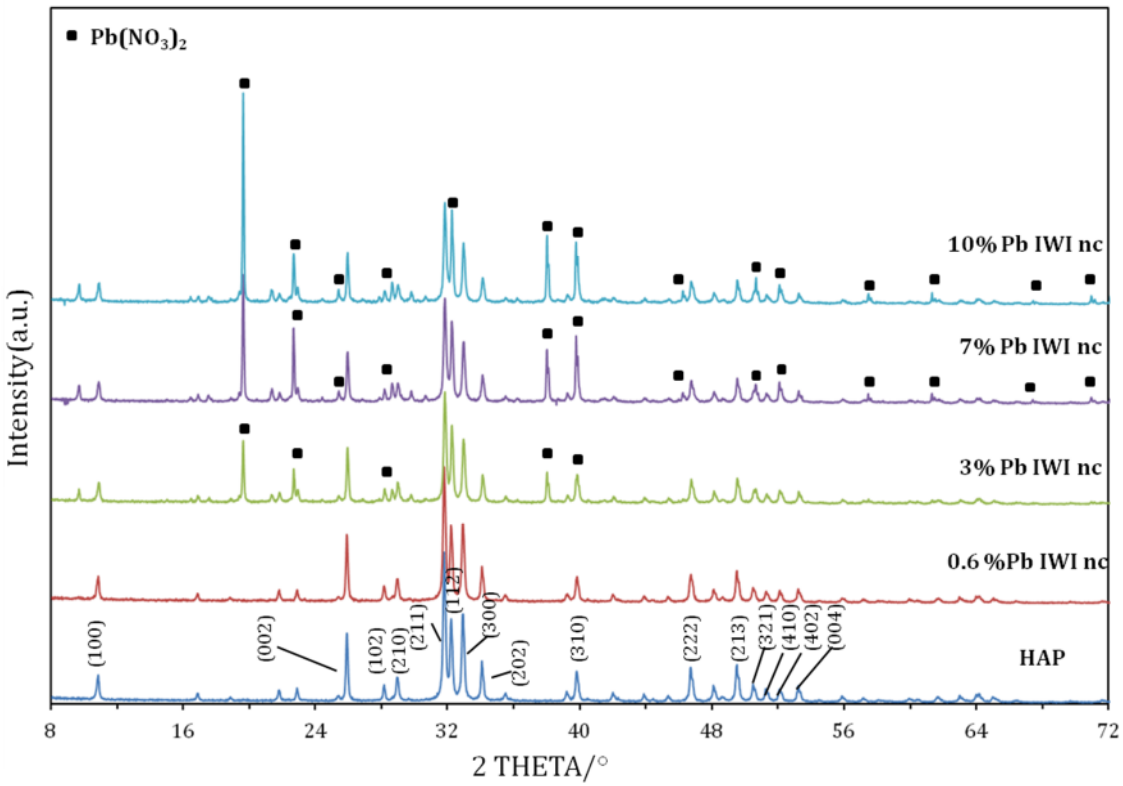

Figure 46: Diffractogrammes des poudres d'HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) non calcinées

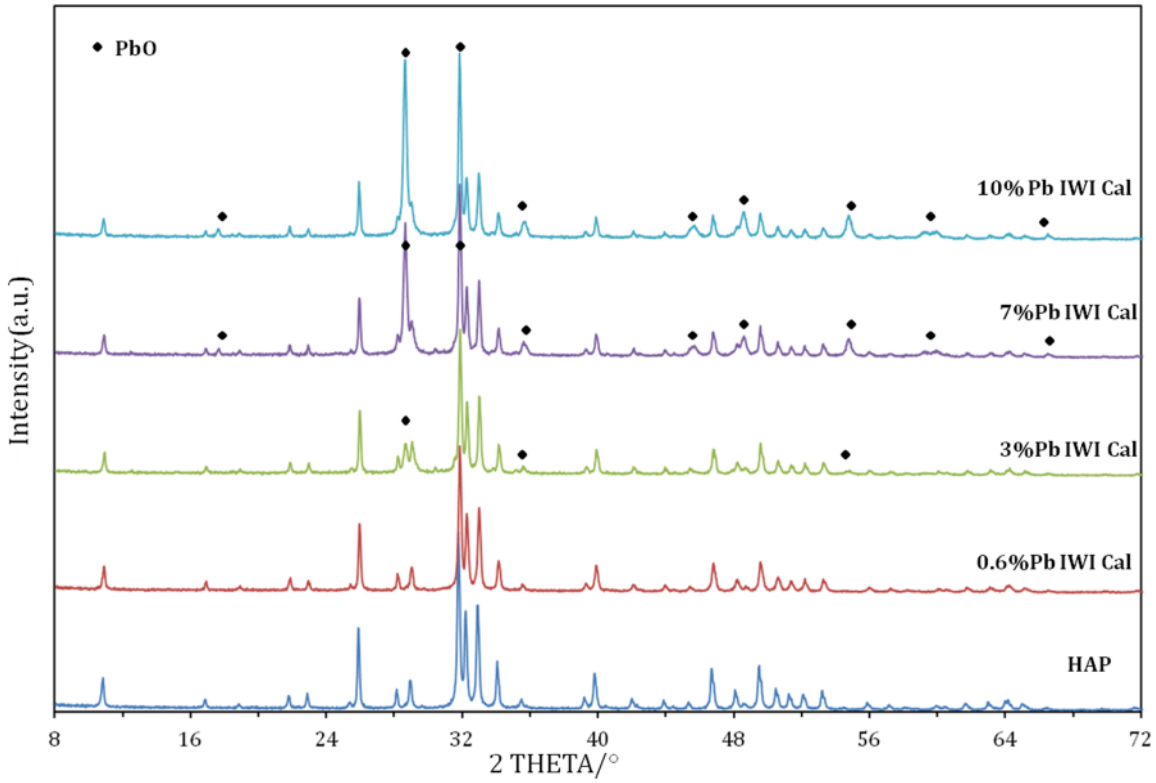

Figure 47: Diffractogrammes des poudres d'HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) calcinées à 600°C

Tableau 18: Principales raies de diffraction de l'hydroxyapatite (JCPDS-ICDD 9-432)

2Θ(°)	25.900	31.799	32.222	32.929	34.076	39.852	46.751	49.510	53.189
I rel.	40	100	60	60	25	20	30	40	20
hkl	002	211	112	300	202	310	222	213	004

Le taux de cristallinité des échantillons peut être évalué à partir de l'analyse du diffractogramme X. L'intensité des rayons X d'un échantillon est la superposition des intensités des composants présents dans l'échantillon. La diffraction du matériau est alors la contribution de sa phase cristalline et de sa phase amorphe. La mesure du taux de cristallinité (Xc) est faite par l'évaluation de l'aire relative de ces deux parties. Dans cette étude le taux de cristallinité des poudres d'hydrxyapatites est déterminé par l'équation suivante **[CIO15]** :

$$X_c = \frac{I_{300} - V_{112/300}}{I_{300}}.100 \qquad (éq.48)$$

Où I_{300} est l'intensité du pic de diffraction (3 0 0) et $V_{112\,/\,300}$ est l'intensité du creux entre les pics de diffraction (1 1 2) et (3 0 0). Dans notre étude, le dépouillement des diffractogrammes a été réalisé à l'aide de logiciel MacDiff (version 4.2.5).

Le **Tableau 19** présente les résultats du taux de cristallinité en fonction de la quantité du plomb piégée, comme on peut le voir, ce taux diminue avec la quantité du plomb piégée.

Tableau 19: Taux de cristallinité XC (%) de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) non calcinées et calcinées

Echantillons	**Le taux de cristallinité X_C(%)**	
	Echantillons non calcinées	**Echantillons calcinées**
HAP	95,12	95,12
0.6% Pb IWI	85,02	85,13
3% Pb IWI	84,56	83,78
7% Pb IWI	83,87	82,71
10% Pb IWI	82,36	79,08

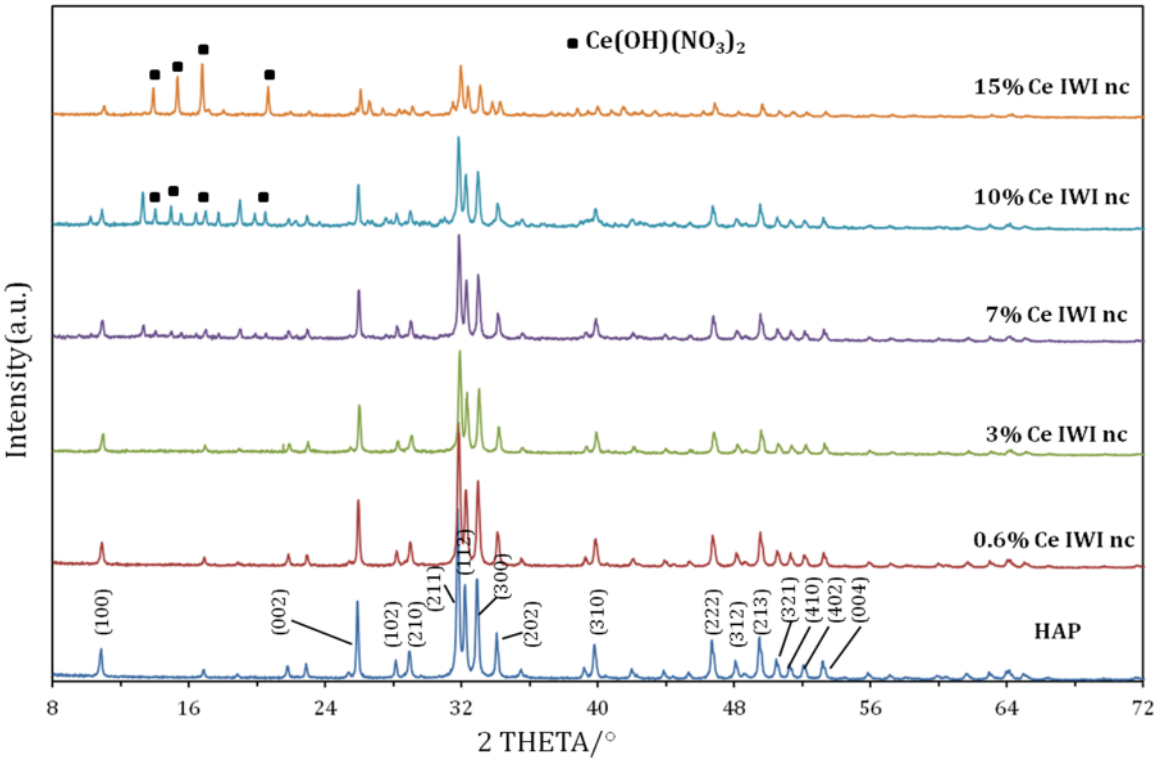

Figure 48: Diffractogrammes de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées

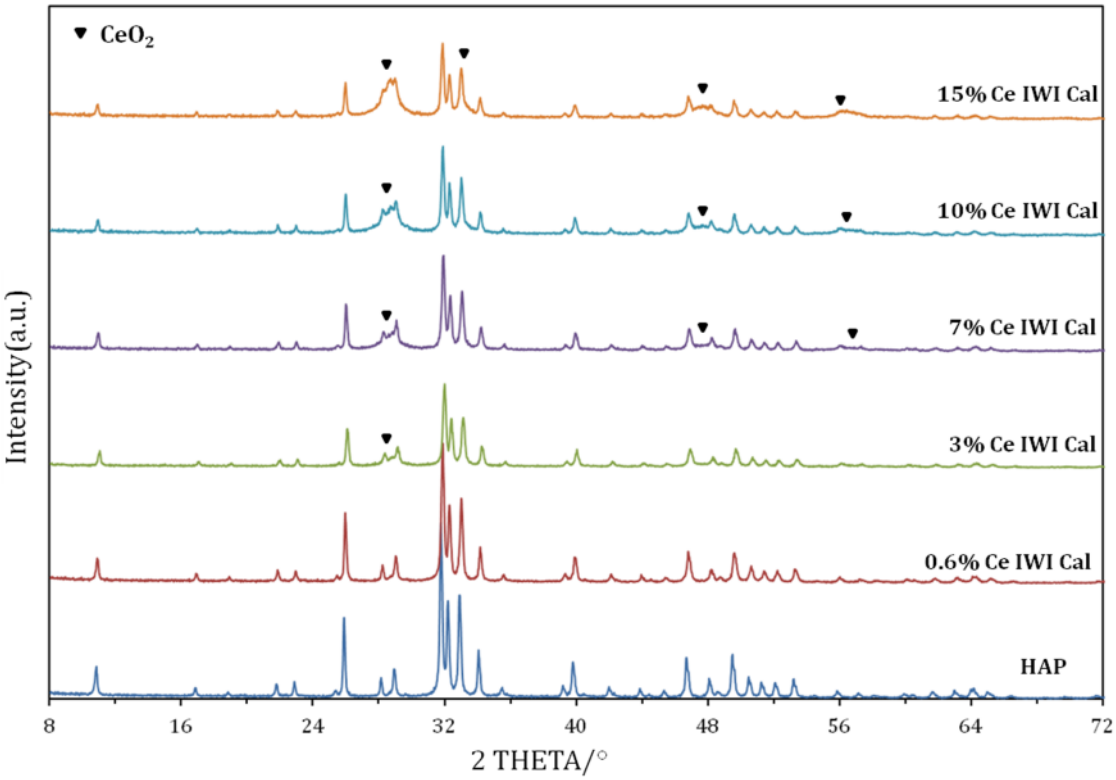

Figure 49: Diffractogrammes de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) calcinées à 600°C

Les **Figures 48** et **49** montrent les diffractogrammes de l'HAP initiale et de l'HAP dopées avec du cérium par IWI non calcinées et calcinées. Les diffractogrammes des deux échantillons 0,6% Ce IWI nc et 0,6% Ce IWI Cal ont des profils DRX similaires à celui de l'HAP initiale. Au-delà de cette valeur, une seconde phase est détectée. Les pics observés sont sans ambiguïté attribuables à l'hydroxynitrate de cérium (III) ($Ce(OH)(NO_3)_2$) (JCDPS) pour les échantillons non calcinées. Après calcination, les pics caractéristiques de l'oxyde de cérium (2θ = 28.4°, 32.9°, 47.3° et 56.2°) apparaissent en accord avec la phase cubique de CeO_2 [JCPDS-ICDD 43-1002].Plus la quantité de cérium piégée est importante et plus le rapport de l'intensité des pics augmente $I[Ce(OH)(NO_3)_2]/ I[Ca_5(PO_4)_3OH)]$; $I[CeO_2]/ I[Ca_5(PO_4)_3OH)]$. La variation de l'intensité des pics de diffraction des deux phases crée un élargissement des raies observées. Ceci entraine la diminution du taux de cristallinité X_C(%) des échantillons en fonction de la quantité de cérium piégée (**Tableau 20**).

Tableau 20: Taux de cristallinité XC (%) de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées et calcinées

Echantillons	**Le taux de cristallinité X_C(%)**	
	Echantillons non calcinées	**Echantillons calcinées**
HAP	95,12	95,12
0.6% Ce IWI	89,14	87,23
3% Ce IWI	87,46	83,52
7% Ce IWI	86,25	88,06
10% Ce IWI	82,54	80,28
15% Ce IWI	77,14	72,29

II.2. Analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge (ATR-FTIR)

Les spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et des HAP dopées au plomb sont représentés dans les **Figures 50** et **51**. Les spectres ATR-FTIR des échantillons sont superposables et correspondent aux spectres d'absorption attendu pour une hydroxyapatite. On observe les bandes à 3570 et 628 cm^{-1} qui correspondent respectivement aux vibrations de valence symétrique et aux mouvements de libration des ions OH^-. Les bandes d'absorption intenses à 1089 et 1024 cm^{-1} sont dues au mode d'élongation antisymétrique P–O et la bande à 968 cm^{-1} correspond au mode d'élongation symétrique P–O. Deux bandes fortes à 599 et 560 cm^{-1} sont attribuées au mode de déformation antisymétrique O–P–O. Ce sont les principales bandes caractéristiques de l'HAP **[BHA71 ; ELL94]**. Les échantillons de poudre HAP non calcinés et dopés avec 3%, 7% et 10% en Pb présentent une bande à 1345 cm^{-1}

laquelle est caractéristique des groupements NO_3 issus des résidus nitrés. Dans le cas des échantillons calcinés à 600°C (**Figure 51**), la bande associée aux groupements nitrates disparait.

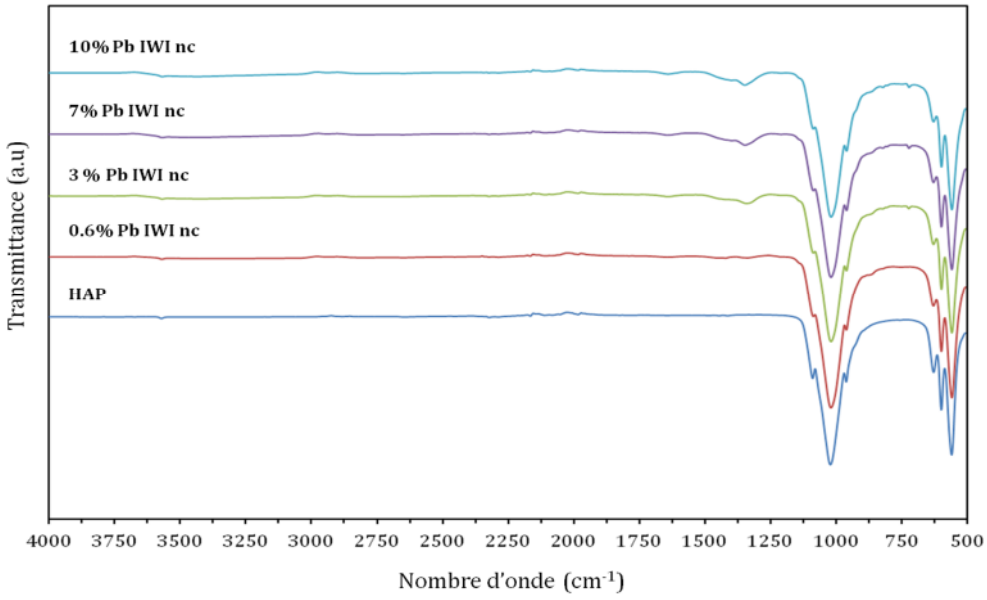

Figure 50: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) non calcinées

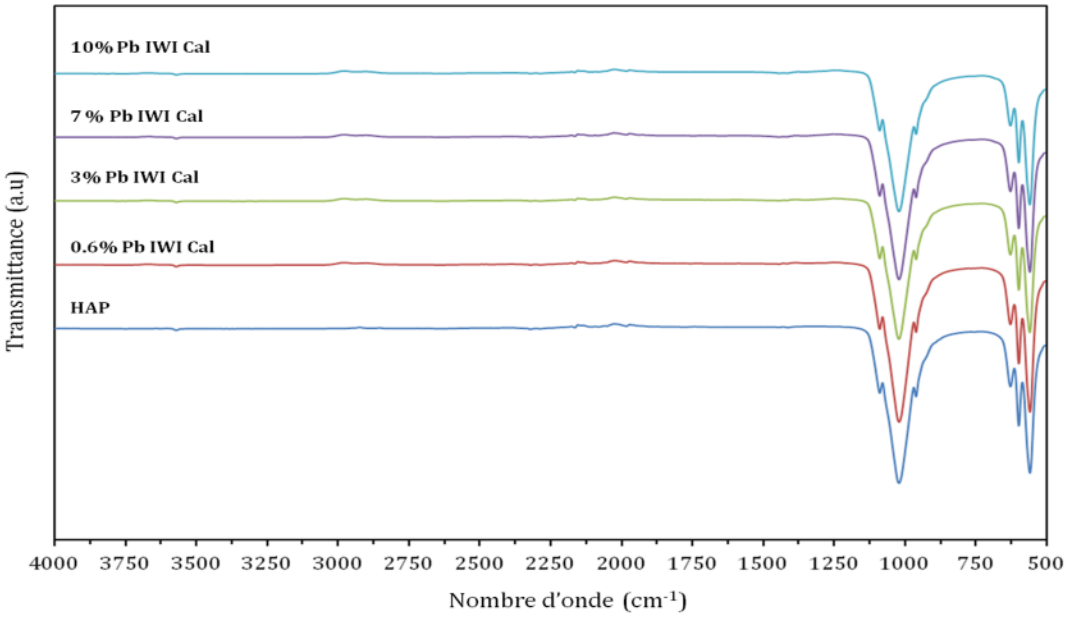

Figure 51: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Plomb par imprégnation à sec (IWI) Calcinées à 600°C

Les spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et des HAP dopées au cérium sont donnés dans les **Figures 52** et **53**. Les échantillons non-calcinés montrent des structures similaires à l'HAP initiale. Cependant, en comparaison avec l'HAP initiale, les HAP dopées présentent d'autres pics à 1445,1345 et 1306, 825 et 740 cm^{-1}, qui sont attribués à la vibration des

groupes nitrate dans la bande N-O, ces pics augmentent avec la quantité de cérium fixée **[DAC00 ; CHA12 ; KHA13a]**. L'augmentation de la quantité de résidus nitrés dans la poudre est liée à la nature du sel de cérium utilisé pour ces expériences ($Ce(NO_3)_3$, $6H_2O$). La multiplication par 25 de la concentration en cations Ce^{3+} entre les échantillons 0.6%Ce IWI et 15%Ce IWI, entraine nécessairement l'introduction de 25 fois plus d'ions NO_3^- susceptibles de neutraliser la charge de surface de l'hydroxyapatite. Un pic à 1650cm^{-1} et une bande large à 3440 cm^{-1} pourraient être attribués aux modes d'étirement et de flexion de l'eau moléculaire dans les sels de cérium hydratés **[KHA13a]**.

Pour les échantillons calcinés, les spectres IR sont similaires à ceux de l'HAP initiale et quelle que soit la quantité de cérium fixée, les spectres sont caractéristiques des hydroxyapatites et ne présentent aucune autre phase. Ces résultats ATR-FTIR sont en bon accord avec les résultats DRX. L'oxyde de cérium n'a pas montré de bandes IR, comme c'est connu pour l'oxyde métallique.

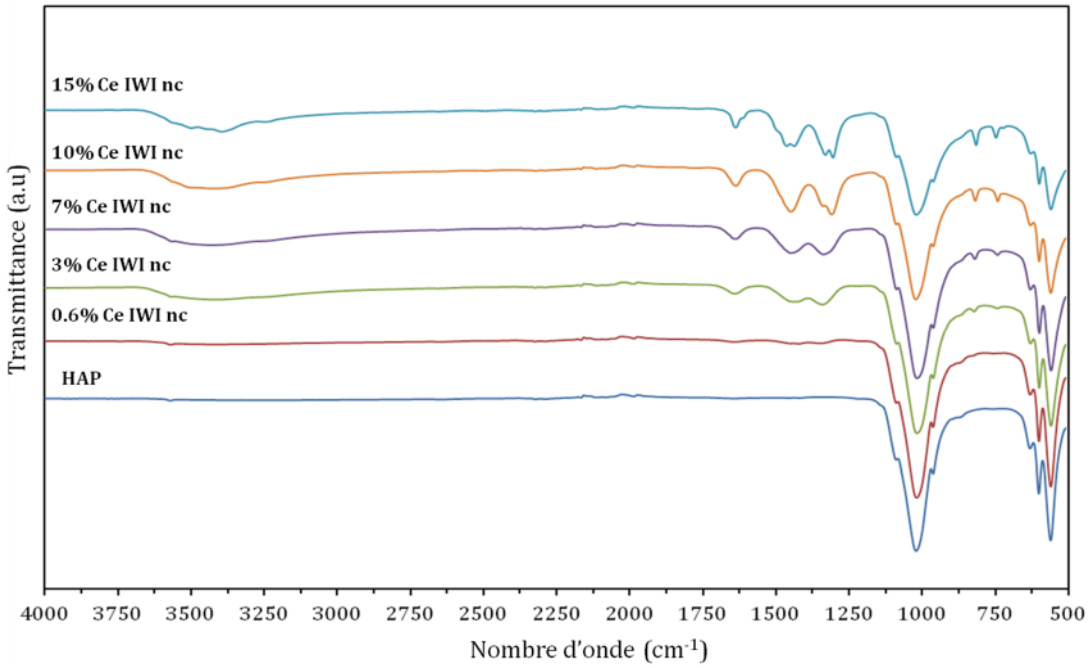

Figure 52: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées

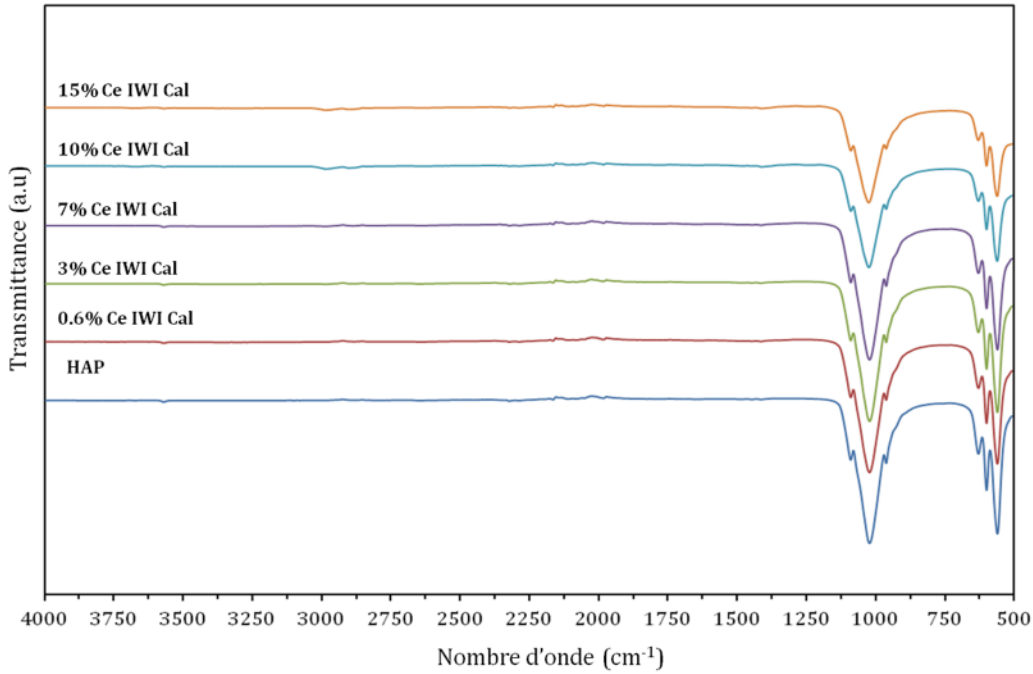

Figure 53: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) calcinées à 600°C

II.3. Evolution morphologique des échantillons

La **Figure 54** rassemble les micrographies MEB de la poudre HAP calcinée dopée à 10% au plomb. Nous observons des particules blanches qui ont tendance à former des agglomérats. Un grossissement de l'image montre un cristal en forme tétragonal caractéristique de la litharge (oxyde de plomb) **[ZIE05]**. Le cristal parait allongé, de taille voisine de 8 à 10 µm de longueur et de quelques centaines de nanomètres de largeur.

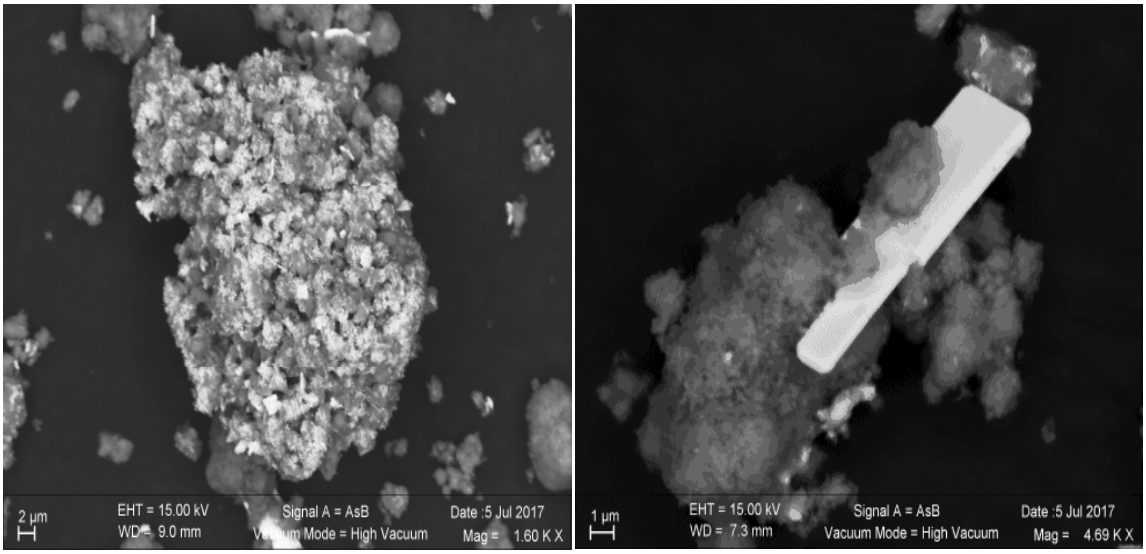

Figure 54: Images MEB de l'HAP-IWI-10% Pb cal

Le spectre à dispersion d'énergie (EDS) réalisé sur l'échantillon HAP-IWI-10% Pb Cal montre la présence des éléments calcium (Ca), phosphore (P), oxygène (O) et plomb (Pb) (**Figure 55**). L'intensité du pic de plomb est plus élevée que ceux des autres éléments en accord avec les résultats DRX.

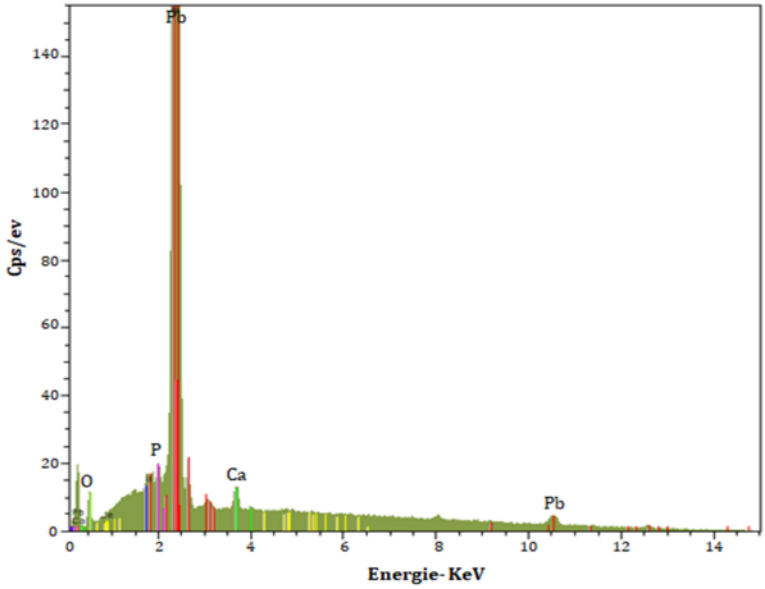

Figure 55: Spectre EDS de l'HAP-IWI- 10% Pb Cal

La **Figure 56** présente des clichés MEB réalisés sur l'échantillon HAP-IWI-10%Ce Cal. Les images montrent la présence de particules blanches sous forme d'agrégat réparti de manière aléatoire et qui serait du CeO_2. Cependant, avec un grossissement plus élevé, ces agrégats semblent être un mélange de petites particules agglomérées.

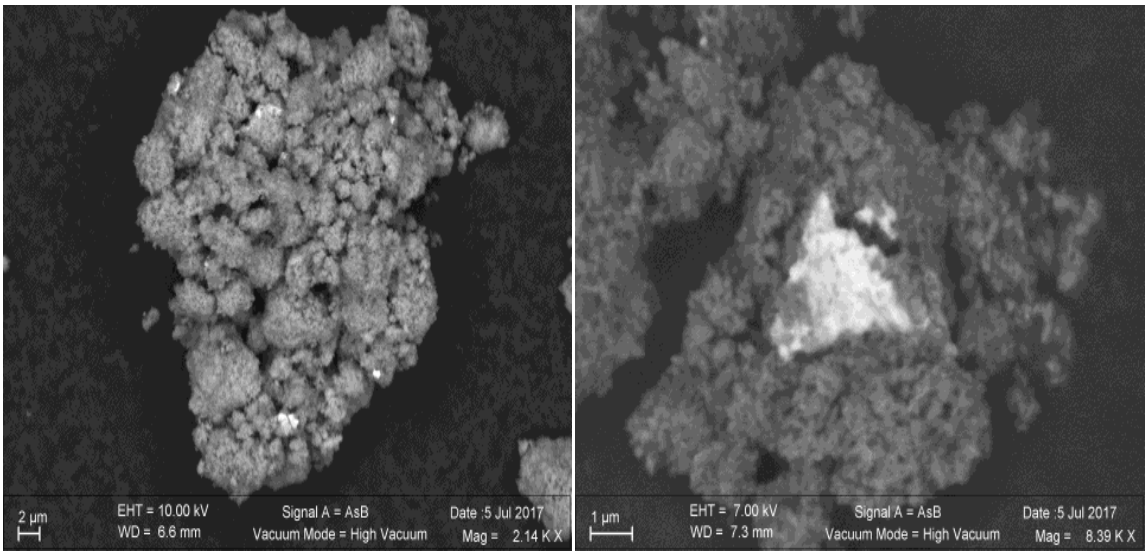

Figure 56: Images MEB de l'HAP-IWI- 10% Ce cal

L'analyse EDS de ces particules (**Figure 57**) révèle en plus des éléments standards de l'hydroxyapatite (Ca, P et O), la présence du Ce en forte intensité, confirmant la présence de CeO_2.

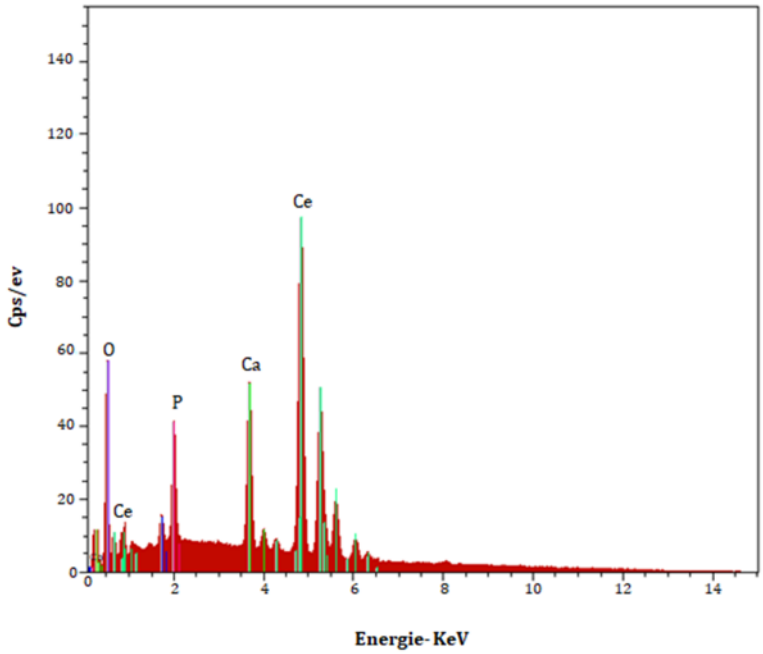

Figure 57: Spectre EDS de l'HAP-IWI-10% Ce cal

II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC)

A l'aide de l'analyse thermique, nous avons pu investiguer les modifications physico-chimiques qui ont eu lieu sous l'action imposée par la variation de la température. Ainsi, on a pu observer la stabilité de l'hydroxyapatite initiale et de l'hydroxyapatite dopée avec du plomb et du cérium et étudier ainsi les effets qu'accompagnent les différentes transformations qui ont lieu pendant le traitement thermique. Les analyses ont été réalisées sous air (100 ml/min), dans la gamme de température de 25 à 1000 °C avec une vitesse de montée de 10°C /min.

La **Figure 58** montre les courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) de l'HAP initiale et de l'HAP 10% Pb IWI nc. En comparaison avec l' HAP initiale, la courbe TG de l'HAP 10% Pb IWI nc indique une faible perte de masse dans l'intervalle de température 40-80 °C. Cette perte correspond principalement à la perte d'eau résiduelle adsorbée et hydratée pouvant être restée sur l'HAP 10% Pb IWI nc. Par la suite, une perte de poids majeure à 400 °C est constatée. Ce phénomène est attribué au processus de décomposition du nitrate de plomb. Le $Pb(NO_3)_2$ se décompose en Pb_3O_4, NO_2 et O_2 selon la réaction $(éq.49)$ avec une perte de poids de plus de 8 %. La dérivée de la courbe thermique différentielle (ATD) de

l'échantillon HAP 10%Pb IWI (**Figure 59**) montre en plus du pic endothermique situé à 447°C, un autre pic endothermique à 463 °C, ce dernier suggère la décomposition de Pb_3O_4 en PbO et 0_2 selon la réaction $(éq.50)$ **[DON14]**.

$$3Pb(NO_3)_2 \rightarrow Pb_3O_4 + 6NO_2 + O_2 \qquad (éq.49)$$

$$Pb_3O_4 \rightarrow 3PbO + \frac{1}{2}O_2 \qquad (éq.50)$$

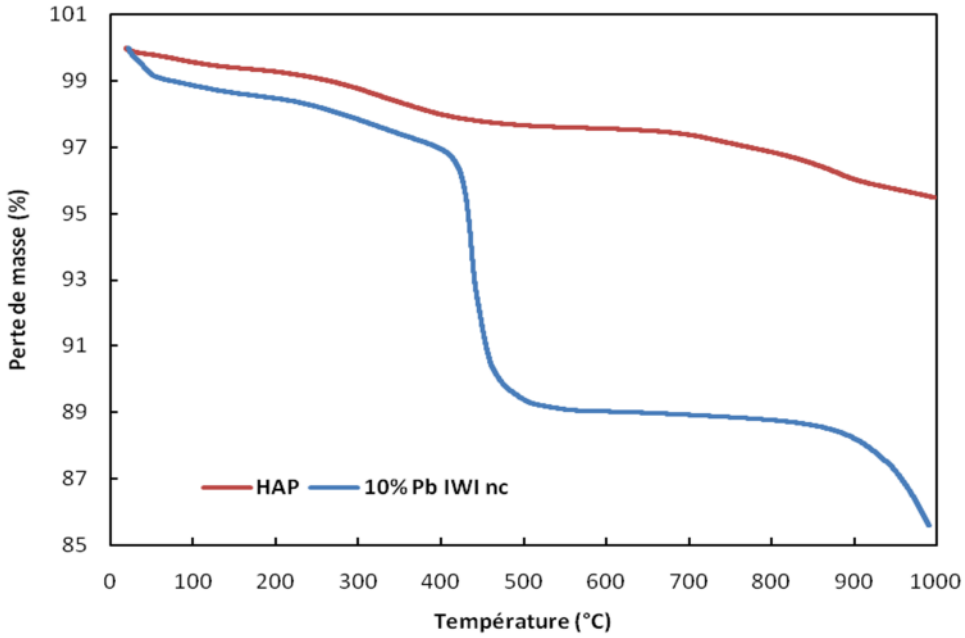

Figure 58: Courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) de l'HAP initiale et de l'échantillon 10%Pb IWI nc

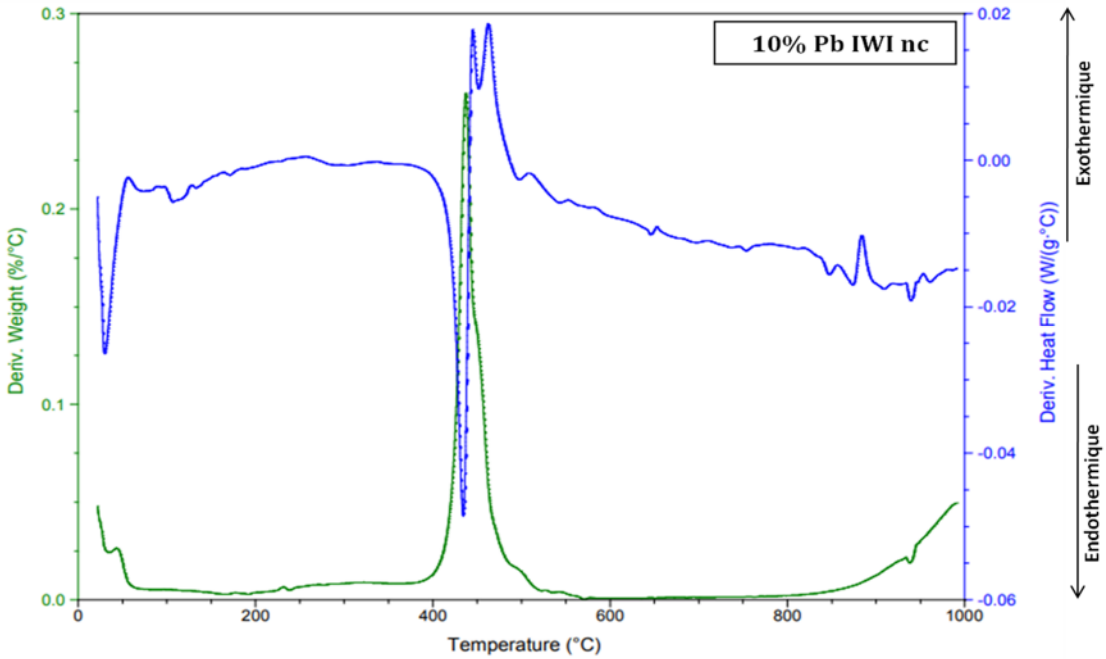

Figure 59: Dérivée de la courbe d'analyse thermogravimétrique (DTG) et dérivée de la courbe thermique différentielle (DTD) de l'échantillon HAP 10%Pb IWI nc

La **Figure 60** présente les courbes thermogravimétriques dérivées (DTG) de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées obtenus à partir des données TG. Leur comportement thermique est comparé à celui de l'hydroxyapatite initiale.

Les courbes DTG ont été divisées en trois domaines. La courbe DTG de l'échantillon 0.6% Ce IWI nc présente un profil équivalent de celui de l'HAP initiale dans tout le domaine de température étudié. Par contre, pour les échantillons (3%Ce IWI nc, 7% Ce IWI nc, 10% Ce IWI nc et 15%Ce IWI nc), la gamme de température 25°C-400°C est le siège d'une importante perte de masse, qui accroit lorsque la quantité de cérium fixée augmente.

Le premier domaine de température (25°C-150°C) se caractérise par des pertes de masses relativement constante, qui varient peu avec la quantité de cérium immobilisée. Cette perte de masse est attribuée à la déshydratation des sels de cérium hydratés, préalablement imprégnés sur l'HAP initiale. Cette perte de masse est accompagnée d'une réaction endothermique observée sur les courbes d'analyses thermiques différentielles (**Figure 61**).

Le deuxième domaine a été délimité par 150°C et 400°C. La perte de masse brutale enregistrée augmente avec la quantité de cérium fixée et associée à une réaction endothermique (**Figure 61**). Elle est ainsi multipliée par quatre entre l'échantillon 3% Ce IWI nc et l'échantillon 15% Ce IWI nc. Cette perte correspond à la décomposition de $Ce(NO_3)_3$ suivant cette réaction **[STR87]** :

$$Ce(NO_3)_{3(s)} \rightarrow CeO_{2(s)} + \text{Oxydes d'azote}_{(g)} \qquad (éq.51)$$

Le troisième domaine de température (400°C-1000°C) correspond à une phase plate pour les échantillons HAP dopée mais une perte est enregistrée dans l'intervalle 800°C-950°C pour l'hydroxyapatite initiale. Cette perte de masse est liée à la déshydroxylation de l'hydroxyapatite en oxyhydroxyapatite selon la réaction $(éq.9)$ **[RIB73]**.

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x\square_x + xH_2O \qquad (\square : \text{lacune}) \; (éq.9)$$

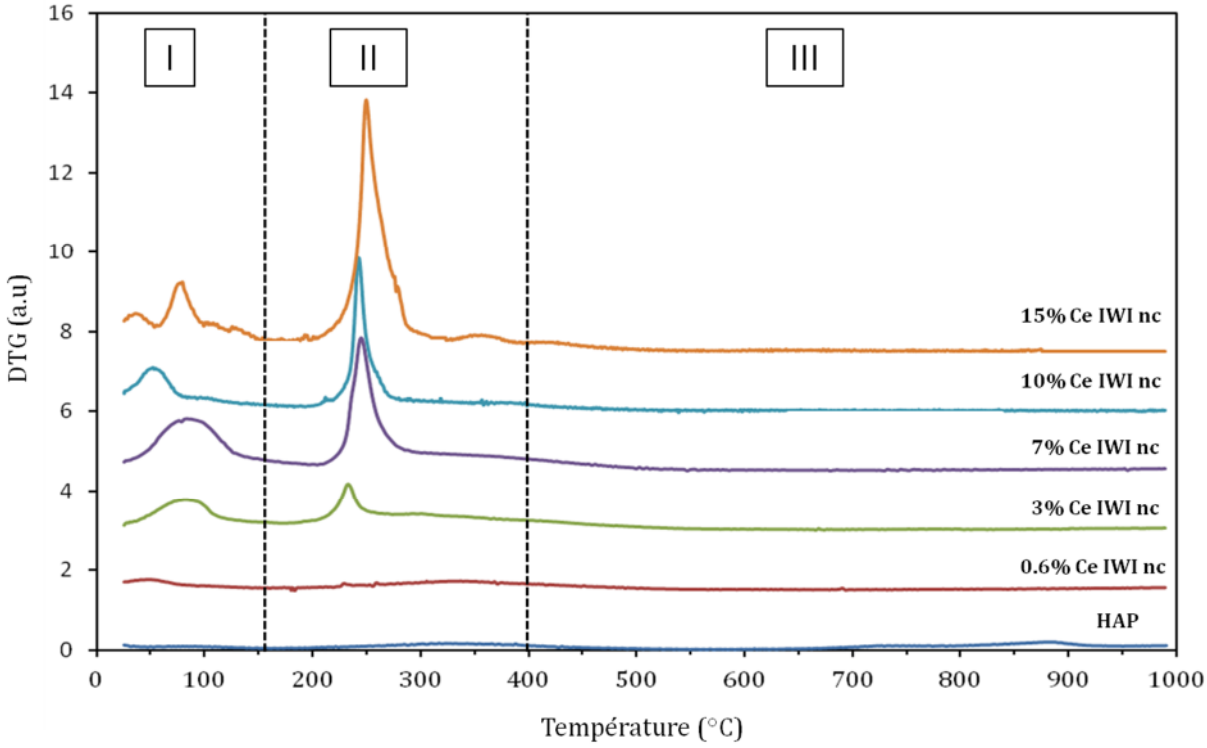

Figure 60: Dérivées des courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées

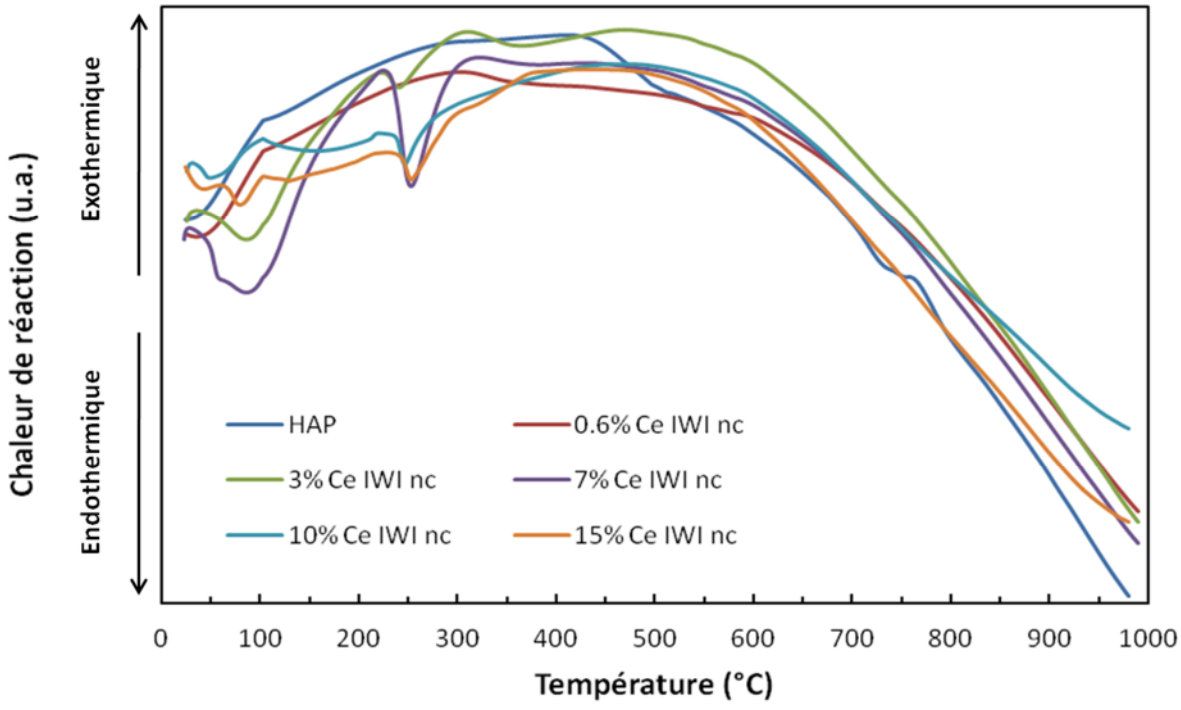

Figure 61: Courbes thermiques différentielles (TD) des échantillons de l'HAP initiale et de l'HAP dopées au Cérium par imprégnation à sec (IWI) non calcinées

IV. Echange ionique

L'effet du pH sur l'élimination des métaux lourds à partir d'un milieu aqueux est un facteur très important **[KEL10, MOU06]**. Son influence sur la fixation des ions de métaux lourds affecte non seulement la charge de surface de l'adsorbant, mais aussi la spéciation des métaux lourds en solution. Les cations métalliques en solution aqueuse peuvent être converties en différents produits d'hydrolyse insolubles en raison du changement de pH **[SIN12, WEN04]**. Ainsi, au cours de notre étude nous avons fixé le pH des solutions à 7 par ajout de soude afin de contrôler les réactions en solutions et de pouvoir comparer les rendements d'élimination des métaux. Les résultats de cette étude sont exploités en deux parties:

L'analyse chimique de la solution résultante de l'interaction métal hydroxyapatite, permet de déterminer la nature et les quantités d'espèces échangées entre la solution et les particules solides (HAP).

La deuxième partie présente les analyses structurales, spectrométriques, morphologiques et thermiques réalisées sur les poudres d'HAP dopées non calcinées et calcinées.

III.1. Evaluation de la composition de la solution

Nous représentons sur la **Figure 62**, la variation du pourcentage de métal retenu par l'hydroxyapatite, en fonction de la concentration initiale de la solution métallique (plomb ou cérium).

La **Figure 62** montre que dans le cas du cérium, le rendement d'élimination est inversement proportionnel à la concentration initiale de la solution. Cette évolution diffère de celle du plomb, en effet, pour la concentration à 0.6%, le taux de fixation enregistré est pratiquement identique pour les deux métaux (100% d'élimination). Contrairement aux fortes concentrations, nous avons enregistré des taux d'éliminations faibles pour le cas du cérium comparativement à ceux observés avec le plomb où plus de 90% a été retenu par l'HAP.

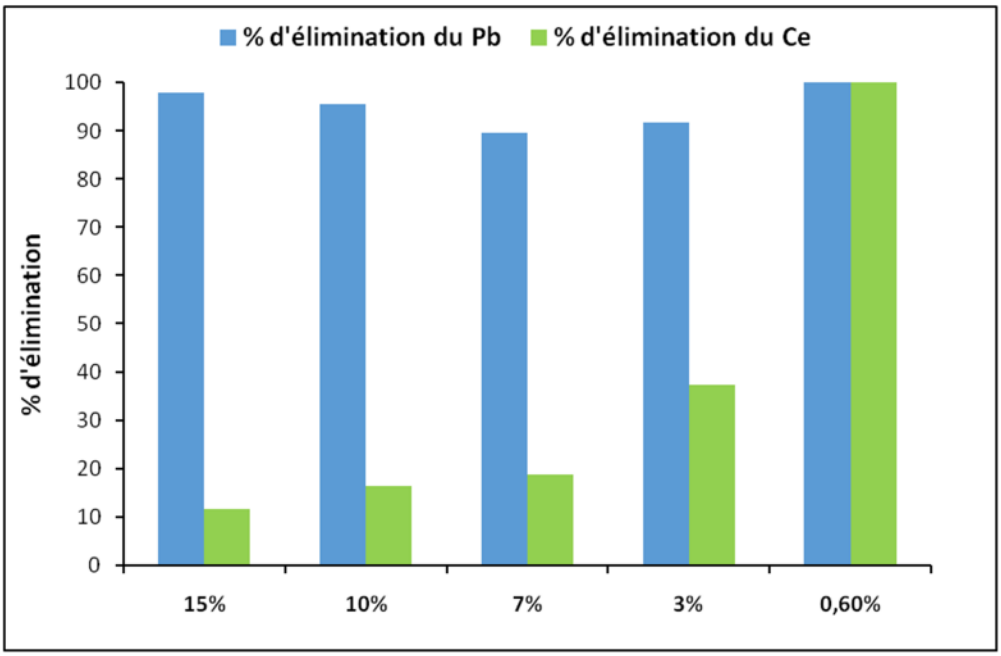

Figure 62 : Pourcentage d'élimination du cérium et du plomb de la solution en fonction de la concentration initiale du métal

La concentration du calcium en solution est représentée dans la **Figure 63**. Celle-ci ne montre aucune évolution en fonction de la concentration initiale du métal, elle est autour de 4 mmole/L pour le plomb et de 8 mmole/L pour le cérium.

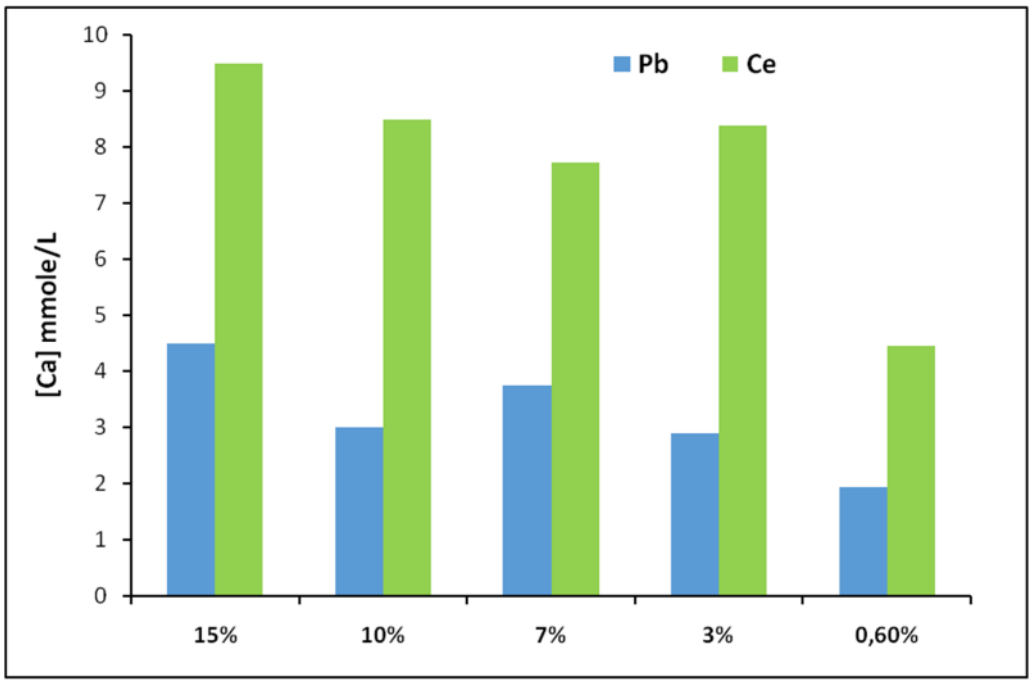

Figure 63: Evolution de la concentration du calcium en solution en fonction de la concentration initiale du métal

A partir de la **Figure 64**, qui montre la concentration du phosphate total dans les solutions, nous constatons que la concentration du phosphate est plus importante dans le cas du cérium et ne montre aucune variation avec la concentration initiale du métal. Toutefois un maximum est enregistré pour la concentration 7%.

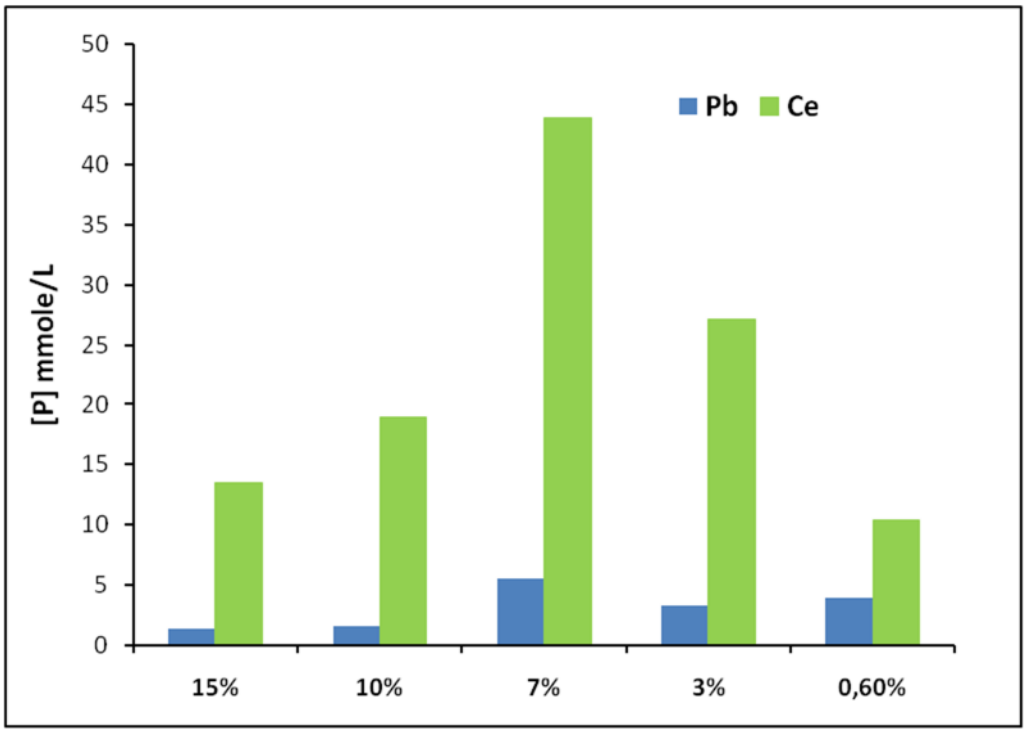

Figure 64: Evolution de la concentration du phosphate total en solution en fonction de la concentration initiale du métal

- **Etat de saturation de la solution**

L'état de saturation (SI) de nos solutions expérimentales a été évalué à l'aide du logiciel PHREEQC (version 3-0-6). Les **Figures 65** et **66** présentent les indices de saturation des solutions vis-à-vis des phases de plomb et de cérium pertinentes.

On peut voir que dans le cas du plomb (**Figure 65**), les solutions sont sursaturées en Hydroxylpyromorphite ($Pb_5(PO_4)_3OH$), $Pb_3(PO_4)_2$ et $PbHPO_4$. Cette saturation augmente en fonction de la concentration du plomb en solution avec des valeurs maximums de SI calculées pour la phase d'Hydroxylpyromorphite.

Dans le cas du cérium (**Figure 66**), les solutions sont saturées en $CePO_4{:}10H_2O$ et CeO_2. Ces valeurs augmentent linéairement avec la concentration du cérium en solution.

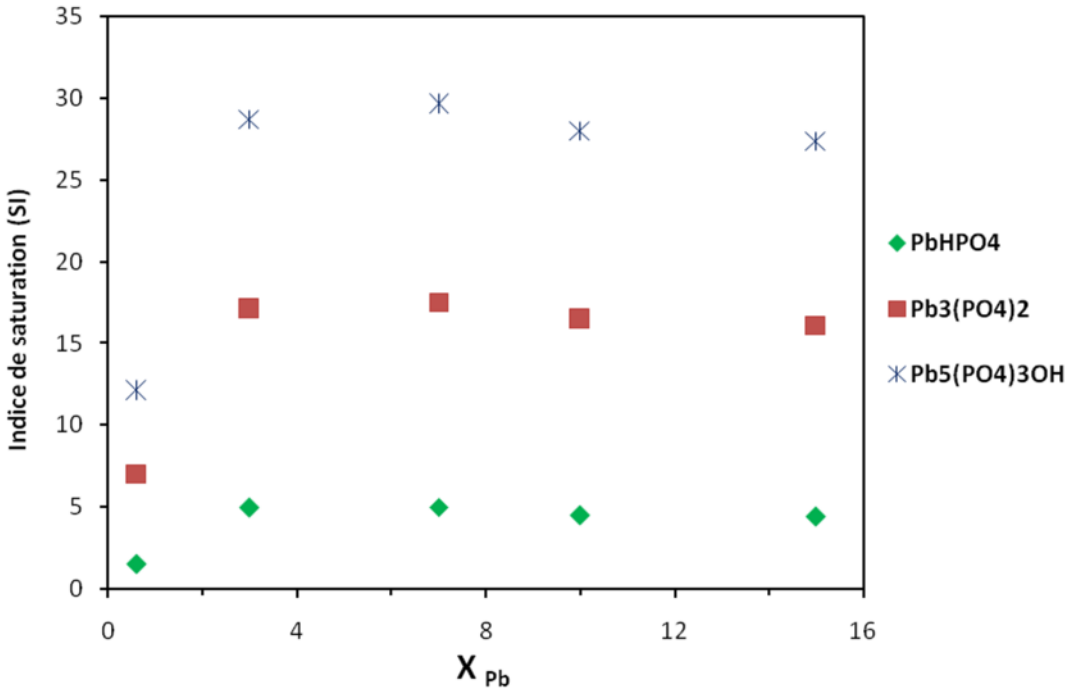

Figure 65: Indice de Saturation (SI) pour les phases de plomb pertinentes

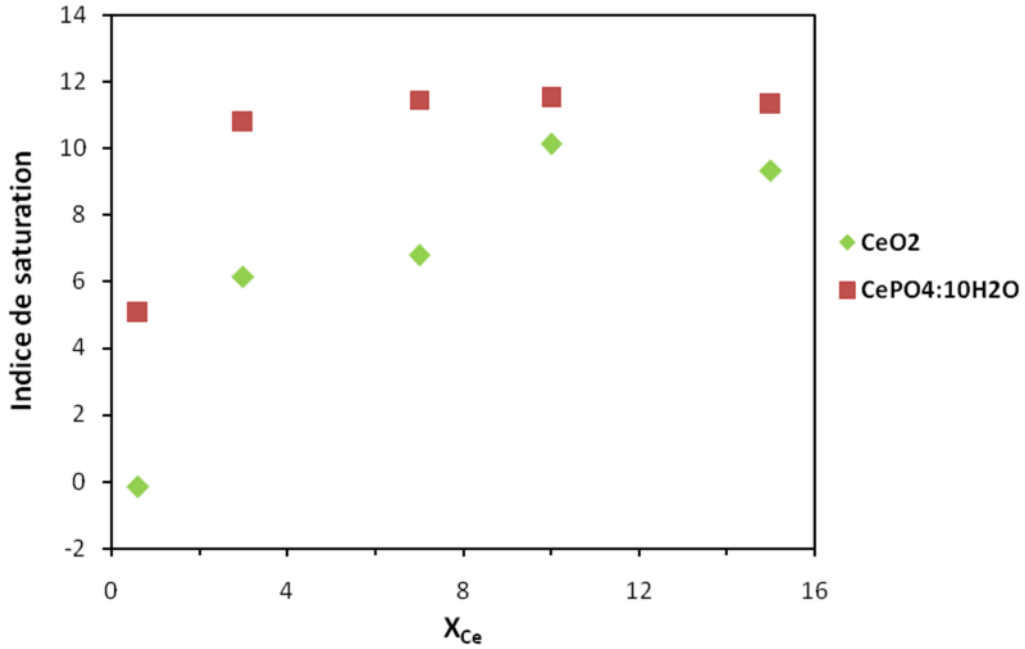

Figure 66: Indice de Saturation (SI) pour les phases de cérium pertinentes

III.2. Etude du solide

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

La **Figure 67** donne les diffractogrammes de la poudre dopée au plomb par échange ionique (EI) à différents pourcentages. Les principaux pics à 26°, 32°, 32,4° et 33,2° que l'on retrouve pour l'hydroxyapatite initiale, diminuent au fur et à mesure que la concentration en plomb de la solution initiale augmente. Parallèlement, l'augmentation de la concentration initiale en plomb de la solution entraîne la formation de nouveaux pics correspondant à deux phases, la première est la phase $PbHPO_4$ avec les pics caractéristiques situés à 13,5°,14,3°, 27,3° et 29,2° (JCPDS-ICDD 6-0274) et la deuxième est Pb-HAP avec les pics situés à 18,4°,22,5°et 30,2° (JCPDS-ICDD 079-0206).

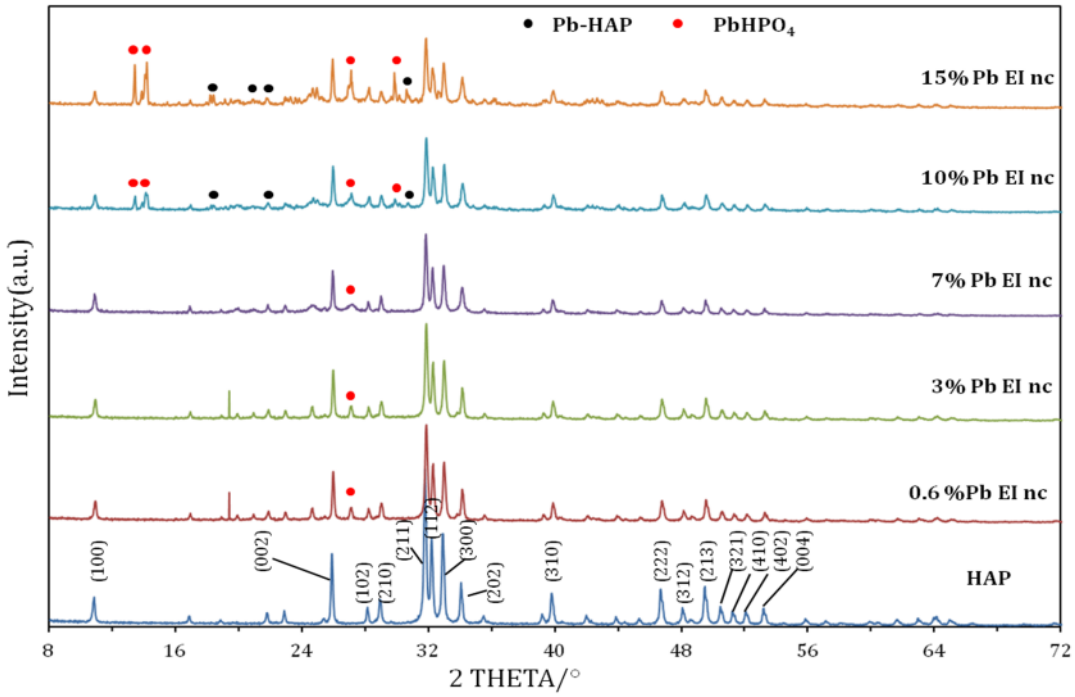

Figure 67: Diffractogrammes de l'HAP initiale et des poudres d' HAP dopées au Plomb par échange ionique (EI) non calcinées

Les diffratogrammes des échantillons calcinés sont donnés par la **Figure 68**. Nous constatons que les phases PbHAP et $PbHPO_4$ disparaissent et que le plomb présent dans l'échantillon s'est transformé en oxyde de plomb [Litharge : Monoxyde quadratique PbO alpha(I)] (JCPDS-ICDD 85-1289) au cours du traitement thermique. L'intensité des pics montre que l'augmentation de la concentration en plomb dans la solution initiale entraîne une augmentation de l'intensité du diffractogramme de PbO.

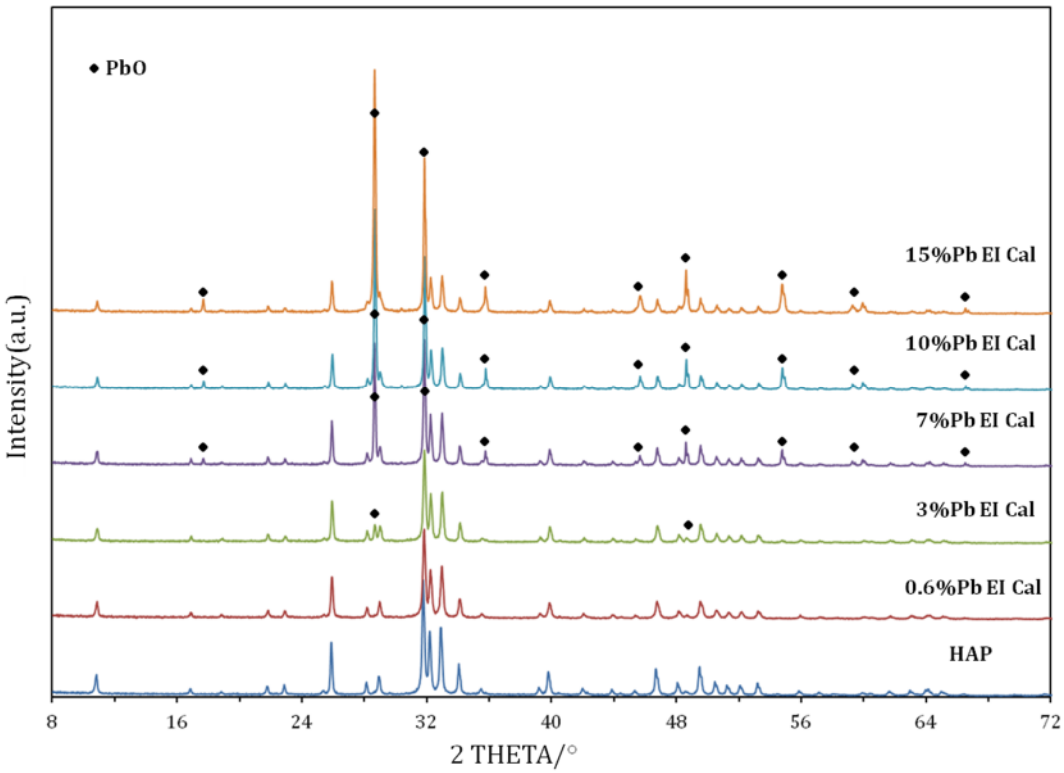

Figure 68: Diffractogrammes de l'HAP initiale et des poudres d'HAP dopées au Plomb par échange ionique (EI) calcinées à 600°C

La composition de la phase, les paramètres de maille, le taux de cristallinité et la taille des cristallites des poudres HAP dopées au cérium par échange ionique calcinées et non calcinées sont déterminés par analyse DRX. Les résultats obtenus sont donnés dans les **Figures 69** et **70** et les **Tableaux 21** et **22**.

Les résultats DRX indiquent que tous les échantillons ont les pics caractéristiques dans les régions 2θ de 21-29°, 32-34°, 39-41°, 46-54° en bon accord avec la phase Hexagonale d'HAP groupe spatial $P6_3/m$ (JCPDS-ICDD 9-432) et aucun changement de phase évident n'a été observé. Le diffractogramme de l'échantillon HAP initiale présente des pics fins, bien définis et nets en accord avec un degré de cristallinité élevé (95%). D'autre part, les diffractogrammes des échantillons d'HAP dopées au cérium calcinées et non calcinées présentent eux aussi des pics fins et nets, mais de moindre intensité. Deux raisons peuvent être responsables de ce phénomène. Premièrement, l'intensité de diffraction de la poudre est affectée par plusieurs facteurs tels que la structure cristalline, l'espèce, le nombre et le réseau d'atomes dans la maille, et le volume du cristal. Deuxièmement, la diminution des pics de diffraction peut résulter de la distorsion du réseau cristallin ou de la diminution de la taille des cristallites **[FEN05, SER00]**. Par conséquent, la substitution du calcium par le

cérium entraîne l'altération des espèces dans les mailles et l'affaiblissement subséquente de l'intensité de diffraction et comme on peut le voir dans les **Tableaux 21** et **22**, le taux de cristallinité et la taille des cristallites diminuent avec l'augmentation des teneurs en cérium.

La taille moyenne des cristallites est calculée grâce à la formule de Debye-Scherrer publiée en 1918 **[SCH18]** rappelée ci-dessous :

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta_{\frac{1}{2}}.\cos\theta} \qquad (éq.52)$$

Avec :

- D(Å) est la taille apparente dans la direction perpendiculaire au plan de la diffraction (002). Le choix de cette raie est dû au fait que ce pic est bien résolu et ne montre aucune interférence
- k est la constante de Scherrer et qui vaut 0,9 pour les cristallites de l'apatite
- λ (Å) est la longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda K_{\alpha 1Cu}$=1,540598 Å)
- $\beta_{1/2}$ (rad) est la largeur à mi-hauteur de la raie (hkl) de diffraction considérée
- θ est l'angle de diffraction correspondant à la raie (hkl) considérée.

Les paramètres de la maille a et c ont été déterminés à partir des diffractogrammes DRX aux plans (002) et (211) respectivement, en utilisant l'équation suivante:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \qquad (éq.53)$$

Où d est la distance (nm) entre les plans adjacents des indices de Miller (h k l)

Le volume V (nm^3) de la maille hexagonale a été calculé en utilisant la relation:

$$V = 2.589.\,a^2.\,c \qquad (éq.54)$$

Les paramètres de maille **a** et **c** ont été obtenus à partir des pics DRX correspondant aux plans (002) et (211), qui sont bien résolus et ne présentent aucune interférence. On sait que l' HAP cristallise dans un système hexagonal avec les paramètres de maille suivant : a = 9,418-9,456 Å et c = 6,879-6,885 Å **[ELL94;GAI97;KLE08]**. Comme on peut le voir dans les **Tableaux 21** et **22**, les paramètres de maille des échantillons HAP dopées par Ce ainsi que le volume de maille diminuent peu avec l'augmentation du cérium. Le cérium se caractérise par ses sous-couches partiellement remplies d'électrons 4f et 5d. Selon l'environnement chimique, Ce peut atteindre les états de valence à +3 et +4 après avoir été excité **[LEE12]**. Ainsi, les petits changements dans les paramètres de maille sont dus à la substitution des ions cérium dans les deux états d'oxydation Ce^{4+} et Ce^{3+} par les ions Ca^{2+}.

Lorsque les ions Ca^{2+} sont remplacés par des ions plus grands, le changement le plus significatif dans les paramètres de la maille est une augmentation des paramètres a et c **[ELL94]**. Cependant, le rayon des ions Ca^{2+} (1,06 Å) est très proche de celui de Ce^{3+} (1,07 Å) mais supérieur à celui de Ce^{4+} (0,97 Å). Par conséquent, la faible diminution du volume de la maille est le résultat de la substitution des ions Ce^{4+} et Ce^{3+} dans le réseau apatitique **[CAR99; DEL17]**.

Tableau 21: Paramètres de la maille, Volume de la maille V (Å3), Taille des cristallites D (nm) et taux de cristallinité XC (%) de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Cérium par échange ionique (EI) non calcinées

Echantillons	**a (Å)**	**c (Å)**	**Volume de la maille V (Å³)**	**Taille des cristallites D (nm)**	**Le taux de cristallinité X_C(%)**
HAP	9,4277	6,8818	1583,61	59,59	95,12
0.6% Ce EI nc	9,4187	6,8634	1576,36	58,86	87,64
3% Ce EI nc	9,3743	6,8582	1560,33	57,57	86,29
7% Ce EI nc	9,4114	6,8608	1573,31	58,21	87,83
10% Ce EI nc	9,3953	6,8478	1564,95	57,38	85,61
15% Ce EI nc	9,3899	6,8426	1561,97	56,56	85,74

Tableau 22: Paramètres de la maille, Volume de la maille V (Å3), Taille des cristallites D (nm) et taux de cristallinité XC (%) de l'HAP initiale et de l' HAP dopées au Cérium par échange ionique (EI) calcinées

Echantillons	**a (Å)**	**c (Å)**	**Volume de la maille V (Å³)**	**Taille des cristallites D (nm)**	**Le taux de cristallinité X_C (%)**
HAP	9,4277	6,8818	1583,61	59,59	95,12
0.6% Ce EI Cal	9,3870	6,8530	1563,38	58,61	84,80
3% Ce EI Cal	9,3992	6,8582	1568,65	58,72	83,46
7% Ce EI Cal	9,4119	6,8634	1574,07	53,45	84,03
10% Ce EI Cal	9,4065	6,8582	1571,07	57,57	83,49
15% Ce EI Cal	9,4195	6,8388	1570,97	54,20	82,65

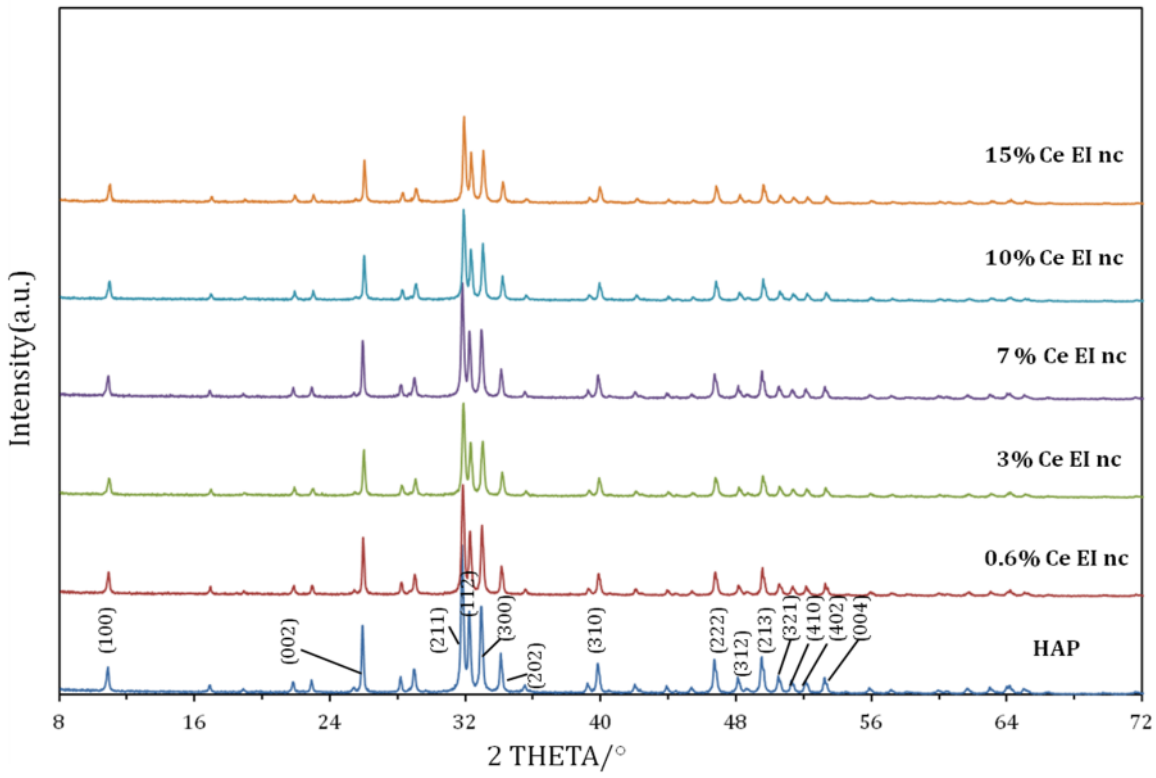

Figure 69 : Diffractogrammes de l'HAP initiale et des poudres d'HAP dopées au Cérium par échange ionique (EI) non calcinées

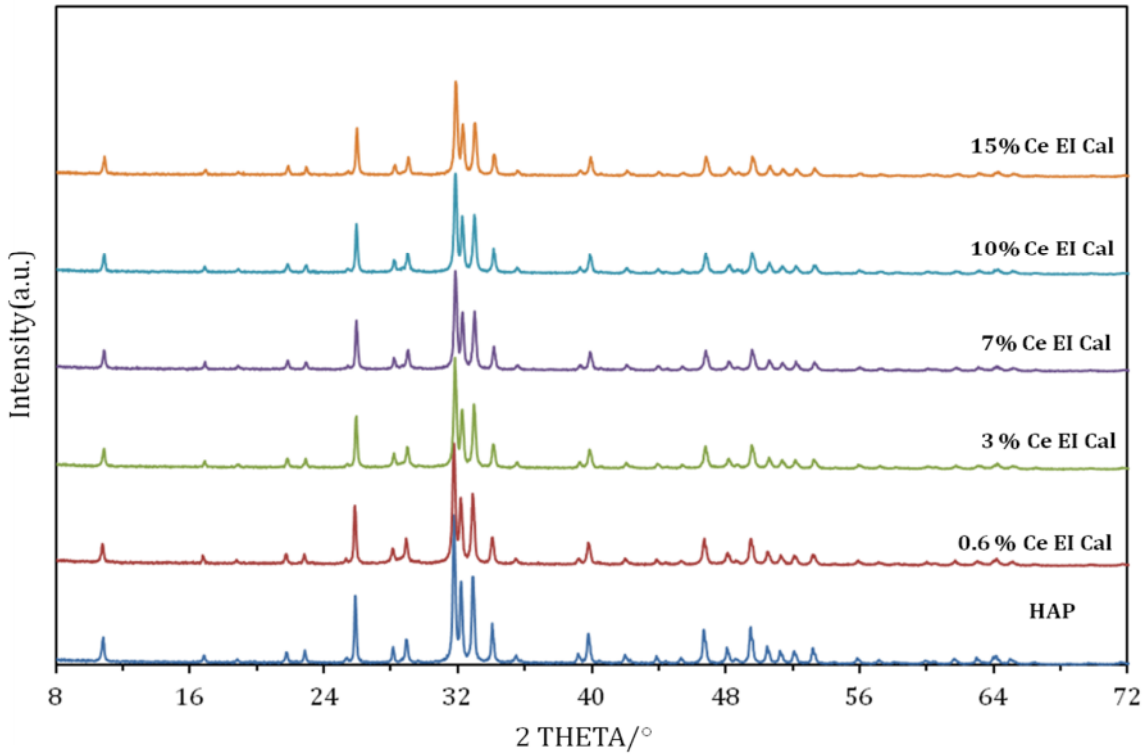

Figure 70 : Diffractogrammes de l'HAP initiale et des poudres d'HAP dopées au Cérium par échange ionique (EI) calcinées à 600°C

III.2.2. Analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge (ATR-FTIR)

Les **Figures 71** et **72** représentent les spectres FTIR-ATR de l'HAP initiale et des HAP dopées au Plomb par échange ionique (EI). Sur les spectres des poudres non calcinées et composées de 7%, 10% et 15% en Pb des bandes de nitrates à 1345 et 740 cm^{-1} sont détectées. Après la calcination, tous les spectres sont superposables et nous n'observons la présence d'aucune bande après le dopage par le plomb à différentes concentrations.

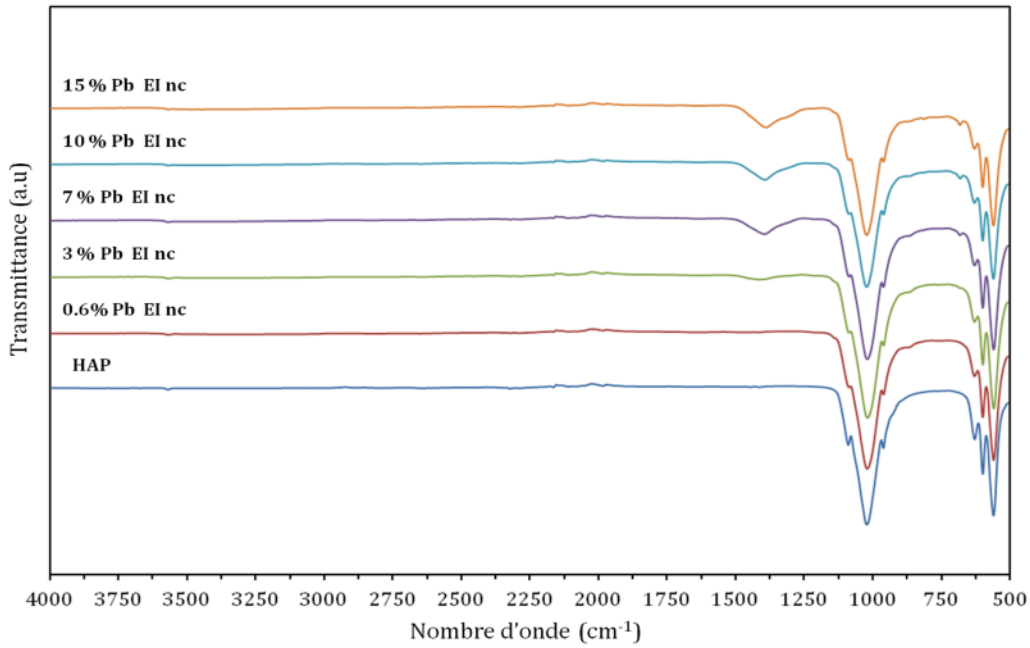

Figure 71: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Plomb par échange ionique (EI) non calcinées

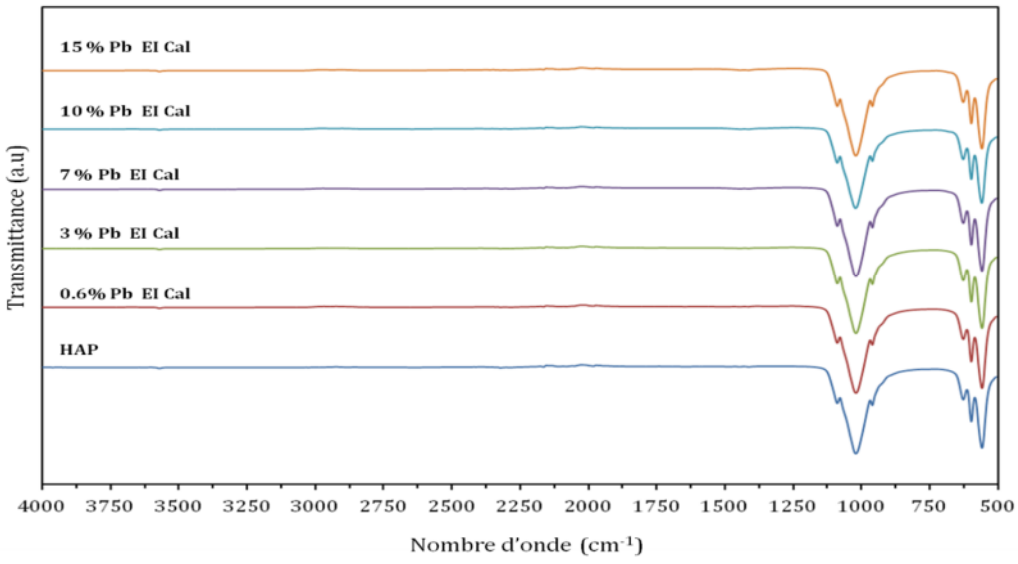

Figure 72: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Plomb par échange ionique (EI) calcinée à 600°C

Les spectres FTIR-ATR obtenus pour les poudres HAP dopées au Cérium par échange ionique (EI) sont représentés dans les **Figures 73**, **74** et **75**. Les spectres obtenus des HAP dopées montrent des spectres similaires à l'HAP initiale. Cependant, on peut remarquer que les forces maximales des liaisons O–H et P–O diminuent avec l'augmentation de la quantité de cérium fixée. Ainsi, nous constatons que l'intensité de la bande de 3572 cm^{-1} attribuée aux groupes OH^-diminue proportionnellement à la quantité de Ce ajoutée (**Figure 74**). La réduction de l'intensité des bandes relatives à OH^- pourrait être provoquée par la rupture de l'équilibre de charge électrique dans le réseau d'HAP du fait de la substitution de Ca^{2+} par des ions Ce^{4+}/Ce^{3+}. Serret et al ont suggéré qu'afin de compenser ces charges positives, OH^- pourrait être transformé en O^{2-} **[SER00]**.

L'affaiblissement des bandes PO_4^{3-} pourrait résulter de l'introduction des ions Ce^{4+}/Ce^{3+} et de l'altération subséquente de la force de liaison entre les ions conduisant à l'affaiblissement des vibrations P–O and O–P–O **[CIO15; FEN05;YUA16;YIN07]**.

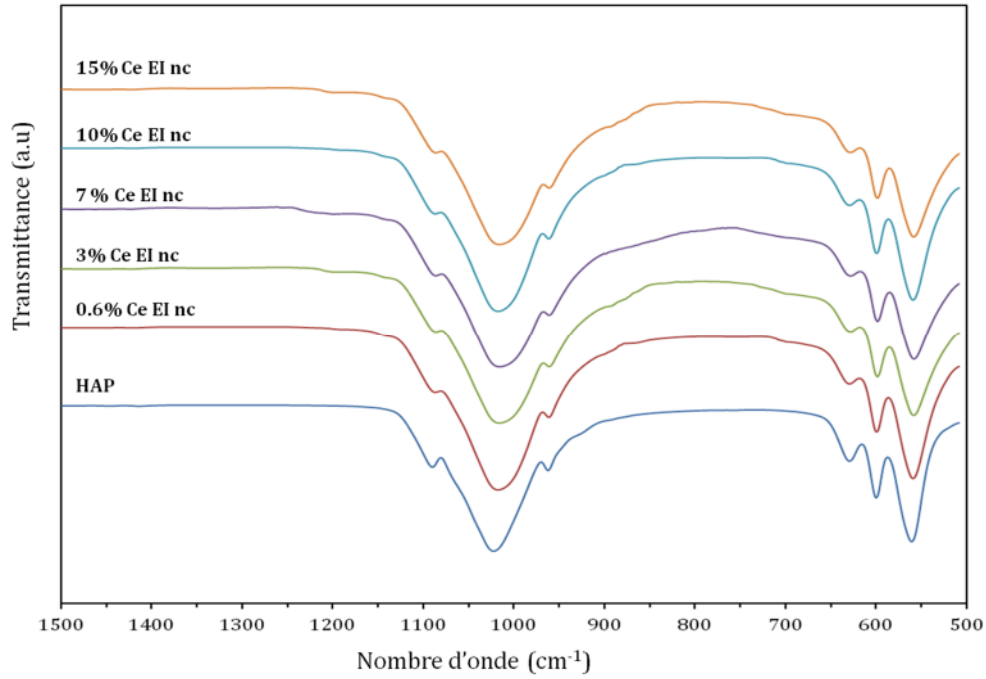

Figure 73: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Cérium par échange ionique (EI) non calcinées

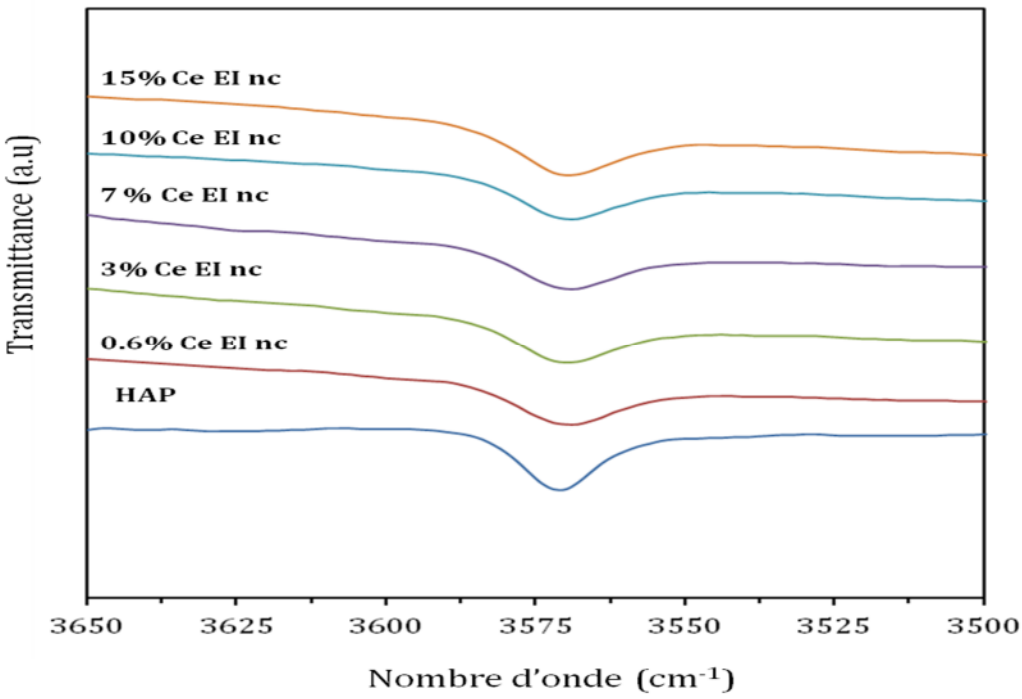

Figure 74: Détails des spectres infrarouges de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Cérium par échange ionique (EI) non calcinées centrées sur le domaine ν_S OH

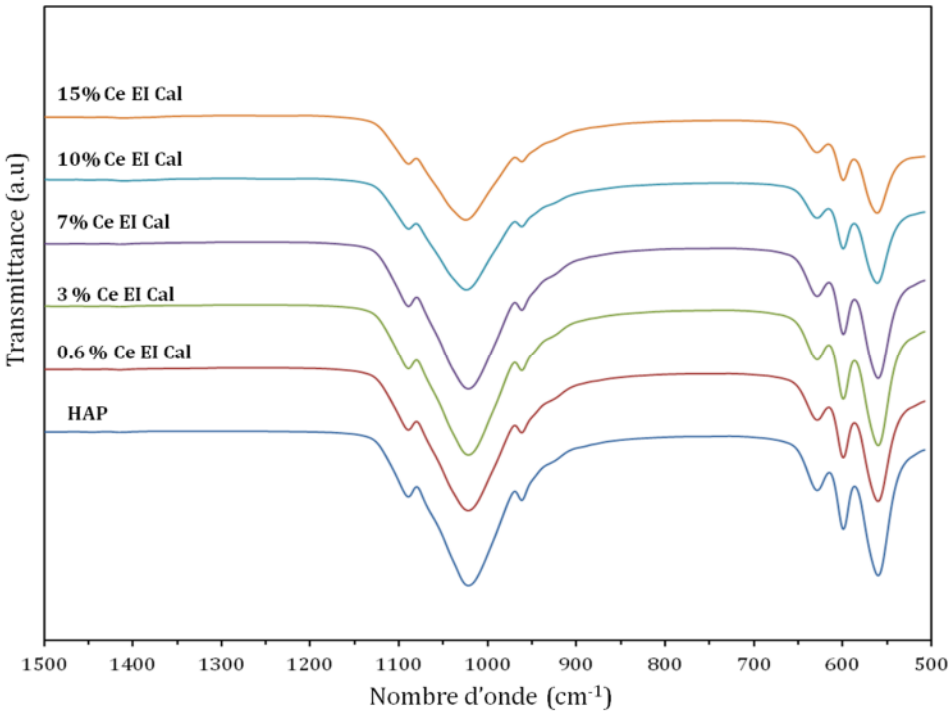

Figure 75: Spectres ATR-FTIR de l'HAP initiale et de l'HAP dopée au Cérium par échange ionique (EI) calcinée à 600°C

III.2.3. Evolution morphologique des échantillons

Les observations réalisées par microscopie électronique à balayage (**Figure 76**) sur l'échantillon HAP-EI-10% Pb Cal montrent des points brillants repartis de manière aléatoire à la surface de l'hydroxyapatite. Pour un agrandissement plus important, ces points sont constitués de cristallites de petite taille de l'ordre de quelques microns bien agglomérées. Ces cristallites possèdent des formes différentes, cependant on peut voir un cristal prismatique avec une pyramide hexagonale comme terminaison caractéristique des solides $Pb_xCa_{5-x}(PO_4)_3OH$ **[WAN17;ZHU16b]**.

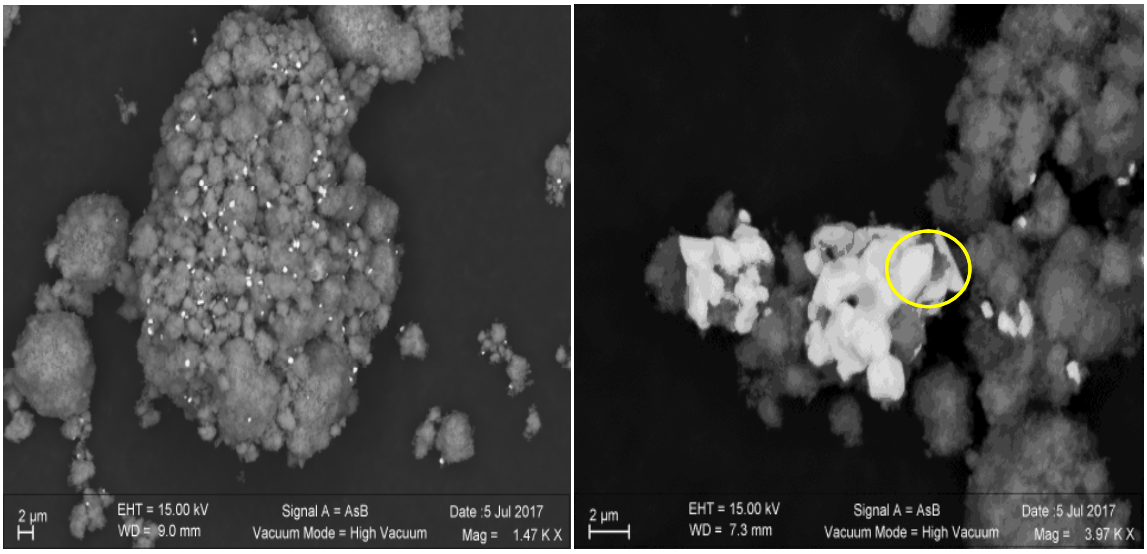

Figure 76: Images MEB de l'HAP-EI- 10% Pb cal

La **Figure 77** présente un cliché MEB réalisé sur l'échantillon HAP-EI-10%Ce Cal. L'image montre l'agglomération des particules et une répartition uniforme du cérium à la surface de l'hydroxyapatite. Ce processus d'agglomération ne peut être évité car dans l'étape de calcination (600°C), les particules d'HAP ont tendance à se fritter en agglomérats constitués de polycristaux **[BER03]**.

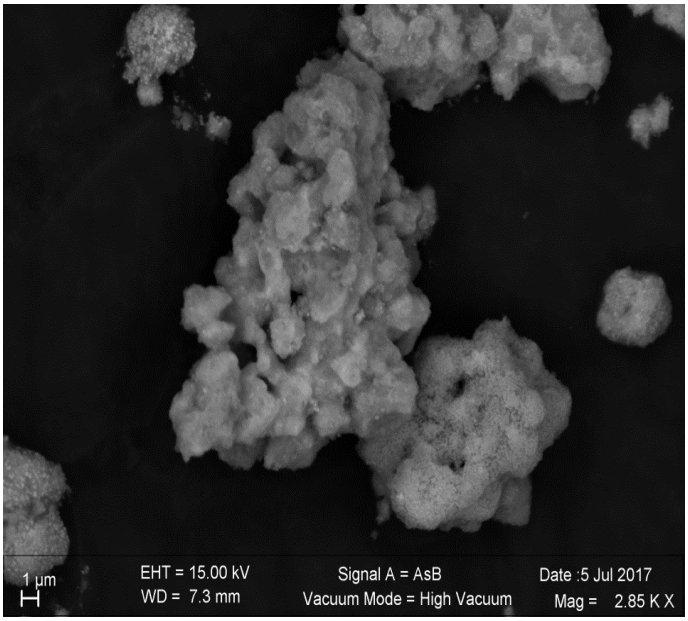

Figure 77: Images MEB de l'HAP-EI- 10% Ce Cal

III.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC)

La **Figure 78** regroupe les courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) de l'HAP initiale et de l'HAP 15%Pb EI nc ainsi que la courbe (DTG) l'HAP 15%Pb EI nc.

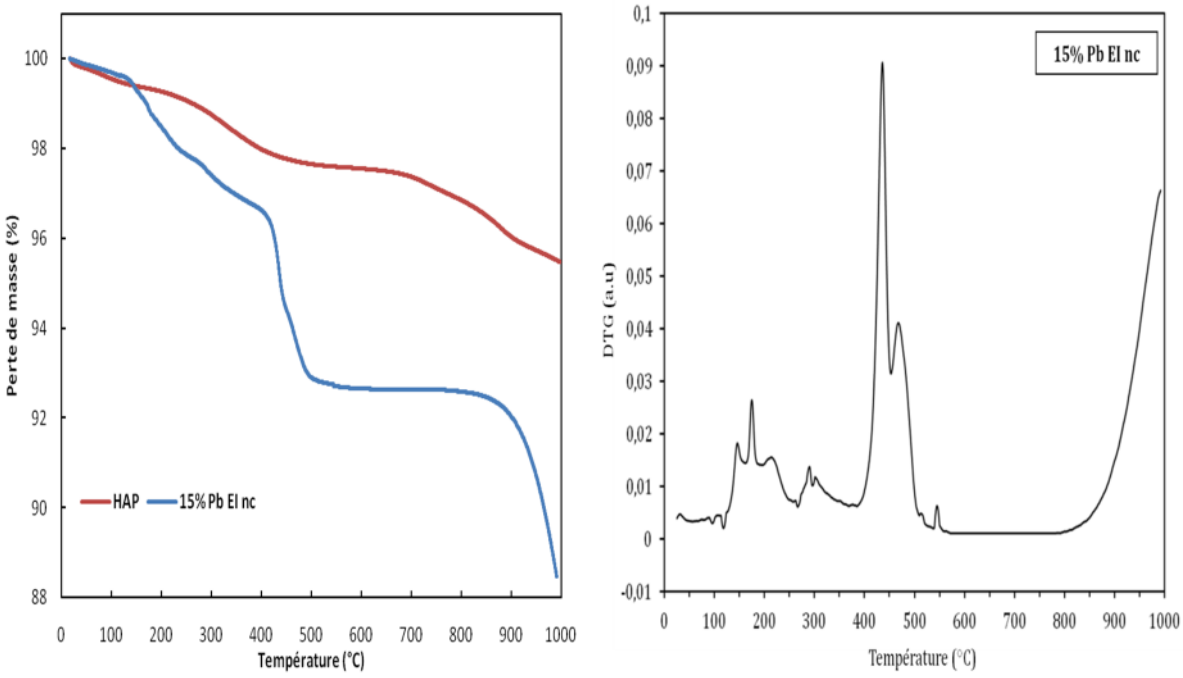

Figure 78: Courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) et courbes d'analyses thermogravimétriques (DTG) de l'HAP 15%Pb EI nc

Nous constatons que les pertes de masses enregistrées s'effectuent en quatre étapes. La première perte entre la température ambiante et 250°C est attribuée à la déshydratation des

molécules d'eau adsorbées à la surface de l' HAP 15%Pb EI nc. La seconde perte entre 250°C et 350°C est probablement due à la déshydratation de l'hydrogénophosphate de plomb ($PbHPO_4$), dont la formation a été confirmée par DRX, selon cette réaction **[MAN11]**:

$$2PbHPO_{4(s)} \rightarrow Pb_2P_20_{7(s)} + H_20_{(g)} \qquad (éq.55)$$

La troisième perte entre 400°C et 500°C correspond à la décomposition du nitrate de plomb ($Pb(NO_3)_2$) en Pb_3O_4, NO_2 et O_2 selon la réaction $(éq.49)$ ensuite le Pb_3O_4 se transforme en PbO et O_2 selon la réaction $(éq.50)$ **[DON14]**.

Au delà de 850°C, une importante perte de masse produite par augmentation de la température est enregistrée sur la courbe de l'échantillon HAP 15%Pb EI non calciné. Celle-ci pourrait être due, à la fois, à la désorption de l'eau de structure et à la décomposition de la phase $[Pb_xCa_{5-x}(PO_4)_3OH]$ formée au cours des expériences de fixation. Les travaux de Nounah et al. **[NOU93]** sur la stabilité thermique des hydroxyapatites calcocadmiées, ont montré que le TCP α, le CdO et l'eau pouvaient être les produits de la décomposition de la solution solide $Ca_{10-x}Cd_x(PO_4)_6(OH)_2$, selon la réaction qui suit:

$$Ca_{10-x}Cd_x(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow 3Ca_{3-y}Cd_y(PO_4)_2 + CdO + H_2O \qquad (éq.56)$$

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

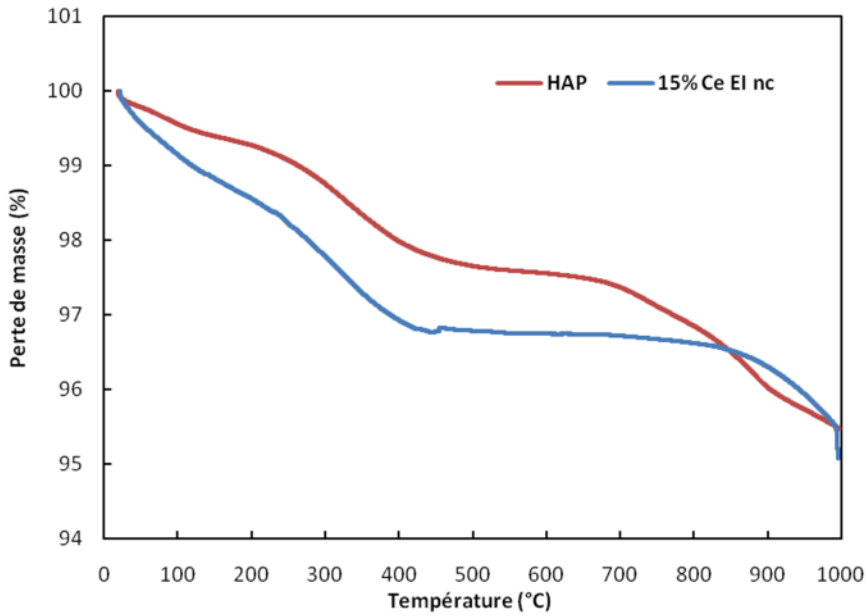

Figure 79: Courbes d'analyses thermogravimétriques (TG) de l'HAP initiale et de l'HAP 15% Ce EI nc

Lors du traitement thermique de l'HAP 15% Ce EI nc (**Figure 79**), les pertes de masses enregistrées sont semblables à celles observées pour l'hydroxyapatite initiale, à savoir une première perte de masse dans l'intervalle 25°C-600°C qui correspond au départ de l'eau absorbée puis l'eau de constitution. Une deuxième perte de masse est enregistrée à partir de 800°C correspondant à la perte d'eau au sein des tunnels du réseau cristallographique de l'HAP.

Conclusion

L'hydroxyapatite dopée au plomb et au cérium a été synthétisée en utilisant deux méthodes IWI et EI.

Pour les échantillons synthétisés par imprégnation à sec (IWI), les résultats DRX ont montré que le plomb et le cérium se dépose à la surface de l'hydroxyapatite sous forme de nitrate de plomb et d'hydroxynitrate de cérium. Ainsi, des bandes nitrates ont été observées sur les spectres ATR-FTIR. La calcination de ces échantillons a conduit à la formation d'oxyde de plomb et d'oxyde de cérium.

Pour les échantillons synthétisés par échange ionique (EI):

Dans le cas du plomb, son taux d'élimination de la solution est très important et la caractérisation par DRX a montré la formation de deux phases qui sont $PbHPO_4$ et Pb-HAP. L'analyse thermique (ATG-DSC) de ces échantillons a montré les phénomènes de déshydratation du $PbHPO_4$, décomposition du nitrate de plomb et décomposition de la phase $[Pb_xCa_{5-X}(PO_4)_3OH]$. La calcination de ces échantillons a conduit à la formation d'oxyde de plomb, cependant les observations MEB ont montré la présence de cristallites de différentes formes avec la mise en évidence d'un cristal prismatique caractéristique des solides $[Pb_xCa_{5-X}(PO_4)_3OH]$.

Dans le cas du cérium, l'analyse de la solution a montré des taux d'élimination de cérium relativement faibles avec l'augmentation de la quantité du cérium. La caractérisation DRX n'a montré aucune nouvelle phase, seule une diminution des intensités des pics a été observée. Le calcul des paramètres de maille ainsi que le volume de la maille ont montré une légère diminution avec l'augmentation du cérium. Les spectres ATR-FTIR ont montré la diminution des intensités des liaisons O-H et P-O avec l'augmentation de la quantité de cérium. La calcination à 600°C semble n'avoir aucun effet sur l'état et la structure des échantillons HAP-Ce-EI.

Chapitre 6 - Dégradation de la 4-nitroaniline par les blocs de plâtre poreux en présence du fer à valence zéro (FVZ)

Actuellement, la grande majorité des pollutions diffusées dans l'environnement provient des sites industriels. Ces pollutions sont dues à l'infiltration de flux pollués dans les sous-sols.

Parmi les méthodes de traitement in situ, il existe des technologies permettant à la fois la maîtrise des écoulements souterrains pollués et leur traitement au sein même du sol qu'ils traversent. Ces méthodes sont communément regroupées sous le terme de barrières perméables réactives (BPR) **[NAF02]**.

Cette technique de protection consiste à implanter une barrière perméable constituée d'une zone réactive permettant la dégradation des polluants présents dans les eaux souterraines **[NAF02]**. Elle est située perpendiculairement au sens d'écoulement de la nappe phréatique. Les polluants présents dans les eaux souterraines sont dégradés en éléments non nocifs par le réactif par passage (écoulement naturel) à travers de la barrière. Une telle BPR doit posséder conjointement deux caractéristiques : une perméabilité suffisamment élevée de manière à ne pas perturber l'écoulement des flux aqueux, ainsi qu'une réactivité optimale pour dépolluer l'eau **[TOU04]**.

Pour répondre à ces caractéristiques, nous avons opté pour des blocs à base de poudre de sulfate de calcium hémi-hydraté. En effet, le sulfate de calcium hémi-hydraté présente l'avantage d'être un matériau peu couteux et abondant dans la nature. De plus, le sulfate de calcium di-hydraté (plâtre pris) se présente sous la forme d'un matériau poreux (porosité équivalente~50%). Cette porosité peut être modifiée par ajout d'autres matériaux et réactifs tels que le carbonate de calcium issu des coquilles d'œufs et l'acide phosphorique. Afin de dégrader les nitrates (4-nitroaniline pris comme molécule modèle), nous avons dopée les blocs de plâtre poreux par de la poudre de fer à valence zéro (FVZ).

Ce chapitre est scindé en deux parties :

Dans la première partie, nous présentons les analyses structurales, spectrométriques, et thermiques réalisées sur les matières premières, à savoir le sulfate de calcium hémi-hydraté et la poudre de coquille d'œufs utilisées pour préparer les éprouvettes de plâtre denses, poreuses et dopées au FVZ. Les techniques de préparation et les résultats de caractérisation physiques de ces éprouvettes sont aussi détaillés.

Dans la seconde partie, les résultats de dégradation de solutions aqueuses de 4-nitroaniline à travers ces blocs de plâtre sont présentés et discutés.

I. Caractérisation des matières premières

I.1. Caractérisation du sulfate de calcium hémi-hydraté

Le sulfate de calcium hémi-hydraté ($CaSO_4\,0.5H_2O$) utilisé est une poudre commercial (Plâtre de Paris PAREXLANKO) de l'entreprise Parex Group.

I.1.1. Analyse par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté été effectuée à l'aide d'un appareil de marque Bruker D2 Phaser diffractomer X'Pert PRO». Les résultats sont présentés sur la **Figure 80**.

La **Figure 80** montre la présence des pics situés à 14,5°, 25,6°, 29,8°, 32°, 42,2° et 49,3° caractéristiques du sulfate de calcium hémi-hydraté $CaSO_4{\cdot}0.5H_2O$ [JCPDS-ICDD 41-0224].

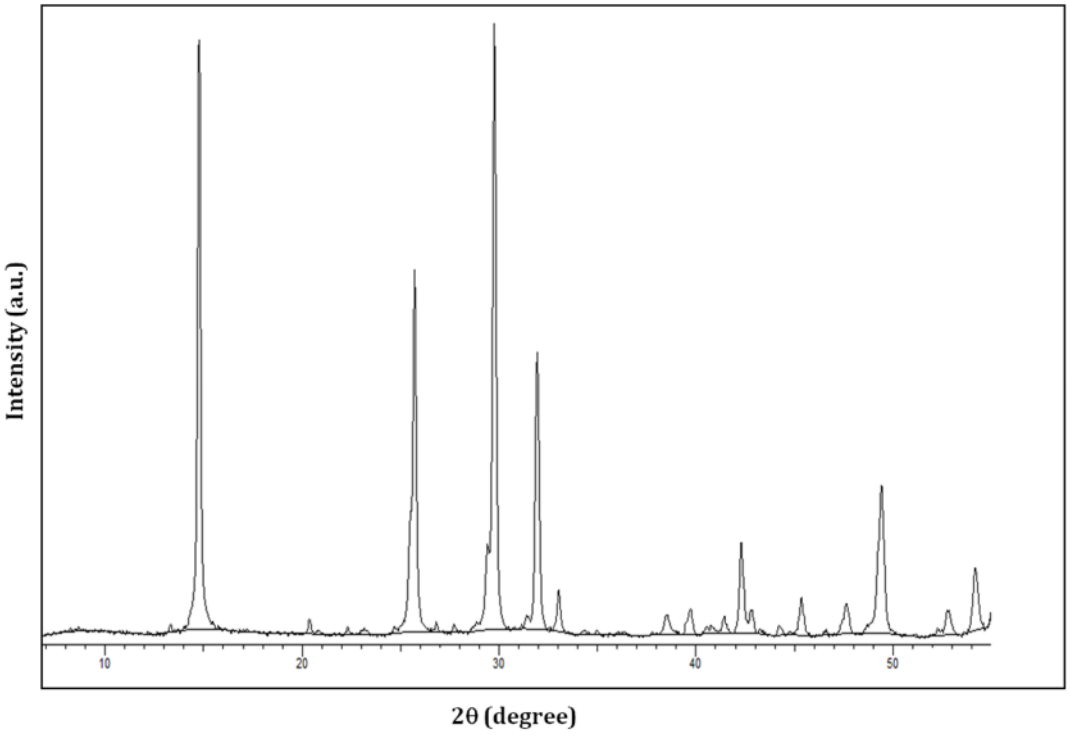

Figure 80: Diffractogramme de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté

I.1.2. Analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge (ATR-FTIR)

L'analyse ATR-FTIR de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté a été effectuée à l'aide d'un appareil de marque « FTIR Thermo Nicolet Impact 410 ». Le spectre obtenu est présenté sur la **Figure 81**. Le spectre montre :

- Deux bandes à 3610 cm^{-1} et à 3545 cm^{-1} qui sont attribuées respectivement aux vibrations de valence antisymétriques et symétriques de l'eau ;
- Un pic à 1618 cm^{-1} est dû aux vibrations de déformations de l'eau ;
- Une bande intense à 1095cm^{-1} liée aux vibrations de valence antisymétrique des ions SO_4^{2-} . Quand au petit pic à 1010cm^{-1}, il est dû aux vibrations de valence symétriques.
- Un dernier pic est observé à 660 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation antisymétrique des ions SO_4^{2-}**[BAC77, OST71]**.

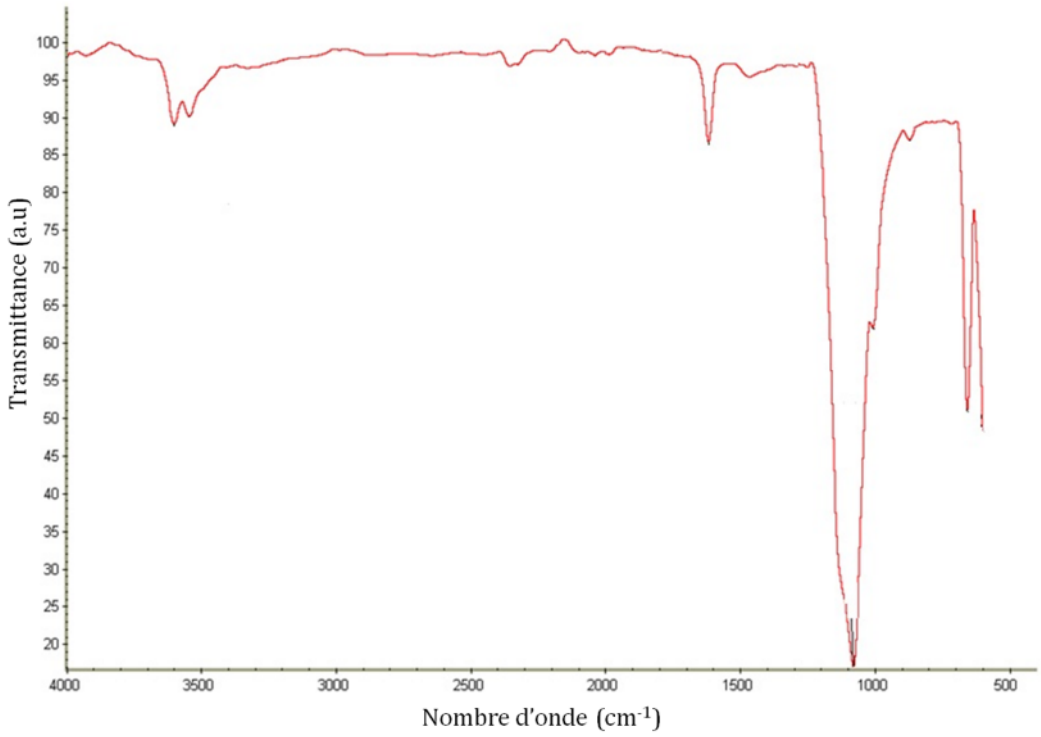

Figure 81: Spectre ATR-FTIR de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté

I.1.3. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC)

L'analyse thermogravimétrique (TD-TG) de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté a été effectuée à l'aide d'une thermo couple de type « SDT Q600 ». L'analyse est effectuée dans les conditions expérimentales suivantes : La plage de

température est de 25 à 800°C avec une vitesse de montée en température de 10°C par minute.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (TD-TG) de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté sont rassemblées dans la **Figure 82**.

Les pertes de masses enregistrées s'effectuent en trois étapes :

- La première perte, entre la température ambiante et 100°C, est attribuée à la déshydratation des molécules d'eau adsorbées à la surface de l' hémi-hydrate ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$).
- La seconde perte, dans l'intervalle 110-190°C, est attribuée à la décomposition du sulfate de calcium hémi-hydraté ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) où 0.5 molécules d'eau s'évaporent pour passer à la forme d'anhydrite III β ($CaSO_4$). Le départ de 0.5 molécule d'eau est associé à une perte de masse de 5.52 % avec un pic endothermique à 150°C.
- La dernière perte de masse est enregistrée dans l'intervalle 200-600°C. Elle est associée au passage de l'anhydrite III β vers l'anhydrite avec un pic exothermique à 400°C **[GAR70]**.

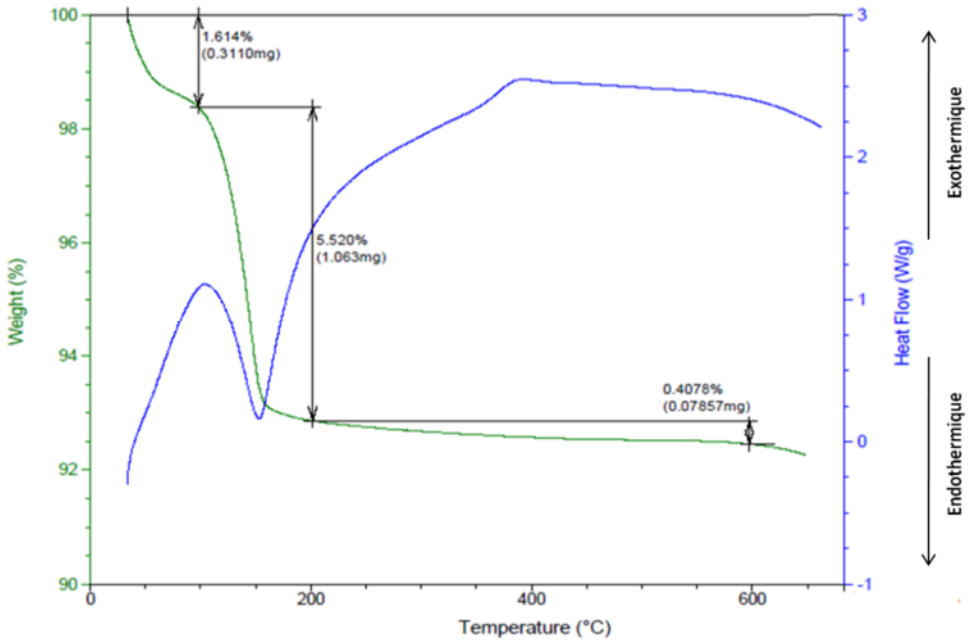

Figure 82: Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG-ATD) de la poudre commerciale du sulfate de calcium hémi-hydraté

I.2. Caractérisation de la poudre de coquilles d'œufs

Les coquilles d'œufs constituent les 11% du poids total de l'œuf. Elles sont composées de carbonate de calcium (94%), phosphate de calcium (1%), matière organique (4%) et de carbonate de magnésium (1%) **[SIN12]**.

Des coquilles d'œuf de poule ont été collectées, lavées avec l'eau du robinet puis séchées à l'air libre. Ensuite elles ont été broyées et tamisées.

I.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

La **Figure 83** montre le diffractogramme de la poudre de coquille d'œufs. Ce diffractogramme montre les diffractions caractéristiques du carbonate de calcium en accord avec la phase rhomboédrique du $CaCO_3$ [JPDS-ICDD 86-2334], groupe d'espace R3c (a = b = 4,9880 Å, c = 17,0610 Å, $\alpha = \beta = 90$ et $\gamma = 120$) **[MAR85]**.

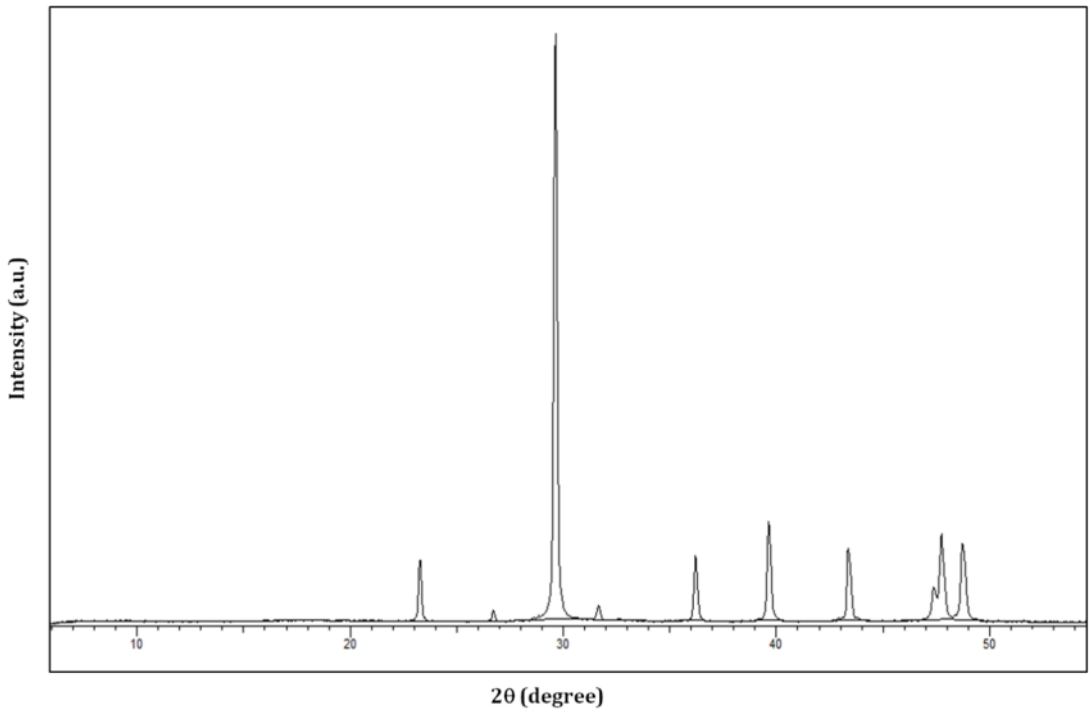

Figure 83: Diffractogramme de la poudre de coquille d'œufs

I.2.2. Analyse par spectrométrie d'absorption infrarouge (ATR-FTIR)

Le spectre ATR-FTIR de la poudre des coquilles d'œufs présenté dans la **Figure 84** montre des pics spécifiques aux carbonates de calcium ($CaCO_3$). Ceci est confirmé par les pics intenses à 1414 cm^{-1} (vibrations de valences antisymétriques), à 874 cm^{-1} (vibrations de

déformations hors du plan) et à 713 cm^{-1} (vibrations de déformations dans le plan) correspondant à la bande O—C—O des carbonates **[ADB12; ENG06]**. Les bandes entre 3000 cm^{-1} et 2000 cm^{-1} sont dues à la présence de bandes C—H attribuées à la matière organique **[ENG06]**.

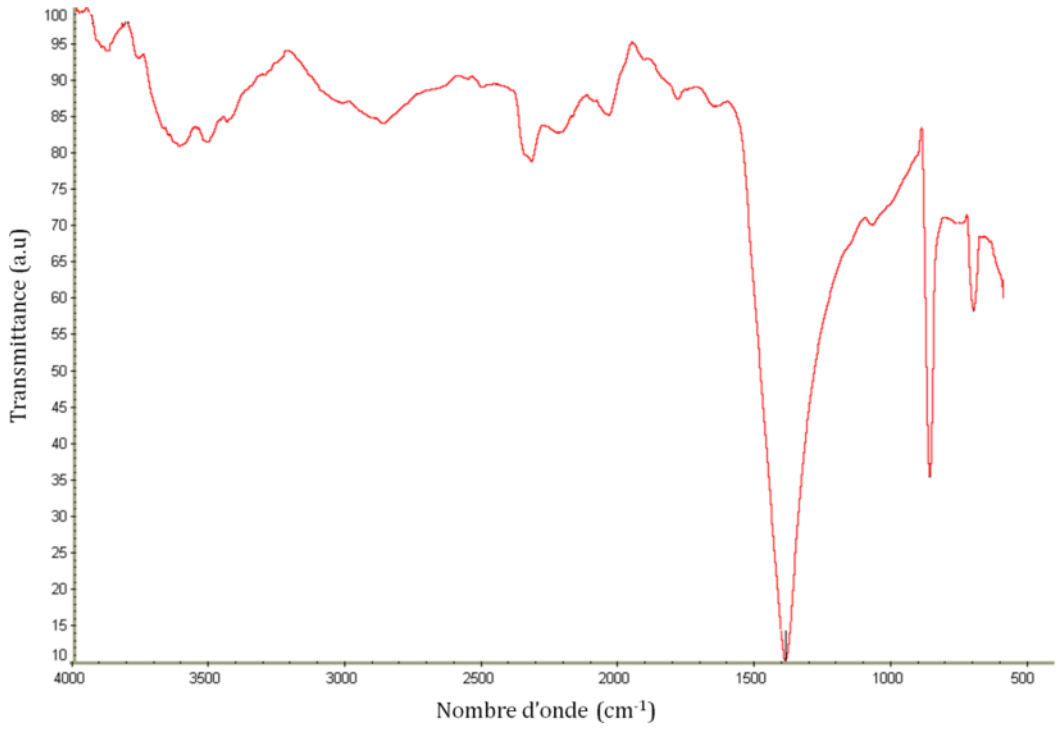

Figure 84: Spectre ATR-FTIR de la poudre des coquilles d'œufs

I.2.3. Analyse thermogravimétrique (ATG-DSC)

La courbe thermogravimétrique (TG) et la courbe thermique différentielle (TD) de la poudre des coquilles d'œufs sont présentées sur la **Figure 85**.

Deux pertes de masses sont observées. La première située entre 23°C et 600°C correspondant à la perte de la matière organique (3.17%). La seconde entre 600°C et 850°C, est une importante perte (43%) qui correspond à la décomposition de $CaCO_3$ qui produit du CO_2 selon la réaction qui suit :

$$CaCO_{3\,(s)} \rightarrow CaO_{(s)} + CO_{2(g)} \qquad (éq.57)$$

Les résultats de l'analyse thermique différentielle montrent deux principaux pics. Le premier à 348°C est exothermique et correspond à la perte de la matière organique. Le second pic à

840°C est un pic endothermique lequel correspond à la perte du dioxyde de carbone de la coquille d'œufs **[GAO12 ; WEI09]**.

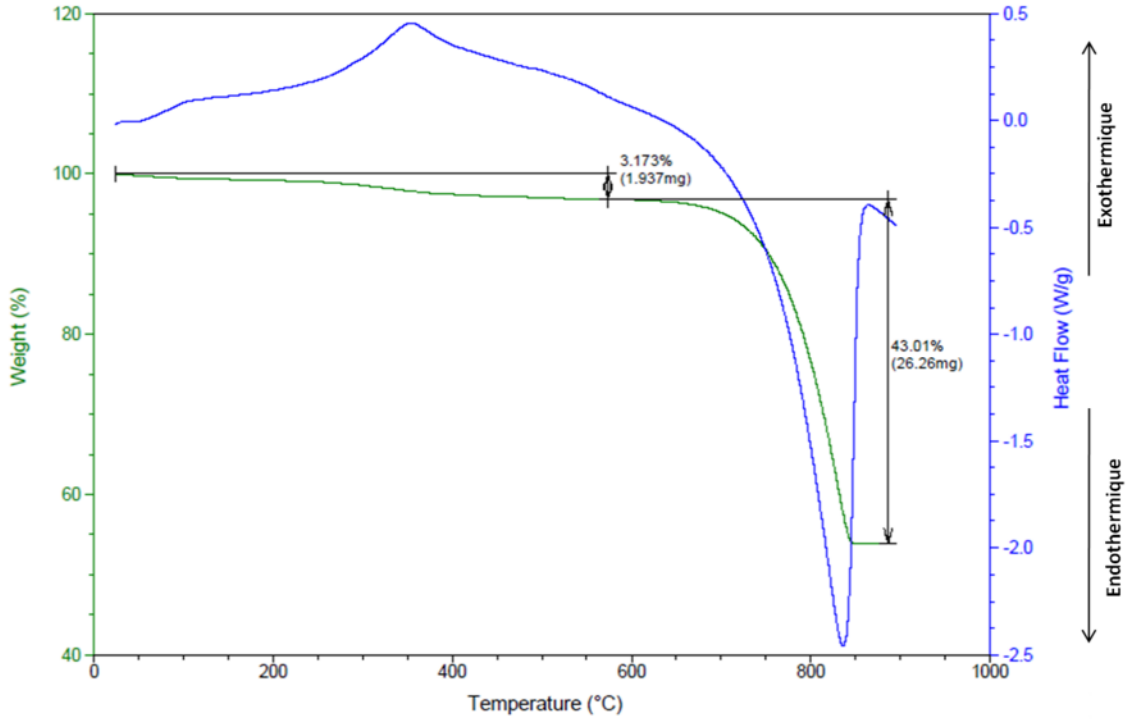

Figure 85: Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG-DSC) de la poudre des coquilles d'œufs

I.2.4. Analyse granulométrique de la poudre de coquille d'œufs

L'analyse granulométrique de la poudre de coquilles d'œufs a été effectuée à l'aide d'un granulomètre Laser Malvern Zetasizer NanoS (Malvern Instruments, Malvern, UK) couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel permettant d'effectuer les commandes. La poudre est introduite par voie liquide. L'échantillon est mis en suspension dans l'eau et sous agitation ultrason afin d'éviter la formation d'agglomérats. La circulation de la suspension est éclairée par un faisceau lumineux laser entre 633 et 466nm, permettant ainsi d'obtenir des signaux de diffraction en fonction de la taille des particules.

Les résultats de cette analyse nous ont permis d'obtenir la distribution granulométrique constituant la poudre de coquille d'œufs. Les fractions granulométriques et les distributions de tailles sont exprimées en nombre ou en volume, selon que l'on s'intéresse au nombre de particules ou au volume occupé par une fraction.

Les résultats de cette analyse sont représentés sur la **Figure 86**. Le diamètre moyen D_{50} (50% de grains en volume) se situe autour de29µm. Nous remarquons que la distribution de taille des particules est hétérogène.

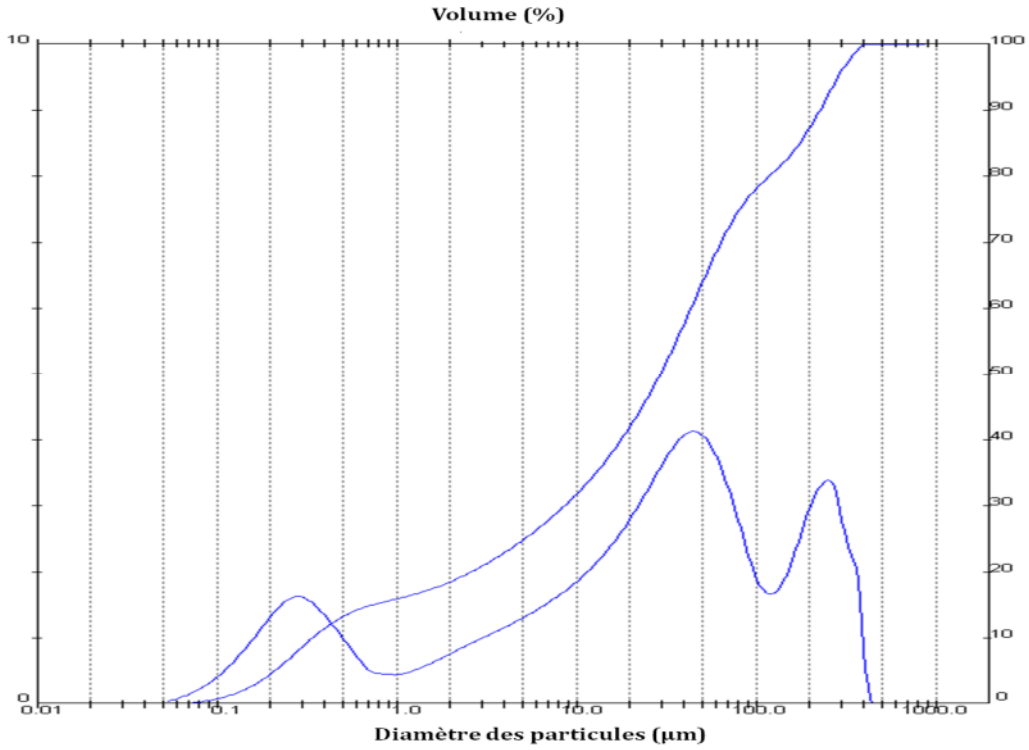

Figure 86: Distribution granulométrique en volume de la poudre de coquille d'œufs

La **Figure 86** montre trois populations de taille de particules caractérisées chacune par un pic:

- La première population, la moins représentée (environ 20%), comporte des grains de diamètre moyen d'environ 0,27µm;
- La deuxième population dominante (environ 45%), comporte des grains d'un diamètre moyen de 43µm;
- Et enfin la troisième population (environ 35%) se situe vers 270µm.

II. Préparation des éprouvettes de plâtre et évaluation de leurs propriétés physiques

La préparation des éprouvettes de plâtres a été réalisée avec de l'eau distillée à un rapport E/P (Eau/Poudre de sulfate de calcium hémi-hydraté) donné. Une même quantité de sulfate de calcium hémi-hydraté (plâtre de paris) (50g) est utilisée à chaque préparation pour avoir la meilleure reproductibilité possible. Le volume d'eau distillée a été varié de 25 à 40ml.

Un mode opératoire précis pour mélanger la poudre et l'eau est suivie, car le malaxage influence fortement les propriétés finales du matériau :

- La poudre de sulfate de calcium hémi-hydraté est versée rapidement dans l'eau, en veillant à ne pas trop incorporer de bulles d'air ;
- La pâte repose 1 minute afin que toute la poudre soit en contact avec l'eau,
- La pâte est ensuite mélangée pendant 30 s en faisant 30 mouvements hélicoidaux avec une cuillère ;
- La pâte repose 30s ;
- Le mélange est de nouveau effectué comme précédemment pendant 30s.

La pâte repose ensuite environ 2 minutes supplémentaires pour qu'elle s'épaississe avant d'être versée dans les moules de formes cylindriques. Les éprouvettes sont démoulées après environ 40 minutes, puis séchées dans l'étuve à 60°C pendant au moins 24 heures pour éliminer toute l'eau interstitielle (poids constant des éprouvettes).

Par la suite, quelques caractéristiques physiques de ces éprouvettes ont été évaluées, à savoir la densité apparente, la porosité ouverte et la résistance à la rupture en compression.

II.1. Densité apparente

Pour déterminer la densité apparente des éprouvettes de plâtre denses, poreuses et dopées au FVZ, nous avons utilisé une méthode géométrique basée sur la mesure du diamètre et de la hauteur de l'échantillon **[ZAM13]**.

La densité est le rapport entre la masse et le volume de l'échantillon :

$$\rho = \frac{m}{V} \qquad (éq.58)$$

Avec :

m : masse de l'échantillon (g)

Nos éprouvettes sont de forme cylindrique dont le volume est donné par la formule suivante :

$$V = \prod r^2 h \qquad (éq.59)$$

Avec :

r : rayon du cylindre (cm)

h: hauteur du cylindre (cm)

Pour les mesures géométriques, nous avons utilisé un pied à coulisse de précision (±0,01) de type Mitutoyo.

II.2. Porosité ouverte

La porosité ouverte des éprouvettes a été déterminée par la méthode suivante **[ZAM13]**: Pour chaque échantillon, nous avons mesuré le poids à sec noté m_i. Ensuite, nous avons introduit chaque éprouvette dans un volume d'eau et tirer sous vide pour que l'eau rentre bien dans les pores. La masse de l'éprouvette mouillée est ainsi notée m_f.

La quantité d'eau dans les pores est évaluée par la différence entre ces deux masses :

$$V_{eau} = m_f - .m_i \qquad (éq.60)$$

Le volume de chaque céramique (sans les pores) a été calculé à partir de la densité théorique du sulfate de calcium di-hydraté ($CaSO_4.2H_2O$) qui est de 2,31g/cm^3 **[HAN55]**.

$$\rho_{th} = \frac{m_i}{V} = 2{,}31(g/cm^3) \qquad (éq.61)$$

$$V = \frac{m_i}{2.31} \qquad (éq.62)$$

Le volume total de l'éprouvette est :

$$V_T = V_{eau} + V \qquad (éq.63)$$

Et sa densité expérimentale est :

$$\rho_{\exp} = \frac{m_i}{V_T} = \frac{m_i}{V_{eau} + V} \qquad (éq.64)$$

La porosité ouverte de chaque éprouvette a été déterminée à partir de la densité relative ($\boldsymbol{\rho}_r$) qui est :

$$\rho_r = \frac{\rho_{\exp}}{\rho_{th}} \qquad (éq.65)$$

Et la porosité est égale à :

$$Porosité = (1 - \rho_r) \cdot 100 \qquad (éq.66)$$

II.3. Résistance à la rupture en compression

Pour déterminer les propriétés mécaniques des éprouvettes de plâtre, nous avons réalisé des tests de résistance à la rupture en compression. Nous avons mesuré la force ou la contrainte (N/mm^2) en fonction de la déformation (%). Au préalable, nous avons procédé à un polissage des éprouvettes afin d'obtenir des surfaces parallèles.

L'essai en compression est utilisé pour évaluer les contraintes de rupture des matériaux fragiles (béton, céramiques…). Il consiste à soumettre une éprouvette de formes cylindriques à deux forces axiales opposées, en la plaçant entre deux plateaux d'une presse (**Figure 79**).

Les essais mécaniques ont été réalisés avec une machine ZWICK-ROELL Z020. Cette machine est munie d'un capteur de force 1KN et piloté au logiciel : ZWICK-ROELL test expert V10.11. La vitesse de pré charge est de 10mm/min.

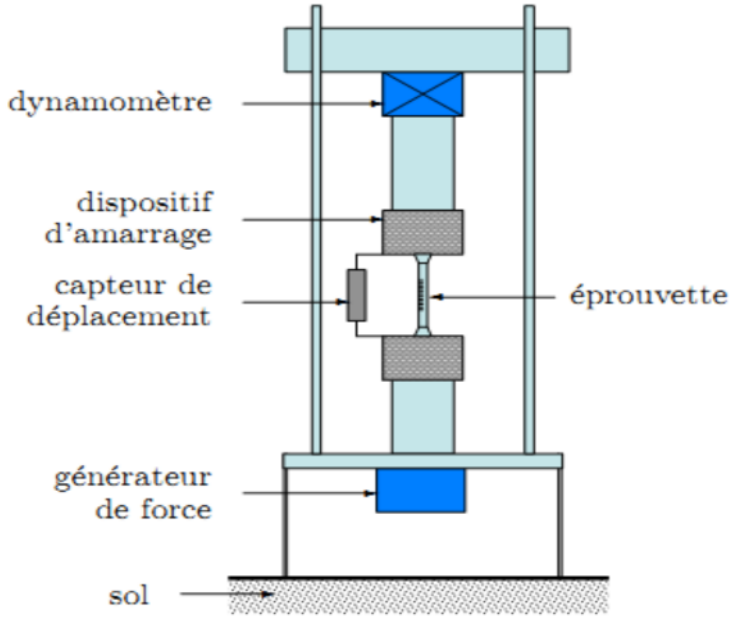

Figure 87: Dispositif d'essai en compression

La résistance à la rupture en compression est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Rr(MPa) = \frac{F_{\max}}{S} \qquad (éq.67)$$

F_{max} est la force maximale à la rupture (N) et S la surface de la base du cylindre (m^2) évaluée à l'aide de l'équation :

$$S = \frac{\Pi d^2}{4} \qquad (éq.68)$$

Avec d diamètre du cylindre (m)

III. Caractérisation physiques des éprouvettes

III.1. Le plâtre dense

III.1.1. Elaboration du plâtre dense

La préparation des éprouvettes de plâtres denses a été réalisée selon le mode opératoire cité au paragraphe (II). Nous avons fait varier le rapport Eau/Poudre de sulfate de calcium hémi-hydraté de 0,5 à 0,8.

III.1.2. Propriétés physiques du plâtre dense

En premier lieu, nous avons caractérisé la porosité ouverte et la densité apparente du plâtre dense. Le taux de gâchage (rapport E/P) est une grandeur de première importance dont dépendent en particulier la densité apparente et la porosité ouverte du matériau final. La quantité d'eau stœchiométrique nécessaire pour hydrater le sulfate de calcium hémi-hydraté en gypse est de 0,186g d'eau pour 1g d'hémi-hydrate (rapport des masses molaires correspondant à l'eau et à l'hémi-hydrate), ce qui correspond à un rapport massique eau/plâtre (E/P) de 0,186g.

$$CaSO_4\frac{1}{2}H_20+\frac{3}{2}H_20\rightarrow CaSO_42H_20 \qquad (éq.69)$$

Cependant, pour obtenir un plâtre fluide, homogène et facile à manier, le gâchage du plâtre se fait à des rapports E/P largement supérieurs au rapport stœchiométrique. L'eau en excès par rapport à la stœchiométrie, en s'évaporant, provoque la formation de pores. C'est pour cette raison que la quantité d'eau de gâchage initiale fixe la porosité finale du matériau **[SAT97]**.

Dans notre étude, nous avons varié les rapports E/P de 0,5 à 0,8 et comme attendu, le taux de porosité ouverte augmente avec l'augmentation de l'eau de gâchage (rapport E/P), elle passe de 44,4 % (E/P= 0,5) à 65,5% (E/P=0,8) et la densité apparente varie en sens inverse de la porosité.

La **Figure 88** permet de mieux visualiser l'effet du rapport E/P sur la porosité ouverte et de la densité apparente du plâtre dense.

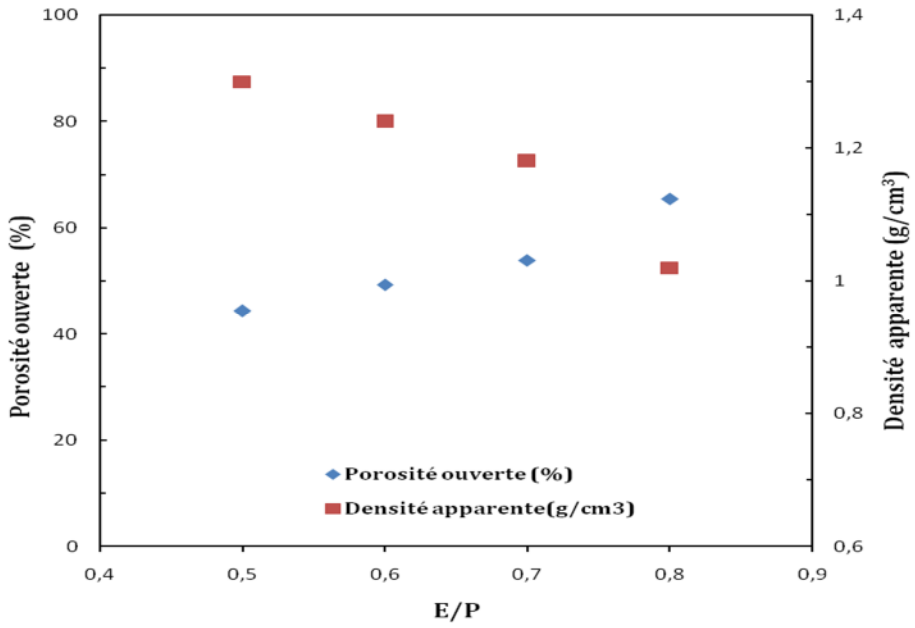

Figure 88: Variation de la porosité ouverte et de la densité apparente en fonction du rapport E/P

Les mesures de la résistance à la rupture en compression du plâtre dense gâché avec différents rapports E/P sont effectuées sur des cylindres à une vitesse de 10mm/min (**Figure 89**).

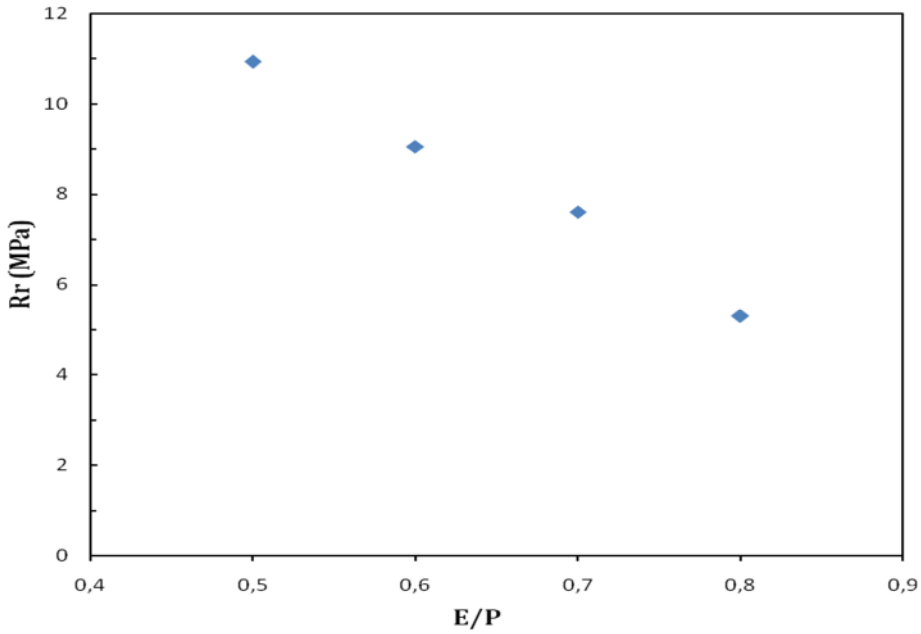

Figure 89: Variation de la résistance à la rupture en compression en fonction du rapport E/P

Les résultats de la **Figure 89** montrent que la résistance à la rupture en compression diminue lorsque le rapport E/P augmente. La résistance à la rupture est maximale pour le rapport E/P=0,5. Pour la suite de notre étude, nous avons fait le choix de travailler avec un rapport E/P=0,7 car il présente à la fois une bonne porosité et une résistance à la rupture non négligeable.

III.2. Plâtre poreux

III.2.1. Elaboration du plâtre poreux

Nous avons préparé du plâtre à différentes porosités en utilisant de la poudre de coquilles d'œufs comme source de carbonate de calcium et de l'acide phosphorique (Acide orthophosphorique ≥85%, GPR RECTAPUR®).

Le plâtre poreux a été préparé comme suit : la poudre de coquilles d'œufs a été ajoutée à la poudre de sulfate de calcium hémi-hydraté et l'acide phosphorique a été ajouté à l'eau distillé ensuite le mélange a été réalisé suivant le même protocole que celui utilisé pour le plâtre dense avec un rapport E/P=0,7. L'acide phosphorique et le carbonate de calcium réagissent et un dégagement de gaz est observé.

III.2.2. Propriétés physiques du plâtre poreux

a) Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la quantité de carbonate de calcium sur la porosité ouverte, la densité apparente et les propriétés mécaniques des éprouvettes du plâtre poreux. Pour cela, nous avons **fixé la quantité d'acide phosphorique à 1ml** et nous avons fait **varier la quantité de carbonate de calcium (0,2 ; 0,4 ; 0,6 et 0,8g)**. Les résultats de caractérisation sont représentés dans les **Figures 90** et **91.**

La **Figure 90** montre que la densité apparente et la porosité ouverte varient très peu en fonction de la quantité de carbonate ajoutée. La densité est autour de 0,68±0.02 g/cm^3 et la porosité ouverte est autour de 69,8±2%. Cependant, comparées aux valeurs de densité et de porosité ouverte du plâtre dense, la densité diminue de 1,18 g/cm^3 (plâtre dense, E/P=0,7) à 0,7 g/cm^3 pour une quantité de carbonate de 0,2g. Quant à la porosité, elle augmente de 53.9% (plâtre dense, E/P=0,7) à 71,1% pour une quantité de carbonate de 0.2g.

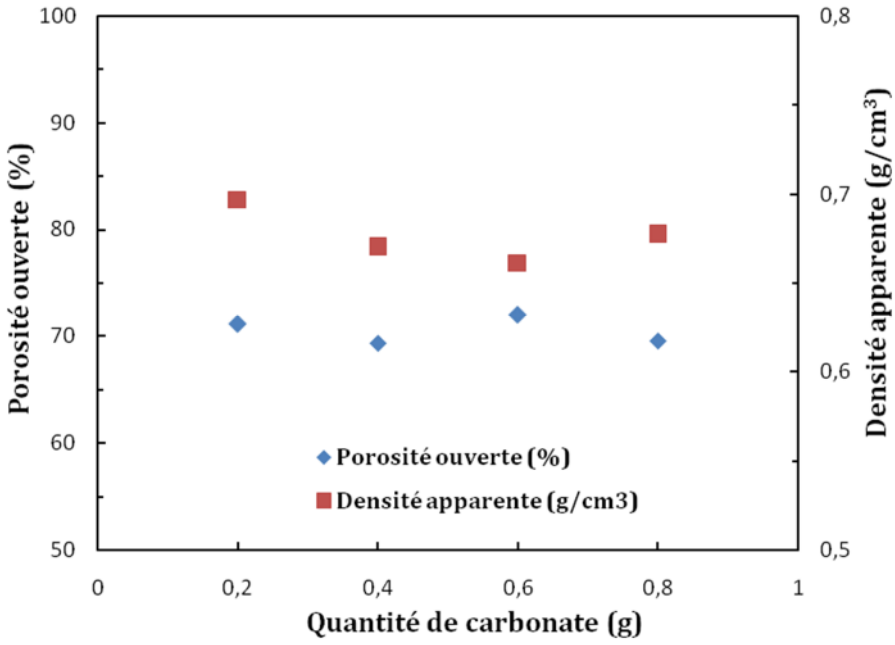

Figure 90: Variation de la porosité ouverte et de la densité apparente en fonction de la quantité de carbonate

L'introduction d'une porosité provoque une diminution de la résistance mécanique quel que soit le type de matériau **[PER08]**. C'est pour cela que nous avons mesuré auparavant les propriétés mécaniques du plâtre dense car elles vont représenter la limite haute pour les propriétés mécaniques des échantillons poreux.

Les résultats de la résistance à la rupture en compression en fonction de la quantité de carbonate sont représentés dans la **Figure 91**. Comme pour la densité et la porosité, aucune variation significative des valeurs de résistance n'est observée, la valeur la plus élevée est obtenu avec une quantité de 0,2g de carbonate. La résistance à la compression passe de 7,6 MPa pour le plâtre dense (E/P=0,7) à 2,1 MPa lorsque la quantité de carbonate est de 0,2g. Il en résulte de ces caractérisations que des quantités de carbonate supérieur à 0,2g n'ont aucun effet sur les propriétés physiques du plâtre poreux.

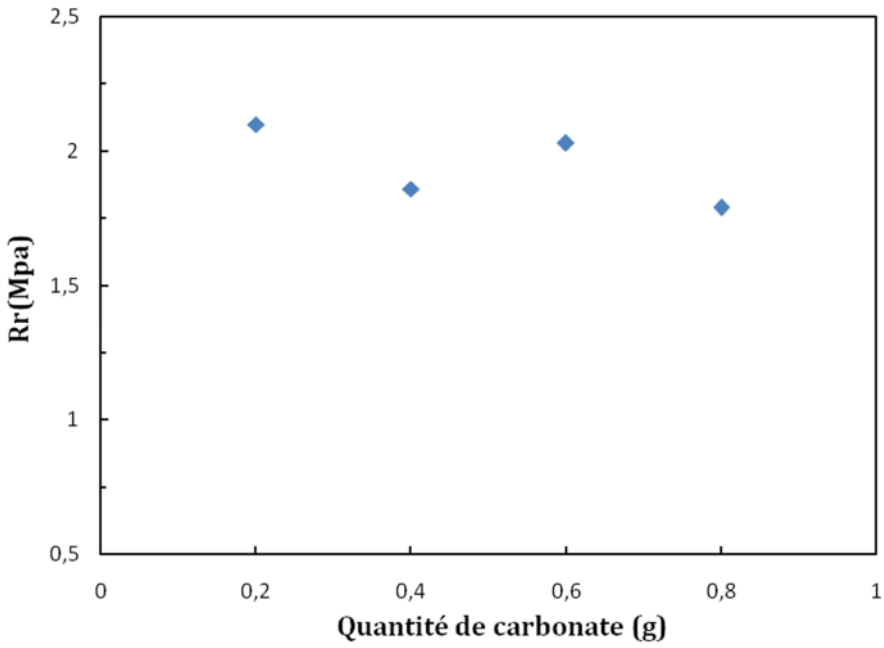

Figure 91: Variation de la résistance à la rupture en compression en fonction de la quantité de carbonate

b) Dans un deuxième temps, nous avons **fixé la quantité de carbonate de calcium à 0,2g** et nous avons étudié l'effet de **la quantité d'acide phosphorique (0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1ml)** sur les propriétés physiques des éprouvettes du plâtre poreux.

La variation de la densité apparente et de la porosité ouverte des éprouvettes de plâtre poreuses préparées en fonction de la quantité d'acide est illustrée par la **Figure 92**. La porosité augmente avec la quantité d'acide passant de 54.2% pour un volume d'acide ajouté de 0.2ml à 71,1 % pour 1 ml d'acide ajouté, tandis que la densité diminue passant de 1,11 g/cm^3 (0,2ml d'acide) à 0,70 g/cm^3 (1ml d'acide). La variation de la densité et de la porosité des éprouvettes de plâtre est proportionnelle à la quantité d'acide ajoutée.

Les résultats de la variation de la résistance à la rupture en compression en fonction du volume de l'acide sont représentés sur la **Figure 93**. A partir de cette figure, nous constatons que la résistance à la rupture des éprouvettes de plâtre poreuses diminue lorsque la quantité d'acide augmente. Elle varie de 3,76MPa à 2,10MPa pour un volume d'acide allant de 0,2ml à 1ml. La résistance à la rupture en compression passe de 7,6MPa, lorsque l'éprouvette est dense (sans ajout d'acide et de carbonate de calcium) à 2,10MPa lorsque l'éprouvette est poreuse (volume d'acide égale à 1ml).

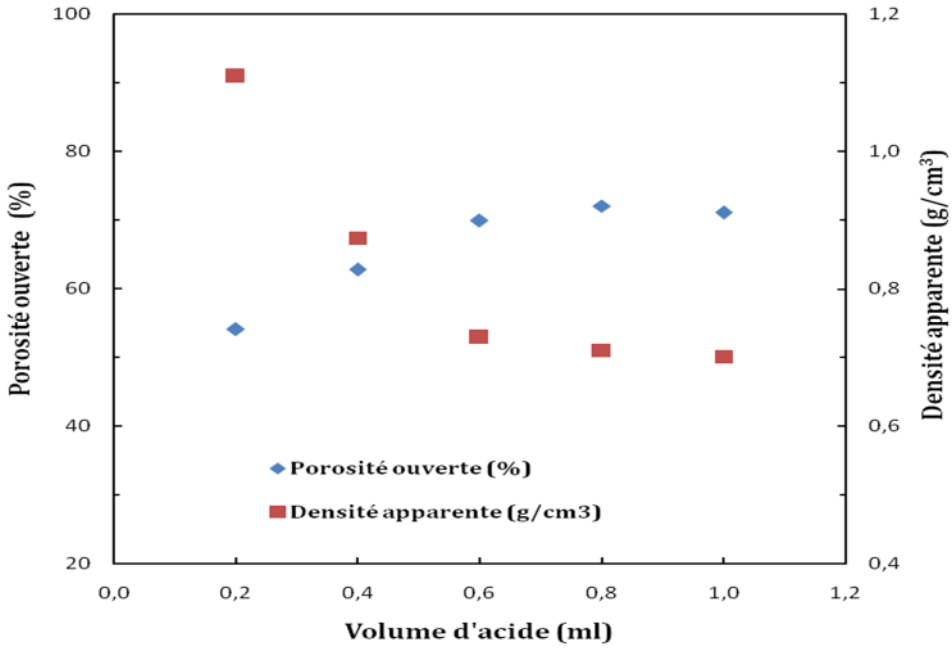

Figure 92: Variation de la porosité ouverte et de la densité apparente en fonction du volume de l'acide

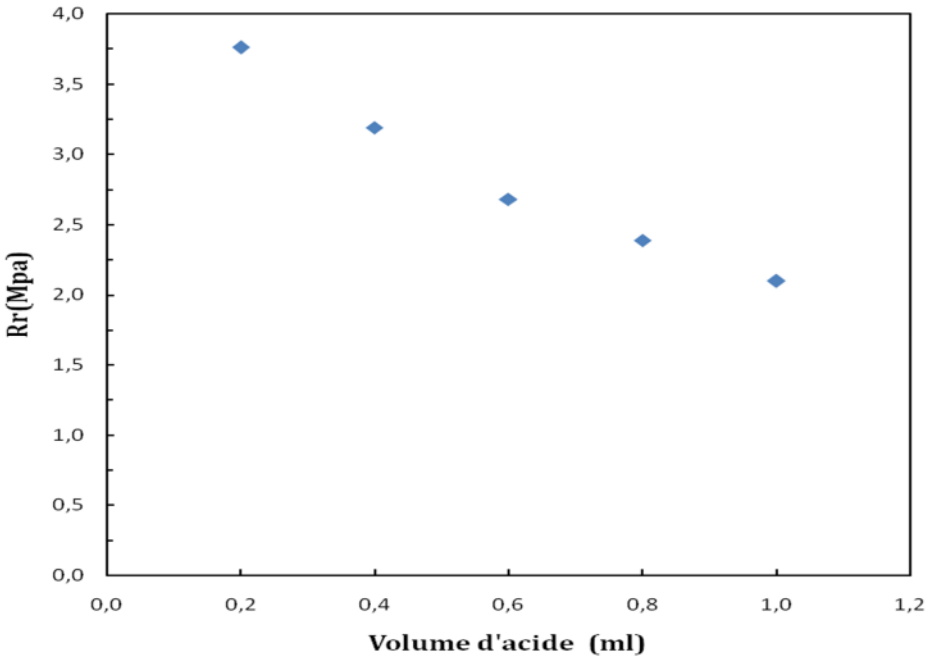

Figure 93: Variation de la résistance à la rupture en compression en fonction du volume de l'acide

III.2.3. Microscopie électronique à balayage

Pour mieux visualiser l'effet de la quantité d'acide phosphorique sur la porosité des éprouvettes de plâtre poreux, nous avons rassemblé sur la **Figure 94** les micrographies MEB d'éprouvettes et la porosité mesurée en fonction de la quantité d'acide phosphorique ajoutée. Nous constatons que la taille des pores augmente avec la quantité d'acide phosphorique. Ces observations sont en accord avec les résultats de mesure de porosité.

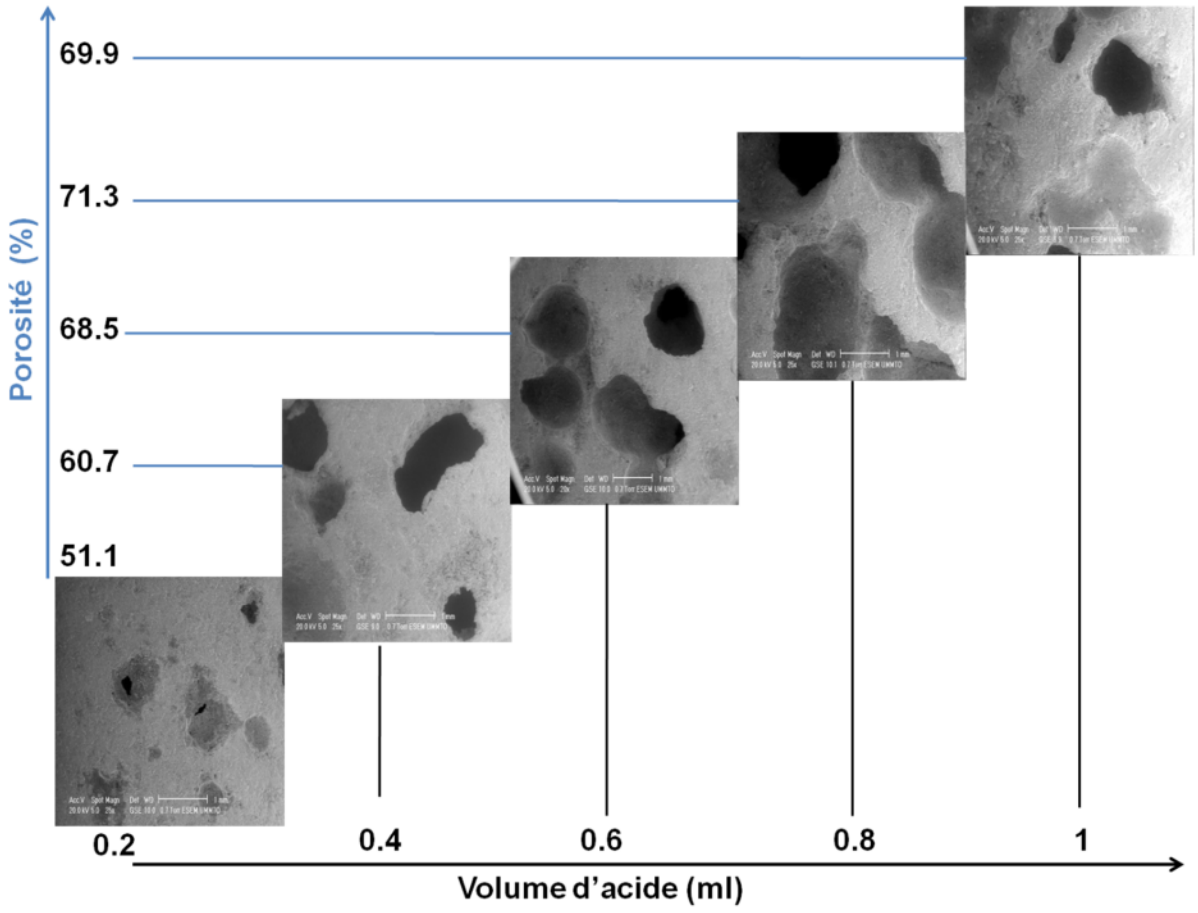

Figure 94: Images MEB de la partie supérieure des éprouvettes de plâtre poreux en fonction de la quantité d'acide (échelle 1mm et grandissement x25)

La porosité ouverte des éprouvettes de plâtre préparées avec différentes quantités de carbonate de calcium est illustrée par les images MEB (**Figure 95**). Les images montrent que la porosité est homogène, cependant, aucune variation du nombre et/ou de la taille des pores en fonction de la quantité de carbonate n'est constatée. Ces observations concordent avec les résultats de porosité obtenus.

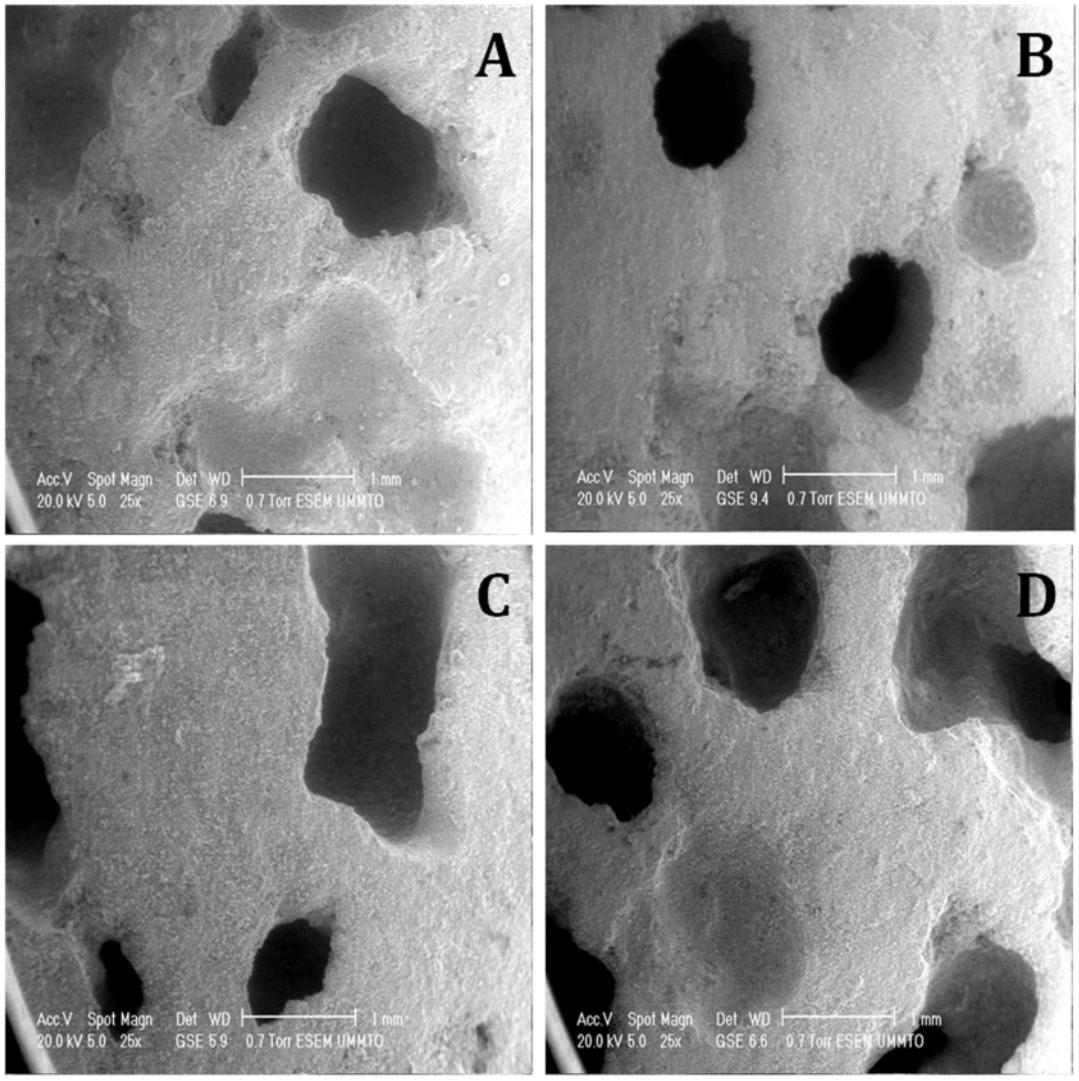

Figure 95: Images MEB de la partie supérieure des éprouvettes du plâtre poreux en fonction de la quantité de carbonate (1ml d'acide ; A=0.2g, B=0.4g, C=0.6g, D= 0.8g)

III.3. Plâtre poreux contenant du fer à valence zéro (FVZ)

III.3.1. Elaboration du plâtre poreux contenant du fer à valence zéro (FVZ)

Suite aux résultats de l'effet de la quantité de carbonate de calcium et du volume d'acide phosphorique sur les propriétés physiques et mécaniques du plâtre poreux, nous avons sélectionné la préparation **(0,2g de carbonate et 0,2ml d'acide phosphorique)** car elle présente un bon compromis entre la porosité et la résistance à la rupture par compression.

Nous avons préparé du plâtre poreux contenant du fer par ajout de la poudre de fer à valence zéro (97%, 100mesh) à la poudre du sulfate de calcium hémi-hydraté. Nous avons

procédé de la même manière que pour la préparation du plâtre poreux. La quantité de fer à valence zéro (FVZ) a été variée de 1 à 5g.

III.3.2. Propriétés physiques du plâtre poreux contenant du fer à valence zéro

Les résultats de l'évolution de la porosité ouverte et de la densité apparente du plâtre poreux dopés au FVZ en fonction de la quantité de fer à valence zéro sont représentées sur la **Figure 96**.

Les résultats montrent que l'ajout du FVZ engendre une augmentation de la porosité et donne des matrices moins denses. Avec 1 g de fer à valence zéro, la densité apparente et la porosité ouverte sont restées pratiquement inchangés, car même si le fer est plus dense que le plâtre, le FVZ réagit avec les ions H^+ issus de l'acide phosphorique suivant cette réaction :

$$Fe_{(s)} + 2H_{(aq)}{}^{+} \rightarrow Fe_{(aq)}{}^{2+} + H_{2(g)} \qquad (éq.70)$$

En d'autres termes, ces deux effets se compensent, de sorte que l'augmentation de la quantité de fer à valence zéro entraîne une plus grande quantité de gaz dégagé, ce qui a pour effet d'empêcher l'augmentation de la densité apparente du produit final.

La densité apparente des éprouvettes plâtre/fer est le résultat de la densité combinée de ses quatre constituants principaux: sulfate de calcium di-hydraté (gypse) (2,31 g/ cm^3) **[PER94]**, eau (1 g/ cm^3), fer à valence zéro (7,8 g/cm^3) et pores remplis d'air (<1 g / cm^3), en fonction du contenu de chacun dans l'éprouvette. Une plus grande quantité de fer à valence zéro augmenterait la porosité de l'éprouvette et diminuerait son poids et du coup sa densité. L'augmentation de la teneur en FVZ et / ou en pores compenserait l'effet de la densité élevée du FVZ dans les éprouvettes plâtre/fer.

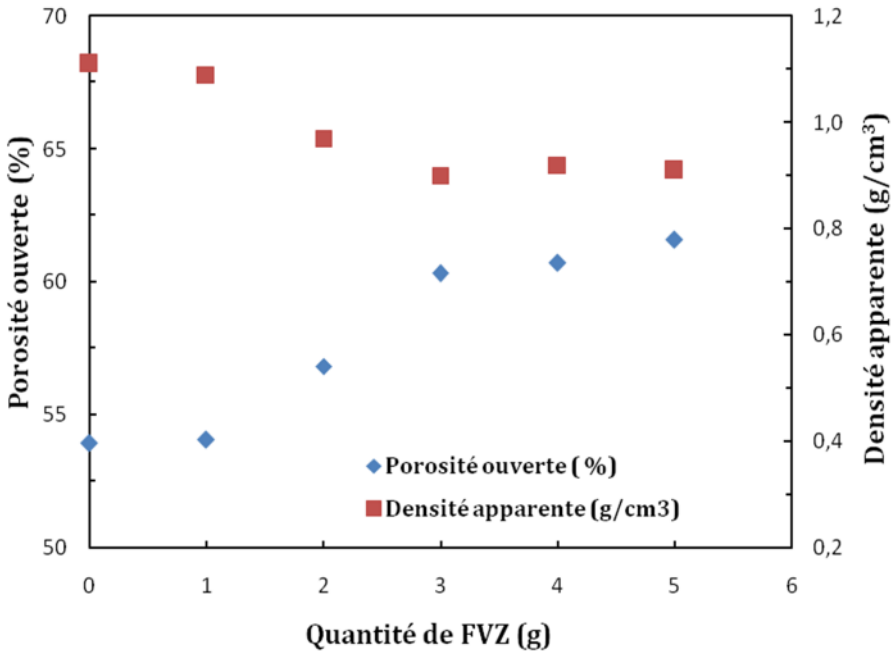

Figure 96: Variation de la porosité ouverte et de la densité apparente en fonction de la quantité de FVZ

Les résultats de la résistance à la rupture en compression en fonction de la quantité de fer à valence zéro sont représentés dans la **Figure 97**.

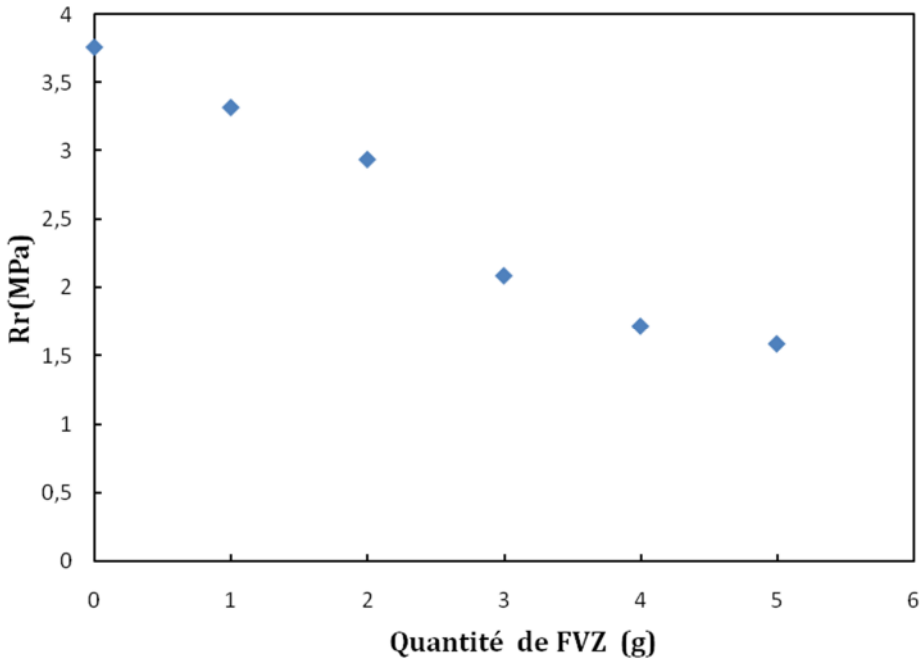

Figure 97: Variation de la résistance à la rupture en compression en fonction de la quantité de FVZ

Nous constatons que l'ajout du FVZ diminue les propriétés mécaniques des éprouvettes. En effet, la résistance à la rupture passe de 3,76 MPa à 1,6 MPa lorsque la quantité de FVZ passe de 0 à 5g. Deux phénomènes peuvent expliquer les faibles valeurs de résistance à savoir :

- D'une part, la porosité créée par le dégagement du gaz Hydrogène fragilise la résistance des éprouvettes.
- D'autre part, nous savons que le gypse durcit lorsque ses cristaux hydratés se lient et s'emboîtent pour former la masse dure. La présence d'une charge sépare physiquement les cristaux hydratés, induisant un collage imparfait **[KHA13b]**. Donc un matériau moins résistant.

IV. Dégradation de la 4-nitroaniline au travers les blocs de plâtre

IV.1. Protocole expérimental

Le principe du dispositif expérimental de détermination de la capacité de réduction des nitrates consiste à faire passer la solution de 4-nitroaniline (98% de pureté, Aldrich) à travers la colonne de plâtre à étudier.

Les colonnes de plâtre poreuses et contenant du FVZ ont été préparées comme suit : une quantité de FVZ (1g ou 2g ou 3g) et 0,2g de carbonate de calcium sont ajoutés à 50g e sulfate de calcium hémi-hydraté. Ensuite les poudres sont mélangées puis versées dans 35ml d'eau distillée contenant 0,2ml d'acide phosphorique puis le mélange de pâte est effectué selon le mode opératoire énoncé dans la section (II).

Les préparations sont coulées dans des tubes en silicone de formes cylindriques de diamètre 50±1 mm (**Figure 98**). Une extrémité du tube est fermée à l'aide de film de paraffine (PARAFILM). Les colonnes sont séchées à l'air libre jusqu'à poids constant.

En raison du faible débit d'écoulement de la solution au travers de la colonne nous n'avons pas pu mettre en place un dispositif en utilisant une pompe péristaltique. Nous avons donc procédé comme suit :

Un volume de 50ml de solution aqueuse de 4-nitroaniline est ajouté à la colonne et un marquage est fait à l'extérieur du tube pour avoir un repère. Puis un volume de 100ml de solution aqueuse de 4-nitroaniline est ajouté à la colonne. On laisse écouler la solution au travers de la colonne de plâtre jusqu'à ce que le niveau de la solution arrive au marquage. Ainsi, l'échantillon récolté est mesuré en volume et le débit y est déduit. Des fractions de

100ml de solution de 4-nitroaniline sont ajoutées à chaque reprise à la colonne et les solutions récupérées (solutions effluentes) sont analysées par spectroscopie UV à l'aide d'un spectrophotomètre Hewlet Packard HP 8452.

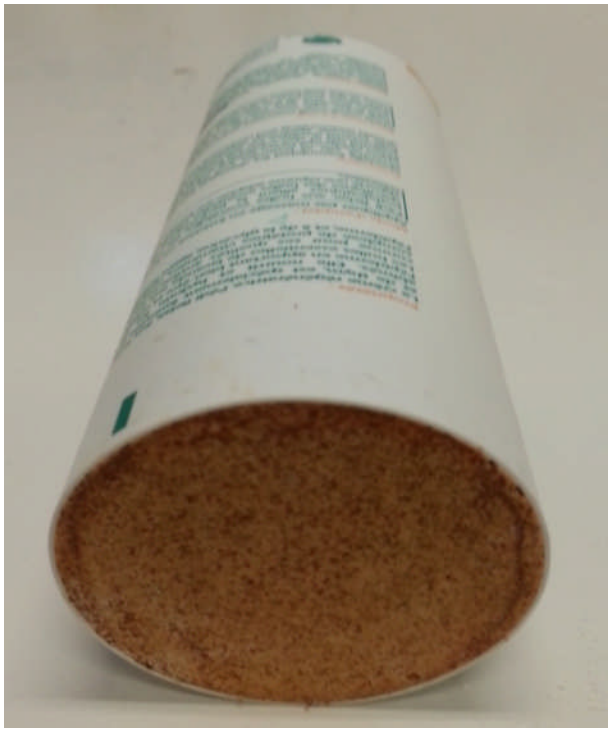

Figure 98: Image de l'extrémité basse de la colonne de plâtre contenant du fer zéro (2g de FVZ)

IV.2. Evolution du rendement d'élimination de la 4-nitroaniline

Pour suivre l'évolution du rendement d'élimination de la 4-nitroaniline en fonction du volume percolé, nous faisons écouler la solution de 4-NA de concentration connue (30mg/L et de 100mg/L) jusqu'à ce que la concentration de la solution effluente (au bas de la colonne) soit proche de celle de la solution influente (au haut de la colonne). Les résultats sont représentés sur la **Figure 99**.

Le taux d'élimination de la 4-NA est très élevé au début de la percolation et ceux pour les deux concentrations. Il est d'environ 90% et 85% pour les concentrations 30mg/L et 100mg/L respectivement. Ensuite, le pourcentage d'élimination diminue en fonction du volume percolé.

La **Figure 99** montre que l'évolution du pourcentage d'élimination de la 4-nitroaniline en fonction du volume percolé est différente pour les deux concentrations :

- Pour la concentration de 100mg/L, le pourcentage d'élimination diminue rapidement pour atteindre moins de 10% après seulement 1L de solution percolée,
- Pour la concentration de 30mg/L, le pourcentage d'élimination diminue lentement pour atteindre moins de 10% après 1,5L de solution percolée.

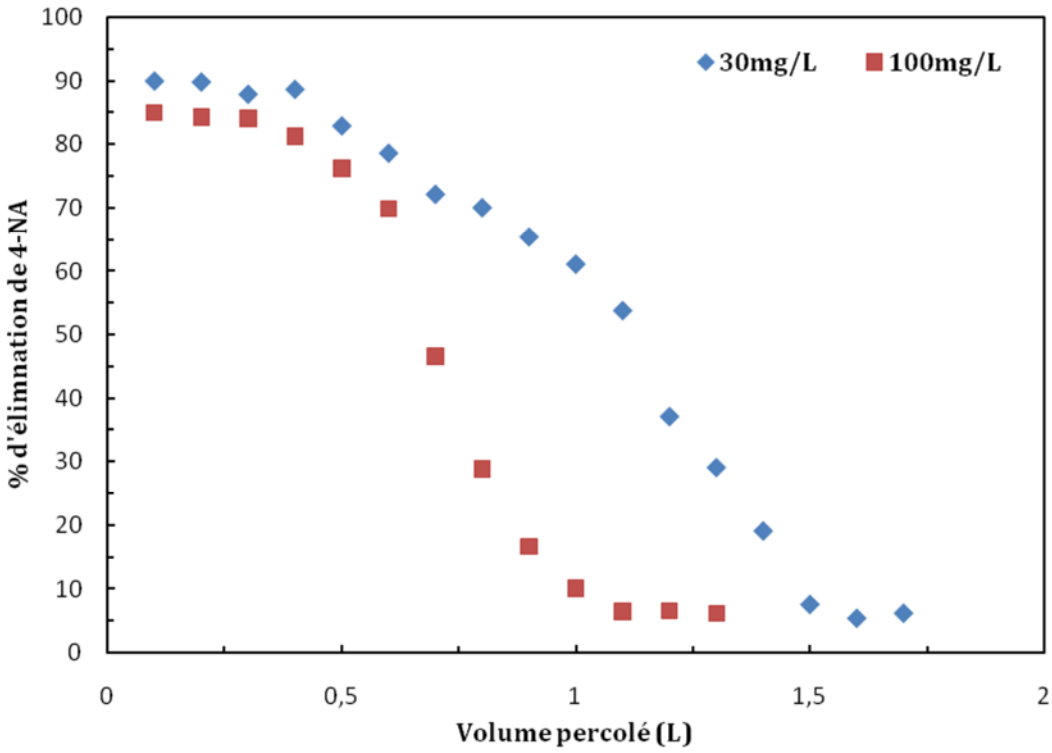

Figure 99: Pourcentage d'élimination de la 4-NA en fonction du volume de la solution percolé (1g de FVZ)

IV.3. Evolution des Spectres UV-visible

La **Figure 100** illustre les spectres UV–visible de la solution initiale de la 4-nitroaniline à 100mg/L et des fractions récoltées après passage au travers la colonne contenant le FVZ.

Comme le montre cette figure, la bande d'absorbance caractéristique de la 4-nitroaniline est située à 380 nm. Après passage de la 4-nitroaniline au travers de la colonne (fraction 1), la bande d'absorbance à 380 nm diminue et se décale vers une longueur d'onde plus faible alors qu'une bande d'absorbance à 238 nm se forme. Pour la deuxième fraction, la bande à 380 nm diminue d'avantage, tandis que celle à 238 nm augmente avec l'apparition d'une nouvelle bande à 305 nm. Les bandes d'absorption caractéristiques de la 4phénylènediamine étant situées entre 238 et 305 nm **[CHU12]**.

Les spectres d'absorbance présentés par la **Figure 100** suggèrent que la 4-phénylènediamine est l'un des produits réducteurs prédominants de la 4-nitroaniline.

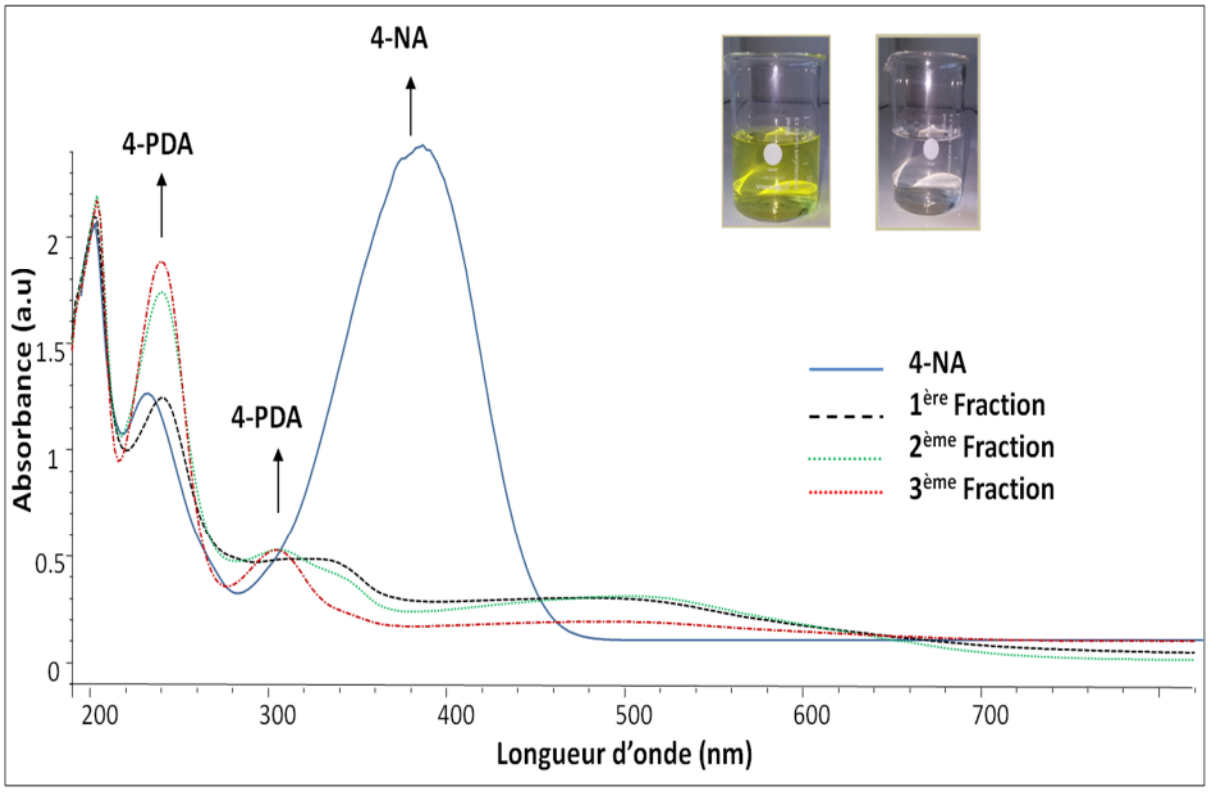

Figure 100: Spectres d'absorption UV de la 4-nitroaniline initiale et des échantillons traités (Concentration initiale: 100 mg / L ; 1g FVZ)

L'encart montre deux solutions de couleurs différentes. L'une jaunâtre correspond à la solution initiale de la 4-nitroaniline (100mg/L) et l'autre, produit incolore correspond à la deuxième fraction récoltée (solution effluente).

L'apparition des bandes d'absorption de la 4-phénylénediamine sur les spectres UV-visibles des solutions effluentes et la diminution des bandes d'absorption de la 4-NA ainsi que la disparition de la couleur jaune caractéristique de la 4-NA démontrent la dégradation de cette dernière et la formation de 4-phénylénediamine. Néanmoins, nous n'avons pas pu analyser les solutions effluentes par HPLC pour déterminer tous les produits issus de la réduction de la 4-NA.

IV.4. Mécanisme de réduction de la 4-nitroaniline

La réaction de réduction de la 4-nitroaniline en 4-phénylénediamine correspond au procédé de Bechamp **[BEC54]**. Le procédé de Bechamp permet de réduire les composés nitroaromatiques en composés d'amine équivalents en présence du fer à valence zéro et d'acide.

Le mécanisme de réduction selon trois étapes successives, à savoir :

Etape 1 : Génération d'ions H^+ par réaction eau-acide ;

Etape 2 : Réaction des ions H^+ avec la 4-nitroaniline ;

Etape 3 : Oxydation de Fe^0 par H^+.

Ces étapes sont détaillées dans la section qui suit :

Etape 1 : Génération d'ions H^+

La première étape du procédé Bechamp est la production d'ion hydrogène (H^+) dû à la réaction entre l'acide phosphorique et l'eau. Cependant, dans la littérature ce sont l'acide formique et l'acide chlorhydrique qui sont les plus utilisés **[VIV13]**. Aussi, il est rapporté qu'une faible quantité d'acide peut être suffisante pour répondre aux besoins en ions hydrogène **[WAN10]**.

$$AH \xrightarrow{H_2O} H^+ + A^- \qquad (éq.71)$$

Etape 2 : Réaction entre la 4-NA et les ions H^+ à la Surface de Fe

Après que la 4-nitroaniline s'est adsorbée à la surface du fer à valence zéro, cette dernière réagit avec l'hydrogène ionique. La littérature suggère que la réaction de réduction du nitroaromatique en son amine correspondant est une réaction complexe, résultant de réactions en série et en parallèle, avec la génération d'un ou plusieurs intermédiaires et sous-produits.

De nombreux auteurs ont proposé des mécanismes de réduction des composés nitroaromatiques comme le nitrobenzène **[MAN01 ; MU04]**. Selon ces auteurs, le nitrobenzène se réduit en nitrosobenzène, suivi d'une réduction du nitrosobenzène en phénylhydroxylamine et de celle du phénylhydroxylamine en aniline.

Similairement à la réduction du nitrobenzène, la réduction du 4-nitroaniline peut être résumée comme suit:

$$ArNH_2NO_2 + Fe^0 + 2H^+ \rightarrow ArNH_2NO + Fe^{2+} + H_2O \qquad (éq.72)$$

$$ArNH_2NO + Fe^0 + 2H^+ \rightarrow ArNH_2NHOH + Fe^{2+} \qquad (éq.73)$$

$$ArNH_2NHOH + Fe^0 + 2H^+ \rightarrow ArNH_2NH_2 + Fe^{2+} + H_20 \qquad (éq.74)$$

Après que la réduction de la 4-NA ait lieu, tous les produits issus des réactions de réduction sont désorbés de la surface du fer vers la solution effluente.

Etape 3 : Oxydation de Fe^0

La réaction de réduction de la 4-NA mentionnée ci-dessus conduit à la formation de l'ion Fe^{2+}. Ce dernier réagit à son tour avec l'ion OH^- résultant de la dissociation de l'eau, et produit de l'hydroxyde ferreux, $Fe(OH)_2$.

L'hydroxyde ferreux, $Fe(OH)_2$, fournit ainsi une surface libre pour l'adsorption du 4-NA, similaire à celle du fer à valence zéro.

En outre, à la surface de l'hydroxyde ferreux, la 4-nitroaniline se réduit en 4-phénylénedamine avec une oxydation supplémentaire de $Fe(OH)_2$ en $Fe(OH)_3$.

Toutes ces réactions sont résumées comme suit **[OTH04; WAN10]** :

$$3Fe^{2+} + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2 \qquad (éq.75)$$

$$ArNH_2NO_2 + 6Fe(OH)_2 + 4H_2O \rightarrow 6Fe(OH)_3 + ArNH_2NH_2 \qquad (éq.76)$$

Bien que le mécanisme ci-dessus ne conduit qu'à deux composés de Fe, $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$, un mélange de différentes réactions d'oxyde de fer est rapporté dans la littérature **[OTH04]**.

Une réaction globale impliquant la réduction de la 4-NA et la génération d'oxydes de Fer peut être proposée comme suit:

$$4H_20 + 4ArNH_2NO_2 + 9Fe^0 \rightarrow 4ArNH_2NH_2 + 3Fe_3O_4 \qquad (éq.77)$$

Lors de la préparation des colonnes de plâtre poreux, nous avons utilisé de l'eau acidifiée par l'acide phosphorique et lorsque nous mélangeons la poudre de sulfate de calcium hémi-hydraté contenant le fer (FVZ), ce dernier attaquerait le fer à valence zéro et l'oxyderait.

Par conséquent, nous pouvons suggérer que la réduction de la 4-nitroaniline se fait majoritairement sur la surface de l'hydroxyde ferreux et non sur celle du fer à valence zéro.

Toutefois, il serait difficile d'estimer la quantité de fer qui reste dans son état initial (FVZ) et celle qui s'oxyde. Car lors du mélange de la pâte, plusieurs réactions se produisent simultanément, à savoir l'acide phosphorique qui réagit avec le carbonate de calcium et le FVZ ainsi que l'hydratation du sulfate de calcium hémi-hydraté.

IV.5. Effet de la quantité de FVZ sur la dégradation de la 4-nitroaniline

Afin d'évaluer l'effet de la quantité de FVZ sur la dégradation de la 4-nitroaniline, nous avons préparé des colonnes de plâtre poreux avec 1, 2 et 3 g de FVZ. Puis, nous avons fait passer au travers des colonnes des solutions aqueuses de 4-nitroaniline à la concentration initiale de 30 mg / L et de 100 mg / L.

L'évolution de la concentration résiduelle de la 4-nitroaniline en fonction du volume percolé est représentée sur les **Figures 101** et **102** respectivement pour les solutions initiales de 4-NA de concentration de 30 mg / L et de 100 mg / L.

Pour les deux concentrations, nous avons enregistré la même évolution de la concentration résiduelle, avec un palier au début de la percolation puis une augmentation linéaire jusqu'à atteindre un autre palier qui correspond à la saturation de la colonne.

Cependant, nous constatons que la 4-nitroaniline résiduelle diminue avec l'augmentation de la quantité de FVZ et que l'efficacité des colonnes à traiter la 4-NA augmente proportionnellement à la quantité de FVZ ajoutée.

En effet, en examinant les courbes de la **Figure 101**, nous constatons que pour 3g de FVZ, 1,5 L de solution est traité à plus de **90%** contre 1,1 L pour 2g de FVZ et seulement 0,2L pour 1g de FVZ. Donc l'influence de la quantité de FVZ est un facteur déterminant pour obtenir une forte élimination.

Etant donné que les réactions de réduction des nitrates se déroule à la surface du FVZ, il semble logique que la quantité de surface disponible fasse partie des variables expérimentales les plus importantes ayant une incidence sur les taux de réduction des nitrates.

Un tel fait a déjà été signalé par plusieurs auteurs qui ont travaillé sur la déchloration des hydrocarbures halogénés par le FVZ **[CHI10; GIL94; MAT94]** et la réduction des composés nitroaromatiques **[AGR96]**.

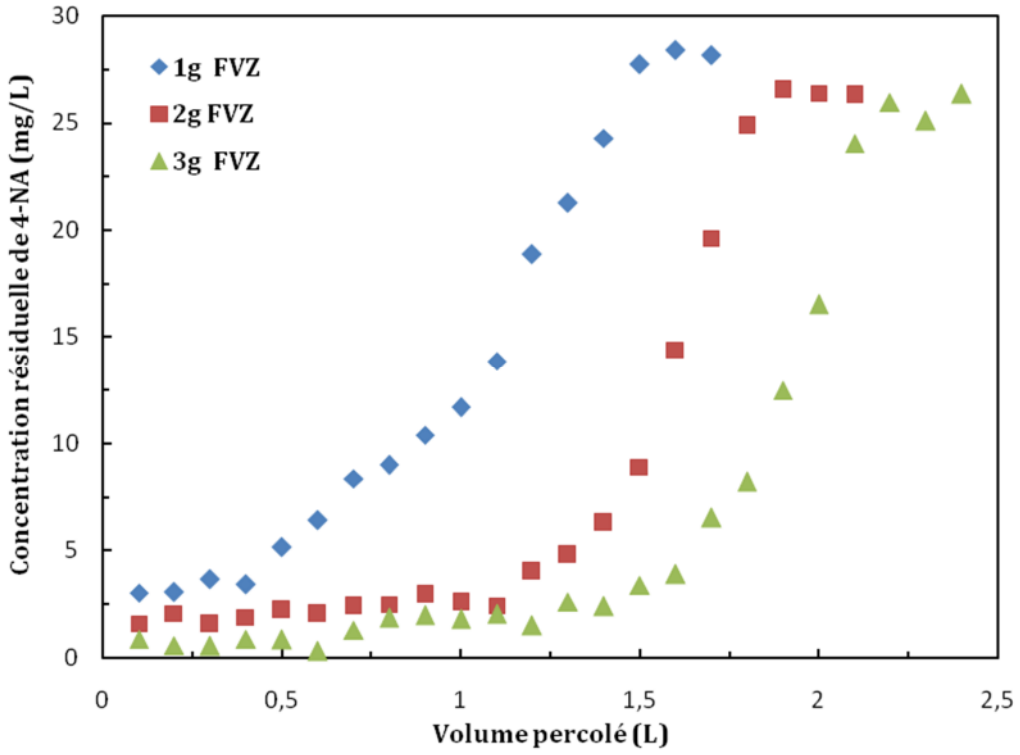

Figure 101: Concentration résiduelle de la 4-NA en fonction du volume de la solution percolée (Concentration initiale : 30mg/L)

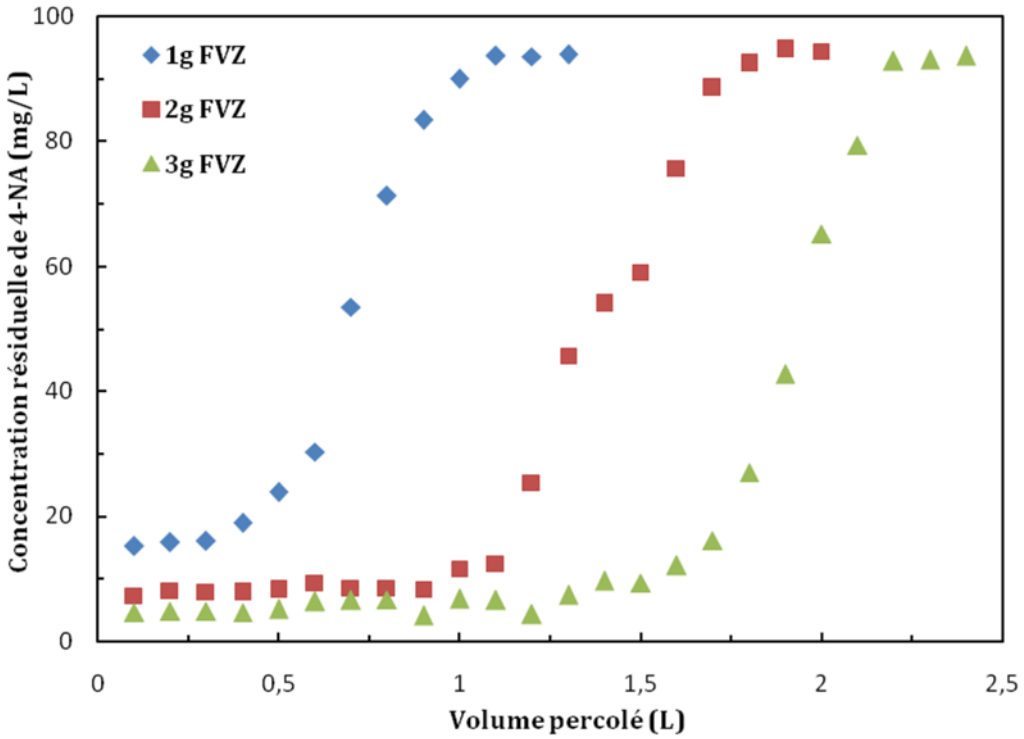

Figure 102: Concentration résiduelle de la 4-NA en fonction du volume de la solution percolée (Concentration initiale : 100mg/L)

IV.6. Evolution du débit de la solution de percolation

La **Figure 103** donne l'évolution du débit de la solution effluente en fonction du volume de la solution percolée pour les trois différentes colonnes (1g de FVZ, 2g de FVZ et 3g de FVZ) et pour la concentration initiale de 30mg/L.

Cette figure montre que les valeurs de débit au début de la percolation sont autour de 0,2 ml/min, 0,3ml/min et 0,4ml /min pour les colonnes contenant respectivement 1 g, 2g et 3g de FVZ.

L'évolution de ce débit est en accord avec les résultats de la variation de la porosité ouverte des blocs présentés par la **Figure 103**. Après un certain volume de solution percolée (0,6L, 0,9L et 1,5L) pour les colonnes contenant 1g de FVZ, 2g de FVZ et 3g de FVZ respectivement, les débits augmentent avec le temps. Cela est probablement dû à un effet de dissolution de la colonne de plâtre et la création de chemins préférentiels d'écoulement de la solution. Cependant, nous n'avons pas pu effectuer les dosages de calcium et de sulfates dans les solutions effluentes pour suivre l'évolution de leurs concentrations en fonction de la solution percolée.

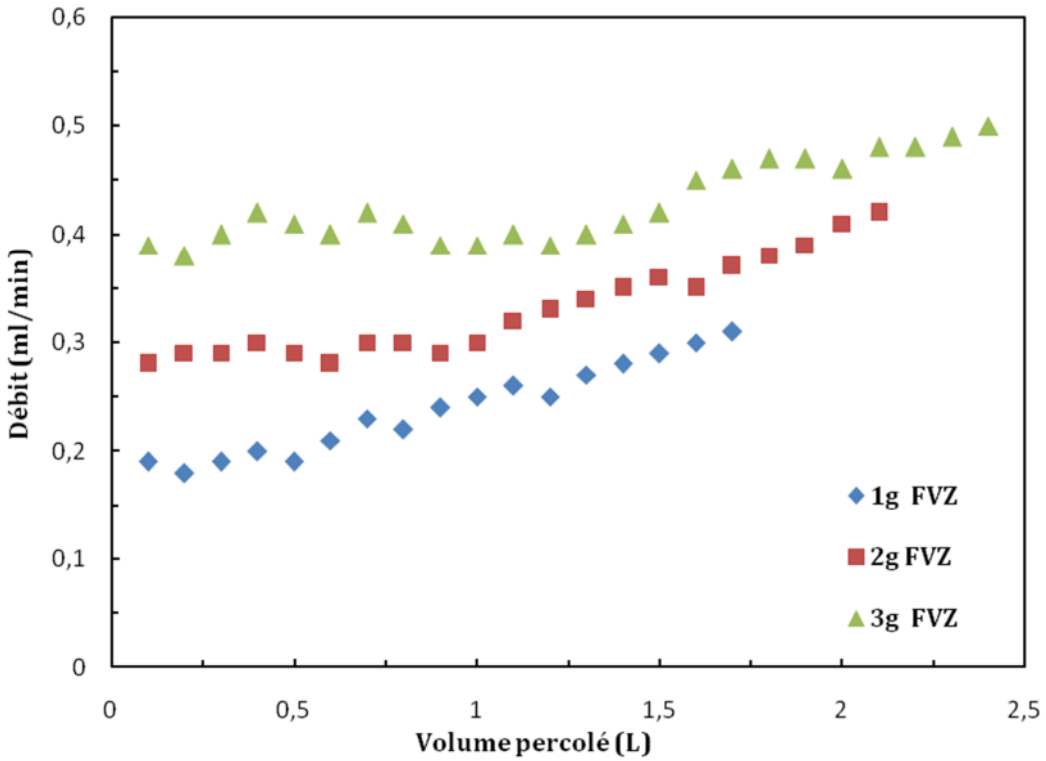

Figure 103: Variation du débit en fonction du volume de la solution percolée (Concentration initiale : 30mg/L)

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons élaboré et caractérisé des composites de plâtre poreux et dopés au fer à valence zéro. La création du plâtre poreux en utilisant de la poudre de coquille d'œufs et de l'acide phosphorique est une méthode très innovante. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ces produits à préparer des composites avec des porosités ouvertes allant de 54% à 72%. Cependant, la résistance à la rupture en compression des composites très poreux est faible.

L'ajout du fer à valence zéro à la préparation de composite poreux a entrainé une augmentation de la porosité ouverte et par conséquent une diminution de la résistance à la rupture en compression.

L'étude de la dégradation de la 4-nitroaniline sur les colonnes de plâtre poreuses et dopées au FVZ nous a permis, de déduire que la 4-phénylénediamine est le produit de la réduction de la 4-nitroaniline. La réaction de réduction de 4-nitroaniline en 4-phénylénediamine correspond au procédé de Bechamp.

Nous avons constaté que la réduction de la 4-NA est reliée directement à la quantité de fer à valence zéro contenue dans les colonnes de plâtre.

Par ailleurs, les volumes traités dans les conditions opératoires utilisées nous permettent de déduire que les colonnes de plâtre poreuses et dopées au FVZ sont efficaces pour la décontamination de solutions aqueuses contenant les composés nitro-organique et peuvent être ainsi envisagées comme barrière perméable réactive.

Cependant, il y'a lieu de signaler l'augmentation des débits de percolation après un certain temps. Cela est probablement dû à la dissolution du plâtre. Ce point devra être étudié de manière plus approfondie.

Conclusion générale et perspectives

Au cours de notre présent travail nous nous sommes intéressés à l'étude de la fixation du cuivre sur une hydroxyapatite naturelle, du plomb et du cérium sur des hydroxyapatites synthétiques ainsi que la dégradation de la 4-nitroaniline au travers des blocs de plâtre contenant du fer à valence zéro.

L'intérêt des hydroxyapatites provient de ses nombreuses associations possibles avec les métaux et métalloïdes. Sa stabilité chimique et thermique est aussi une propriété largement avantageuse pour une fiabilité à long terme. Ainsi, une connaissance détaillée des mécanismes régissant la stabilité physico-chimique de l'hydroxyapatite est essentielle pour prévoir son utilisation dans la dépollution des eaux. Dans cette optique, nous avons étudié la dissolution de l'hydroxyapatite synthétique dans l'eau. Les résultats ont montré qu'au début de la dissolution de l'HAP, le relarguage du calcium et du phosphate total est incongruente et que la monétite, un minéral hydrogénophosphaté, se forme rapidement. Cette modification rapide de l'état de surface de l'HAP peut contrôler la faible solubilité observée des minéraux phosphatés. Nos résultats pourraient aider à interpréter le rôle de la matrice d'HAP dans les stratégies de dépollution écologique dans lesquelles les métaux lourds peuvent facilement être neutralisés en tant que minéraux de phosphate de métal insoluble par la présence d'une quantité importante d'ions phosphate en solution.

Dans une première étape de notre travail, l'application ciblée est la stabilisation des métaux lourds contenus dans les déchets solides ou effluents liquides qui fait l'objet d'une attention accrue compte tenu des enjeux sanitaires importants. Ainsi, nous avons sélectionné deux méthodes de fixation : l'imprégnation à sec (IWI) et l'échange d'ions (EI). Le choix des deux méthodes s'est fait sur la base des données de la littérature, de leur simplicité de mise en œuvre et la possibilité de combinaison avec une propriété de l'hydroxyapatite ainsi que leur reproductibilité. Par ailleurs, l'utilisation de l'hydroxyapatite comme matériau de décontamination dépend de sa capacité de fixation et du mode de piégeage . Ainsi, il est primordial de définir le mécanisme de fixation.

L'étude cinétique et la caractérisation des hydroxyapatites dopées au plomb et au cérium ont permis de mettre en évidence les mécanismes de fixation. Dans le cas du plomb, les principaux mécanismes de fixation mis en jeu sont la dissolution de l'hydroxyapatite suivie de la réaction du phosphate avec le Pb dissous et la précipitation d'une hydroxyapatite riche en plomb (Pb-HAP) [$Pb_xCa_{5-X}(PO_4)_3OH$]. La formation de cette phase a été confirmée par les analyses de la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB). Le mécanisme de complexation en surface a été aussi identifié. Il constitue l'étape initiale de la sorption suivie d'un mécanisme d'échange ionique Ca/Pb dans le cas de faible

concentration. Dans le cas du cérium, l'analyse des résultats de la solution et du solide ont montré que l'hydroxyapatite et le cérium forment une solution solide et que l'échange ionique est le principal mécanisme de sorption.

L'étude du dopage de l'hydroxyapatite par le plomb et le cérium avec les deux méthodes, imprégnation à sec (IWI) et échange ionique (EI) a été réalisée. Les résultats obtenus ont montré que dans la méthode par imprégnation à sec (IWI), le plomb et le cérium se déposent à la surface de l'hydroxyapatite sous forme de nitrate de plomb et d'hydroxynitrate de cérium. La calcination de ces échantillons a conduit à la formation d'oxyde de plomb et d'oxyde de cérium.

Pour les échantillons synthétisés par échange ionique (EI) **:** Dans le cas du plomb, le taux d'élimination de la solution est très important et la caractérisation par DRX a montré la formation de deux phases, qui sont $PbHPO_4$ et Pb-HAP. L'analyse thermique (ATG-DSC) de ces échantillons a montré les phénomènes de déshydratation du $PbHPO_4$, décomposition du nitrate de plomb et décomposition de la phase $[Pb_xCa_{5-X}(PO_4)_3OH]$. La calcination de ces échantillons a conduit à la formation d'oxyde de plomb. Cependant les observations au MEB ont montré la présence de cristallites de différentes formes avec la mise en évidence d'un cristal prismatique caractéristique des solides $[Pb_xCa_{5-X}(PO_4)_3OH]$.

Dans le cas du cérium, l'analyse de la solution a montré des taux d'élimination de cérium relativement faibles avec l'augmentation de la quantité du cérium. La caractérisation DRX n'a montré aucune nouvelle phase, seule une diminution des intensités des pics a été observée. La calcination à 600 °C semble n'avoir aucun effet sur l'état et la structure des échantillons HAP-Ce-EI.

Le fer à valence zéro (FVZ) est également utilisé dans la remédiation des sols et des nappes polluées dans le cadre de traitement par barrières perméables réactives. Le deuxième volet du travail a consisté en l'utilisation du plâtre poreux dopé par le fer à valence zéro dans une barrière perméable réactive, dont le rôle est de dégrader les molécules organiques. Notre choix s'est porté sur du plâtre, car c'est un matériau peu couteux et abondant dans la nature. La création du plâtre poreux en utilisant de la poudre de coquille d'œufs et de l'acide phosphorique est une méthode très innovante. Les résultats obtenus ont montré l'efficacité de ces produits à préparer des composites avec des porosités ouvertes allant de 54% à 72%. Cependant, la résistance à la rupture en compression des composites très poreux est faible.

L'étude de la dégradation de la 4-nitroaniline sur les colonnes de plâtre poreuses et dopées au FVZ nous a permis de déduire que la 4-phénylénediamine est le produit de la réduction de la 4-nitroaniline. Par ailleurs, les volumes traités dans les conditions opératoires

utilisées nous permettent de déduire que les colonnes de plâtre poreuses et dopées au FVZ sont efficaces pour la décontamination de solutions aqueuses contenant les composés nitro-organique et peuvent ainsi être envisagées comme barrière perméable réactive. Cependant, il y'a lieu de signaler l'augmentation des débits de percolation après un certain temps. Cela est probablement dû à la dissolution du plâtre. Ce point nécessite d'être étudié de manière plus approfondie ultérieurement.

Parmi les perspectives envisagées pour ce travail est l'évaluation des comportements des différents matériaux testés (hydroxyapatites et blocs de plâtres poreux) vis-à-vis d'effluents industriels chargés de polluants organiques et inorganiques.

Références Bibliographiques

[ACE01] Acemioglu.B, Alma. M.H **(2001)**. Equilibrium studies on adsorption of Cu (II) from aqueous solution onto cellulose. Journal of Colloid Interface Science 243, 81–84.

[ADB12] Abdolmohammadi. S, Siyamak. S, Ibrahim. N.A, Yunus W.M.Z.W **(2012)**. Enhancement of mechanical and thermalproperties of polycaprolactone/chitosan blend by calcium carbonatenanoparticles. Journal of International Molecular Science 13, 4508–4522.

[ADC13] Adcock.C.T, Hausrath. E.M, Forster.P.M (**2013)**. Readily available phosphate from minerals in early aqueous environments on Mars. Journal of Nature Geoscinces vol. 6 doi:10.1038/NGEO1923.

[ADM99] Admassu.W, Breese.T (**1999)**. Feasibility of using natural fishbone apatite as a substitute for hydroxyapatite in remediating aqueous heavy metals. Journal of Hazardous Materials, , vol. B69, 187-196.

[AGR96] Agrawal. A, Tratnyek.P **(1996)**. Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero-Valent Iron Metal. Journal of Environmental science and technology 30, 153-160.

[ALB14] Albadarin.A.B, Mo.J, Glocheux. Y, Allen. S, Walker. G, Mangwandi. C **(2014)**. Preliminary investigation of mixed adsorbents for the removal of copper and methylene blue from aqueous solutions. Journal of Chemical Engineering Journal, 255, 525-534.

[ALB13] Albadarin. A.B, Mangwandi.C, Walker. G.M, Allen. S.J, Ahmad. M.N.M, Khraisheh. M **(2013)**. Influence of solution chemistry on Cr(VI) reduction and complexation onto date-pits/tea-waste biomaterials. Journal of Environmental Management, 114, 190-201.

[ALL91] Allison. J.D, Kevin. J, Gradac.N, & Brown.D.S **(1991)**. MINTEQA2/PRODEFA2: A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems: Version 3.0 User's Manual. National Technical Information Service.

[ALQ00] Al-qodah. Z, **(2000).** Adsorption of dyes using shale oil ash. Journal of Water Research 34(17) 4295-4303.

[AMA86] Amathieu. L (**1986)**. Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline du plâtre pris. Thèse de doctorat, université d'Aix-Marseille, 185p.

[AMO03] Amos.P.W., Younger. P.L., (**2003)**. Substrate characterization for a subsurface reactive barrier to treat colliery spoil leachate. Journal of Water Research 37(1), PERGAMON, 108–120.

[AMR94] Amrah-Bouali.S, Rey.C, Lebugle .A, Bernache.D (**1994)**. Surface modifications of hydroxyapatite ceramics in aqueous media. Biomaterials; 15: 269-272.

[AOK91] Aoki.H (**1991).** Science and medical applications of hydroxyapatite. Tokyo, Japan: JAAS, 245 pp.

[ARE79] Arends.J, Schuthof.J, Van-Der-Linden.W.H, Bennema. P, Van-Den-Berg. P.J, (**1979)**. Preparation of pure hydroxyapatite single crystals by hydrothermal recrystallyzation. Journal of Crystal Growth 46, 213–220.

[ARN03] Arnich. N, Lanhers. MC, Laurensot. F, Podor. R, Montiel. A, Burnel. D **(2003)**. In vitro and in vivo studies of lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. Journal of Environments Pollution 124:139–149.

[AUD97] Audubert. F, Carpena. J, Lacout. J. L and Tetard. F **(1997)**. "Elaboration of an iodine-bearing apatite Iodine diffusion into a $Pb_3(VO_4)_2$ matrix". Journal of Solid State Ionics, 95: 113-119.

[BAC77] Bachiorrini. A **(1977)**. Ist Chimica Generale ed Applicata Politecnici di Torino - Italie, 25-27 mai 1977, 182.

[BAN89] Banfield. J. F, Eggleton R. A (**1989)**. Apatite replacement and rare earth mobilization, fractionation, and fixation during weathering. Journal of Clays and Clay Minerals, Vol. 37, pp. 113–127.

[BAI07] Baillez. S, Nzihou. A, Bernache-Assolant. D, Champion. E, Sharrock. P (**2007**). "Removal of aqueous lead ions by hydroxyapatites: Equilibria and kinetic processes". Journal of Hazardous Materials, 139 (3): 443-446.

[BAI03] Bailliez. S **(2003)**. "Adsorption du plomb sur des hydroxyapatites et frittage thermique : processus cinétiques et transfert thermique". Thèse de doctorat, Université Lyon I.

[BAU83] Baumer. A, Caruba. R, Bizouard. H, Peckett. A **(1983)**. Chlorapatite de synthèse; substitution et inclusions de Mn, Ce, U et Th en traces, Can. Mineral.21 567–573.

[BEC54] Bechamp **(1854)**, "Bechamp reduction," Journal of American Chemistry Physicals., vol. 42, pp. 186.

[BEN09a] Bengtsson. Å, Shchukarev. A, Persson. P, Sjöberg. S (**2009a)**. A solubility and surface complexation study of a non-stoichiometric hydroxyapatite. Journal of Geochimica Cosmochima Acta; 73: 257-267.

[BEN09b] Bengtsson. Å, Shchukarev. A, Persson. P, Sjöber. S (**2009b)**. Phase transformations, ion-exchange, adsorption, and dissolution processes in aquatic fluorapatite systems. Langmuir; 25: 2355-2362.

[BEN09c] Bengtsson. Å, Sjöberg. S (**2009c)**. Surface complexation and protonpromoted dissolution in aqueous apatite systems. Pure Applied Chemistry **2009**; 81: 1569-1584.

[BEN01] Ben Ayed. F, Bouaziz. J, Khattech. I, Bouzouita. K (**2001)**. Produit de solubilité apparent de la fluorapatite frittée. Annales de Chimie Science des Matériaux 26, 75–86.

[BER10] Bertazzo. S, Zambuzzi. W.F, Campos, D.D.P, Ogeda. T.L., Ferreira.C.V., Bertran. C.A (**2010)**. Hydroxyapatite surface solubility and effect on cell adhesion. Journal of Colloids and Surfaces B 78, 177–184.

[BER07] Bertinetti. L, Tampieri. A, Landi. E, Ducati.C, Midgley. P.A, Coluccia. S, Martra, G (**2007)**. Surface, structure, hydration, and cationic sites of nanohydroxyapatite: UHR-TEM, IR, and microgravimetry studies. Journal of Physics and Chemistry 111, 4027– 4035.

[BER06] Bertazzo.S, Bertran.C.A (**2006)**. Morphological and Dimensional Characteristics of Bone Mineral Crystals. Journal of Key Engineering Materials 309, 3–6.

[BER03] Bernache-Assollant. D, Ababou. A, Champion. E, Heughebaert. M **(2003)**. Sintering of calcium phosphate hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ I. Calcination and particle growth. Journal of European Ceramic Society 23, 229–241.

[BER67] Berry. E. E **(1967)**. The structure and composition of some calcium-deficient apatites. Journal of Nuclear Chemistry 29, 317-327.

[BHA71] Bhatnagar. V.M **(1971)**. X-Ray and infrared studies of lead apatites. Canadian Journal of Chemistry 49, 662–663.

[BLO98] Blowes D.W, Ptacek C.J, Benner S.G, Mcra C.W.T (**1998)**. Treatment of dissolved metals using permeable reactive barriers. Groundwater Quality: Remediation and Protection (Proceedings of the GQ'98 Conference held at 4g3 Tubingen, Germany, September 1998). IAHS Publ. no. 250, Pp483-490

[BRE72] Brecevic. L.J, Furedi-Milhofer. H **(1972)**. Precipitation of calcium phosphates from electrolyte solutions II: the formation and transformation of precipitates. Journal of Calcified Tissue Research 10, 82–90.

[BOA02] Boatner. L. A **(2002)**. Synthesis, structure, and properties of monazite, petrulite and xenotime., Dans : Phosphates : Geochemical, Geobiological, and Materials Importance, Reviews in Minerallogy and Geochemistry, Vol. 48, Mineralogical Society of America, Washington D.C., pp. 87-121.

[BOR10] Borkiewicz. O, Rakovan. J, Cahill.C.L **(2010)**. Time-resolved in situ studies of apatite formation in aqueous solutions. Journal of American Mineralogist, 95, 1224–1236.

[BRO05] Bronstein. K (**2005)**. Permeable Reactive Barriers for inorganic and radionucleide contamination. National Network of Environmental Management Studies Fellow.

[BRO99] Brown. P.W, Martin.R.I (**1999)**. An analysis of hydroxyapatite surface layer formation. Journal of Physical Chemistry B; 103: 1671-1675.

[BRO92] Brown. P.W **(1992)**. «Phase Relationships in the Ternary System CaO-P_2O_5- H_2O at 25°C». Journal of the American Ceramic Society, 75 (1): 17-22.

[CAO04] Caoa. X, Lena.Q, Dean. R, Chip.S **(2004)**. Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock. Journal of Environmental Pollution 131, 435-444.

[CAR99] Carolis. S, Pascual. J.L, Pettersson. L.G.M, Baudin. M, Hermansson. K, Palmqvist A.E.C, Muhammed. M **(1999)**. Structure and electronic properties of Ca-doped CeO_2 and implications on catalytic activity: an experimental and theoretical study. Journal of Physical Chemistry B; 103: 7627–36.

[CHA12] Chaika. M.Y, Bulavina. E.V, Solyanikova. A.S, Kravchenko. T.A and Seredin. P.V **(2012)**. The mechanism of electroreduction of nitrate ions on a hybrid electrode nanodispersed copper-MK-40 membrane. Journal of Russian of Electrochemical.; 48:212–217.

[CHA07] Chaïrat. C, Oelkers. EH, Schott. J, Lartigue .J.E **(2007)**. Fluorapatite surface composition in aqueous solution deduced from potentiometric, electrokinetic, and solubility measurements, and spectroscopic observations. Journal of Geochimical Cosmochimica Acta; 71: 5888-5900.

[CHA06] Chaudhry. A.A , Haque. S, Kellici. S, Boldrin. P, Rehman. I, Khalid. F.A, Darr. J.A **(2006)**. Journal of Chemical Communications, 21: 2286-2288.

[CHA05] Chairat. C **(2005)**. " Etude expérimentale de la cinétique et des mécanismes d'altération de minéraux apatitiques ". Thèse de doctorat, Université Toulouse III.

[CHE97a] Chen. X, Wright. J, Conca. J, Peurrung. L **(1997a)**. Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite. Journal of Environment Science Technology 31:624–63.

[CHE97b] Chen. X, Wright. J, Conca. J, Perurrung. L **(1997b)**. Evaluation of heavy metal remediation using mineral apatite. Journal of Water Air Soil Pollution 98:57–78.

[CHR99] Christoffersen. J, Christoffersen. M.R, Johansen. T **(1999)**. Kinetics of growth and dissolution of fluorapatite. Journal of Crystal Growth 163, 295–303.

[CHR96] Christoffersen. J, Christoffersen. M.R, Johansen.T **(1996)**. Some new aspects of surface nucleation applied to the growth and dissolution of fluorapatite and hydroxyapatite. Journal Crystal Growth; 163: 304-310.

[CHI10] Chih-Ju .G. Jou, Shih-Chieh. Hsieh **(2010)**."Combining zero-valent iron nanoparticles with microwave energy to treat Chlorobenzene ". Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 41, 216–220.

[CHI92] Chitour. C.E, **(1992)**, Physico-chimie des surfaces, vol.2, éditions O.P.U, Alger.

[CHU12] Chun-Ya Chiu, Pei-Ju Chung Facet **(2012)**."Dependent Catalytic Activity of Gold Nanocubes, Octahedra, and Rhombic Dodecahedr a toward 4-Nitroaniline Reduction". Journal of Physical Chemistry C, 116, 23757−23763.

[CHU00] Chu. K.H, Hashim. M.A **(2000)**. Adsorption of copper (II) and EDTA-chelated copper(II) onto granular activated carbons. Journal of Chemical Technology. Biotechnology. 75, 1054–1060.

[CIO15] Ciobanu.G, Bargan.A.M, Luca.C **(2015)**. New cerium (IV)-substituted hydroxyapatite nanoparticles: Preparation and characterization. Journal of Ceramic International ; 41:12192–201.

[CLA04] Clavier. N **(2004)**. Elaboration de phosphate-diphosphate de thorium et d'uranium (β-PDTU) et de matériaux composites-PDTU/Monazite à partir de précurseurs cristallisés-Etude du frittage et de la durabilité chimique, thèse de Doctorat, Paris XI (France).

[COR08] Corami.A, D'Acapito.F, Mignardi.S, Ferrini.V **(2008)**.Removal of Cu from aqueous solutions by synthetic hydroxyapatite : EXAFS investigation. Journal of Materials Science Enginering B 146 (2) 209-2013.

[COR07] Corami. A, Mignardi. S, Ferrini. V **(2007)**. "Copper and zinc decontamination from single- and binary- metal solutions using hydroxyapatite. Journal of Hazardous Materials, 146 (1-2): 164-170.

[COU07] Courcelles. B **(2007)**. Etude du comportement physico-chimique des filtres de barrières perméables réactives : modélisation et expérimentation à l'échelle pilote. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris.

[COQ92] Coquard. P **(1992)**. Résistance mécanique des plâtres secs et humides. Thèse présentée à la Faculté des sciences et techniques de St - Jérôme, Université d'Aix – Marseille III.

[DAC00] Da Cunha .MCPM, De Souza. JPI, Nart.FC **(2000)**. Reaction pathways for reduction of nitrate ions on platinum, rhodium, and platinum-rhodium alloy electrodes. Langmuir.; 16:771–777.

[DEA02] Dean-Mo.L, Troczynski.T, Wenjea. J **(2002).** Aging effect on the phase evolution of water-based sol-gel hydroxyapatite. Journal of Biomaterials 23: 1227–1236.

[DEL17] DellaMea. G.B, Matte. L.P, Thill. A.S, Lobato. F.O, Benvenutti. E.V, Arenas.L.T, Bernardi. F **(2017)**. Tuning the oxygen vacancy population of cerium oxide (CeO_2−x,0<x<0.5) nanoparticles. Journal of Applied Surface Science, 422 , 1102-1112.

[DO03] Doˇgan. M, Alkan. M **(2003)**. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. Journal of Chemosphere, 50, pp. 517-528.

[DON14] Dongjie.W, Kaiqiang.W, Lianyi.S, Miao.S, Rui.M, Xiaoting.L, Nengbing.L, Yuanlong.R, Jie. S **(2014)**. Facile fabrication of $Pb(NO_3)_2$/C as advanced anode material and its lithium storage mechanism. Journal of Electrochimica Acta 120, 110–121.

[DOR12] Dorozhkin. S.V **(2012)**. Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature. World J Methodol February 26; 2(1): 1-17.

[DOR02a] Dobrydnev.S.V, Bogach .V.V, Beskov V.S **(2002a)**. Thermodynamic grounds of sulfuric acid dissolution of fluorapatite. Journal of Russian Inorganic Chemistry; 47: 1063-1066.

[DOR02b] Dobrydnev.S.V, Bogach.V.V, Beskov V.S (**2002b)**. Thermodynamics of fluoroapatite dissolution in phosphoric acid. Journal of Russian Inorganic Chemistry; 47: 1214-1216.

[DOR02c] Dobrydnev.S.V, Bogach.V.V, Beskov V.S **(2002c)**. Thermodynamics of fluoroapatite dissolution in nitric acid. Journal of Russian Inorganic Chemistry ; 47: 1217-1220.

[DOR99] Dorozhkin. S.V (**1999)**. Inorganic chemistry of the dissolution phenomenon: the dissolution mechanism of calcium apatites at the atomic (ionic) level. Comments on Inorganic Chemistry 20, 285–299.

[DOR97] Dorozhkin. S.V **(1997)**. Surface reactions of apatite dissolution. Journal of Colloid and Interface Science 191, 489– 497.

[DRO13] Drouet. C **(2013)**. Apatite Formation: Why It May Not Work as Planned, and How to Conclusively Identify Apatite Compounds. Journal of BioMedical Research International 2013, 1–12.

[EAN66] Eanes. E.D, Gillessen.I.H, Posner. A.H **(1966)**. Mechanism of conversion of non-crystalline calcium phosphate to crystalline hydroxylapatite. Journal of In Crystal Growth, ed. H.S. Peiser, 373–376.

[EIC04] Eichert. D, Sfihi. H, Combes. C, Rey. C **(2004)**. Specific characteristics of wet nanocrystalline apatites. Consequences on biomaterials and bone tissue. Journal of Key Engineering Materials 254–256, 927–930.

[ELL94] Elliott. J. C **(1994)**. "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates". Amsterdam-London-New York-Tokyo, Elsevier, 389.

[ELR06] El-Rahman. K. M, Abd El-Kamash. A. M , El-Sourougy. M. R **(2006)**. Thermodynamic modeling for the removal of Cs^{+}, Sr^{2+}, $Ca^{2+}$and Mg^{2+}ions from aqueous waste solutions using zeolite A; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. Volume 268, Issue 2.

[ENG06] Engin. B, Demirtas. H, Eken. M **(2006)**. Temperature effects on egg shells investigated by XRD, IR and ESR techniques. Journal of Radiation Physical Chemistry. 75 268–277.

[ERD04] Erdem. E, Karapinar. N, Donat. R **(2004)**. The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid Interface Science 280 309–314.

[ESN07] Esnault-filet. A et Soyez. B **(2007)**. Barrières perméables réactives-Gestion durable des écoulements pollués. Techniques de l'Ingénieur.

[FAN09] Fan. Q, Shao. D, Lu. Y, Wu. W, Wang. X **(2009)**. Effect of pH, ionic strength, temperature and humic substances on the sorption of Ni(II) to Na–attapulgite. Journal of Chemical Engineering, 150, 188-195.

[FAR07] Fathi. M.H, Hanifi. A **(2007)**. Evaluation and Characterization of Nanostructure Hydroxyapatite Powder Prepared by Simple Sol–Gel Method. Journal of Materials Letters, 61(18): 3978-3983.

[FED99] Fedoroff; M. et al. **(1999)**. "Sorption kinetics and diffusion of cadmium in calcium hydroxyapatites". Journal of Solid State Science, 1 (1): 71-83.

[FEN11] Feng.MH, Ngwenya. BT, Wang. L, Li.W, Olive.V, Ellam. RM **(2011)**. Bacterial dissolution of fluorapatite as a possible source of elevated dissolved phosphate in the environment. Journal of Geochimical and Cosmochimical Acta; 75: 5785-5796.

[FEN05] Feng. Z, Liao. Y, Ye. M **(2005)**. Synthesis and structure of cerium-substituted hydroxyapatite. Journal of Materials Science Materials Medical 16, 417–421.

[FER14] Fernane. F, Boudia. S, Aiouache. F **(2014)**. Removal Cu (II) and Ni(II) by natural and synthetic hydroxyapatites : a comparative study. Journal of Desalination and water treatment, 52 2856 –2862.

[FER08] Fernane. F, Mecherri. M.O, Sharrock. P, Hadioui. M, Lounici. H, Fedoroff.M **(2008)**. Sorption of cadmium and copper ions on natural and synthetic hydroxylapatite particles. Journal of Materials Characterization, 59 554-559.

[FIL02] Filippelli. G. M **(2002)**. The global phosphorous cycle. in Kohn, M. J., J. Rakovan, and J. M. Hughes. Phosphates: Geochemical, Geobiological, and Materials Importance Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy 48, 391–425.

[FOW74] Fowler. B.O **(1974)**. "Infrared studies of apatites.I. Vibrational assignements for calcium, strontium, and barium hydroxyapatites utilizing isotopic substitution". Journal of inorganic Chemistry, 13(1):194-207.

[FRA71] Francis. M.D, Web.N.C **(1971)**. Hydroxylapatite formation from hydrated calcium monohydrogen phosphate precursor. Journal of Calcified Tissue Research 6, 335–342.

[FUL02] Fulmer. M.T., Ison. I.C., Hankermayer. C.R., Constantz. B.R., Ross.J., **(2002)**.Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites. Biomaterials 23, 751–755.

[GAI97] Gaines. R.V, Skinner; H.C, Foord. E.E, Mason. B, Rosenzweig. A, Dana's.**(1997).** New Mineralogy, John Wiley & Sons Inc., New York.

[GAO12] Gao. Y, Xu. C **(2012)**. Synthesis of dimethyl carbonate over waste eggshell catalyst Catal. Today 190, 107–111.

[GAR70] Gardet. J.J, Guilhot. B et Soustelle. M (**1970**). "Etudes des formes hydratées du sulfate de calcium". Bulletin de la société chimique de France, n° : 10, pp. 3377-3382.

[GAV99] Gavaskar. A.R **(1999)**. Design and construction techniques for permeable reactive barriers. Journal of Hazardous Materials; 68 : 41–71.

[GET08] Get'man. E.I, Sful'gina. T.A, Lobada. S.N, Carrison. L **(2008)**. Isomorphic substitution of neodymium and gadolinium for calcium in synthetic hydroxovanadate. Russian Journal Inorganic Chemical 53 (8) 1342.

[GIB01] Gibson. I. R, Bonfield. W **(2001)**. "Novel synthesis and characterization of an AB-type carbonate-substituted hydroxyapatite". Journal of Biomedical Materials Research, 59 (4), 697-708.

[GIB99] Gibson. I. R, Best. S.M, Bonfield. W **(1999)**. Chemical characterization of silicon- substituted hydroxyapatite. Journal of Biomedical Materials Research, 44: 422-428.

[GIL94] Gillham. R. W, O'Hannesin. S. F **(1994)**. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero- Valent Iron. Journal of Ground Water, 32, 958- 967.

[GUN08a] Gunduz. O, Erkan. E.M, Daglilar.S, Salman.S, Agathopoulos.S, Oktar.F.N **(2008)**. Composites of bovine hydroxyapatite (BHA) and ZnO. Journal of Materials Science. 43-8, 2536–2540.

[GUN08b] Gunduz.O, Salman.S, Kayali.E.S, Goller. G, Goker. I, Agathopoulos.S, Ozyegin, L.S, Oktar. F.N **(2008)**. Improvement of microstructure of bovine hydroxyapatite (BHA) with machineable fluorapatite glass (MFG). Journal of Key Engineering Materials 361-363, 495–498.

[GUI03] Guidry.M.W, Mackenzie.F.T **(2003)**. Experimental study of igneous and sedimentary apatite dissolution: control of pH, distance from equilibrium, and temperature on dissolution rates. Journal of Geochimical Cosmochimica Acta; 67: 2949-2963.

[HAL66] Hall. K.R, Eagleton. L.C., Acrivos. A, Vermeulen.T**(1966)**. Pore and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. Industrial Engineering Chemistry Fundamentals, 5, 212-223.

[HAM08] Hameed. B.H, El-Khaiary. M.I**(2008)**. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling, Journal of Hazardous Materials, 159 574-579.

[HAN55] HANDBOOK of Chemistry and Physics, 37e edition, **1955-1956**, p. 495

[HAR07] Harouiya. N, Chaïrat. C, Köhler. S.J, Gout. R, Oelkers. E.H **(2007)**. The dissolution kinetics and apparent solubility of natural apatite in closed reactors at temperatures from 5 to 50 °C and pH from 1 to 6. Journal of Chemical Geology 244, 554–568.

[HEN07] Henderson. A.D, Demond. A.H **(2007)**. Long-Term Performance of Zero-Valent Iron Permeable Reactive Barriers: A Critical Review. Environmental Engineering Science; 24.

[HO98] Ho.Y.S, McKay. G **(1998)**. "A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents". Process safety and environmental protection: transactions of the Institution of Chemical Engineers, part B, 76 (4): 332-340.

[HSU98] Hsu.Y.S, Chang.E, Liu.H.S **(1998)**. Hydrothermally-grown monetite ($CaHPO_4$) on hydroxyapatite. Journal of Ceramics International 24, 249–254.

[HSU94] Hsu. J, Fox. J.L, Powell.G.L, Otsuka. M, Higuchi.W.I, Yu.D, Wong.J, LeGeros, R.Z **(1994)**. Quantitative Relation ship between Carbonated Apatite Metastable Equilibrium Solubility and Dissolution Kinetics. Journal Colloid Interface Science 168, 356–372.

[HUR10] Hurst C **(2010)**. China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn? Institute for the Analysis of Global Security (IAGS).

[IRT11] ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council) **(2011)**. Permeable Reactive Barrier : Technology Update. PRB-5. Washington.

[IUP97] IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A.Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997.**

[JEA95] Jeanjean. J, Rouchaud. J. C, Tran. L and Fedoroff. M **(1995)**. "Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite". Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 201: 529-539.

[JAG06] Jäger. C, Welzel.T, Meyer-Zaika.W, Epple.M **(2006)**. A solid-state NMR investigation of the structure of nanocrystalline hydroxyapatite. Magn. Reson. Journal of Chemistry 44, 573–580.

[JAG97] Jagannathan. R, Kutty. T. R. N **(1997)**. "Anomalous fluorescence feature of Eu^{2+} in apatite-pyromorphite type matrices". Journal of Luminescence, 71 (2): 115-121.

[JAR81] Jarcho. M **(1981)**. "Calcium phosphate ceramics as hard tissue prosthetics". Clinical Orthopaedics and Related Research, 157: 259-278.

[JON26] De Jong.W.F **(1926)**. La Substance Minérale Dans les Os. Rec. Trav. Chim. Pays-Bas N°45: 445-448.

[KAR09] Karapinar. N, Donat. R, **(2009)**. Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite. Journal of Desalination 249, 123–129.

[KAR06] Kareiva. A **(2006)**. Calcium Hydroxyapatite, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.Ceramics Prepared by Aqueous Sol–Gel Processing. Materials Research Bulletin, 41(9): 1754-1762.

[KAY64] Kay. I, Young. R.A et Posner. A.S **(1964)**. Crystal Structure of Hydroxyapatite," Nature, Vol. 204, No. 4963, 1964, pp. 1050-1052.

[KAU79] Kaufman. H.W, Kleinberg. I **(1979)**. Studies on the incongruent solubility of hydroxyapatite. Journal of Calcified Tissue International; 27: 143-151.

[KEL10] Keleş.E, Özer. A. K. & Yörük. S **(2010)**. Removal of Pb^{2+} from aqueous solutions by rock phosphate (lowgrade). Journal of Desalination, Vol. 253, 124–128.

[KHA13a] Khalipova. O. S and Kuznetsova. S. A **(2013)**. Synthesis and Properties of CeO_2–SnO_2 Films. Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 58, No. 8: 892–897.

[KHA13b] Khalil.A.A , Tawfik. A, Hegazy. A. A, El-Shahat. M. F **(2013)**. Effect of different forms of silica on the physical and mechanical properties of gypsum plaster. Journal of Composites Materiales de Construction Vol. 63, 312, 529-53.

[KIZ10] Kizilkaya. B, Tekinay. A.A, Dilgin. Y **(2010**). Adsorption and removal of Cu (II) ions from aqueous solution using pretreated fish bones, Desalination, 264, 37-47.

[KLE08] Klein. C, Dutrow. B **(2008)**. Manuel of Mineral Science, John Wiley & Sons Inc., New York.

[KNO03] Knox. A , Kaplan. D, Adriano. D, Hinton. T, Wilson. M **(2003)**. Apatite and phillipsite as sequestering agents for metals and radionuclides. Journal of Environmental Quality 32: 515–525.

[KOH05] Köhler.S. J, Harouiya.N, Chaïrat.C., Oelkers.E.H **(2005)**. Experimental studies of REE fractionation during water-mineral interactions: REE release rates during apatite dissolution from pH 2.8 to 9.2, Chemical Geology. Chem. Geol. 222, 168-182.

[KOM04a] Komnitsas. K, Bartzas. G **(2004)**. Performance evaluation of low cost permeable reactive barriers for the treatment of highly acidic leachates. (Evaluation of low-cost materials for the decontamination of acidic leachates using permeable reactive barrier), Proceeding of the International Conference on sustainable Post Mining Land Management, 161-170.

[KOM04b] Komnitsas.K, Bartzas.G, Paspaliaris.I **(2004)**. Efficiency of limestone and red mud barriers: laboratory column studies. Minerals Engineering 17, ELSEVIER; 183–194.

[KOT05] Kothapalli. C. R, Wei. M, Legeros. R.Z, Shaw. M.T **(2005)**. Influence of temperature and aging time on HA synthesized by the hydrothermal method. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 16: 441-446.

[KRI05] Kribi. S **(2005)**. "Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage". Thèse de doctorat, Université Lyon I.

[KUK72] Kukura. M, Bell.L. C, Posner. A. M and Quirk. J. P **(1972)**. Radioisotope Determination of the Surface Concentrations of Calcium and Phosphorus on Hydroxyapatite in Aqueous Solution. The Journal of Physical Chemistry 76(6), 900-904.

[LAC89] Lacout. J.L **(1989)**. Calcium Phosphates bioceramics, Eur Conférence on Biomaterials, Ed. D. Muster, Elsevier.

[LAC83] Lacout J.L **(1983)**. Contribution à l'étude de l'extraction par vapométallurgie du manganèse et du vanadium des apatites, Thèse de Doctorat, INP Toulouse (France).

[LAF04] Lafon. J.P **(2004)**. "Synthèse, stabilité thermique et frittage d'hydroxyapatites carbonatées". Thèse de doctorat, Université de Limoges.

[LAP96] Laperche. V, Traina.S.J, Gaddam.P, Logan.T.J **(1996)**. Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: reactions with synthetic apatite. Journal of Environnemental Science and Technology, vol. 30, p 3321-3326.

[LEC87] LE CHATELIER **(1887)**. Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. Paris : Dunod.

[LEE12] Lee. S.S, Zhu. H, Contreras. E.Q, Prakash. A, Puppala. H.L, Colvin.V.L **(2012)**. High temperature decomposition of cerium precursors to form ceria nanocrystal libraries for biological applications. Journal of Chemical Materials, 24, 424-432.

[LEG85] LeGeros. R.Z **(1985)**. Preparation of Octacalcium Phosphate (OCP): A Direct Fast Method. Journal of Calcified Tissue International 37, 194–197.

[LEG80] Legeros. R. Z, Taheri. M. H, Quirolgico. G. B and Legeros. J. P **(1980)**. Formation and stability of apatites: effect of some cationic substitutions in International Congress on Phosphorous Compounds, Boston, 89-103.

[LIU97] Liu.H.S, Chin.T.S, Lai.L.S, Chiu. S.Y, Chung. K.H, Chang. C.S and Lui. M.T **(1997)**. Hydroxyapatite synthesized by a simplified hydrothermal method. Journal of Ceramic International, 23: 19-25.

[LID06] Lide.D.R **(2006)**. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th ed., Taylor and Francis, Boca Raton. Section 8-43, 1241.

[LOW98] Lower. S. K, Maurice. P. A, Traina, S. J and Carlson. E. H **(1998)**. "Aqueous Pb sorption by hydroxylapatite: Applications of atomic force microscopy to dissolution, nucleation, and growth studies". Journal of American Mineralogist, 83: 147-158.

[MA96] Ma. L. Q **(1996)**. Factors influencing the effectiveness and stability of aqueous lead immobilization by hydroxyapatite J. Environ. Qual., 25, 1420-1429.

[MA95] Ma.Q.Y, Logan.T.J, Traina.S.J **(1995)**. Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks. Environ. Sci. Technol.,vol. 29, p1118-1126.

[MA94a] Ma.Q.Y, Logan.T.J, Traina.S.J, Ryan. J **(1994a)**. Effects of NO_3^-, Cl^-, F^-, SO_4^{2-} and CO_3^{2-} on Pb^{2+} immobilization by hydroxyapatite. Environ Sci Technol 28:408–418.

[MA94b] Ma.Q.Y, Logan.T.J, Traina.S.J, Ryan. J **(1994b)**. Effects of aqueous Al, Cd, Cu, Fe (II), Ni and Zn on Pb immobilization by hydroxyapatite. Journal of Environnemental Science and Technology 28:1219–1228.

[MA93] Ma.Q.Y, Logan.T.J, Traina.S.J, Ryan. J **(1993)**. In situ lead immobilization by apatite. Journal of Environnemental Science and Technology Environ, vol. 27, 1803-1810.

[MAF92] Mafe.S, Manzanares. J.A, Reiss. H, Thomann.J.M, Gramain. P **(1992)**. Model for the Dissolution of Calcium Hydroxyapatite Powder. The Journal of Physical Chemistry 96, 861–866.

[MAH82] Mahapatra. P. P, Mishra. H and Chickerur. N. S **(1982)**. "Solubility and thermodynamic data of cadmium hydroxyapatite in aqueous media". Journal of Thermochimica Acta, 54: 1-8.

[MAN11] Manzani. D, Gomes Fernandes. R, Messaddeq. Y, Sidney. J.L, Ribeiro. F **(2011)**. Thermal, structural and optical properties of new tungsten lead- pyrophosphate glasses. Journal of Optical Materials 33, 1862–1866.

[MAN01] Mantha. R, Taylor. K. E, Biswas. N, and Bewtra. J. K **(2001)**. "A Continuous system for Fe0 reduction of nitrobenzene in synthetic wastewater," Journal of Environnemental Science and Technology, vol. 35, no. 15, pp. 3231-3236.

[MAN00] Manecki.M, Maurice.P, Traina.SJ **(2000)**. Uptake of aqueous Pb by Cl^-, F^- and OH^- apatite: mineralogical evidence for nucleation mechanisms. American Mineral Journal 85:932–942.

[MAV02] Mavropoulos.E, Rossi.A.M., Costa.A.M., et al **(2002)**. Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. Journal of Environnemental Science and Technology .,vol. 36, p 1625-1629.

[MAV04] Mavropoulos. E, Rocha.N, Morieira. J, Rossi. A, Soares. G **(2004)**. Characterization of phase evolution during lead immobilization by synthetic hydroxyapatite. Journal of Materials Characterization 53:71–78.

[MCD77] McDowell.H, Gregory.T.M, Brown. W.E **(1977)**. Solubility of $Ca_5(PO_4)_3OH$ in the System $Ca(OH)_2$-H_3PO_4-H_2O at 5, 15, 25, and 37 °C. Journal of Research of the National Bureau of Standards.Physics and Chemistry 81 (2–3), 273–281.

[MEH30] Mehmel. Z, Kristallogr **(1930)**. Journal of The structure of apatites 75A, 323-331.

[MEI01] Meille Sylvain **(2001)**. Etude du comportement mécanique du plâtre pris en relation avec sa microstruture. PhD thesis, École doctorale de Matériaux de Lyon.

[MEL92] Melikhov.I.V, Dorozhkin.S.V, Nikolaev.A.L, Voronina.N.Y **(1992)**. Transition from congruent to incongruent dissolution. Russian Journal Physical Chemistry; 66: 1108-1111.

[MEN73] Mengeot.M, Harvill.M.L, Gilliam.O.R **(1973)**. Hydrothermal Growth of Calcium Hydroxyapatite Single Crystals. Journal of Crystal Growth, 199–203.

[MER98] Merry. J. C et al. **(1998)**. "Synthesis and characterization of carbonate hydroxyapatite". Journal of materials science: Materials in medicine, 9 (12): 779-783.

[MIK76] Mika. H, Bell. L.C, Kruger.B.J **(1976)**. The role of surface reactions in the dissolution of stoichiometric hydroxyapatite. Archives of Oral Biology 21, 697–701.

[MIR08] Miretzky.P, Fernandez-Cirelli.A **(2008)**. Phosphates for Pb immobilization in soils: a review. Journal of Environment Chemical Letter 6:121–133.

[MOB10] Mobasherpour. I. et al., **(2010)**. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nano- crystalline calcium hydroxyapatite. Journal of Saudi Chemical Society.

[MOC04] Mochalesa.C, El Briak-Ben Abdeslamb. H, Ginebraa. M. P, Terolb Josep. A, Planella. A, Boudevilleb. P **(2004)**. Biomaterials, 25: 1151–1158.

[MON02] Monteil-Rivera. F, Fedoroff. M **(2002)**. Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solutions, Encyclopedia of Surface & Colloid Science,1-26.

[MON81] Bonel.G, Heughebaert.J. C, Trombe. J. C, Rey. C **(1981)**. New concepts in the composition, crystallization and growth of the mineral component of calcified tissues Journal of Crystal Growth, 53: 74-99.

[MOR89] Morden. G.W, Racz. G.J **(1989)**. Effect of pH, calcium concentration and temperature on the hydrolysis of dicalcium phosphate dihydrate. Canadian Journal of Soil 69, 689–693.

[MOU06] Mouflih.M, Aklil.A & Jahroud.N, Gourai.M & Sebti.S **(2006)**. Removal of lead from aqueous solutions by natural phosphate, Hydrometallurgy, Vol. 81, 219–225.

[MU04] Mu. Y, Yu. H, Zheng. J, zhang. S, and Sheng. G. **(2004).** "Reduction degradation of nitrobenzene in aqueous solution by zero-valent iron," Journal of Chemosphere, vol. 54, pp. 789-794.

[MUR62] Murphy. J, Riley. J.P **(1962)**. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. Journal of AnalyticaChimica Acta27, 31–36.

[NAF02] Naftz. D. L **(2002)**. Handbook of Groundwater remediation using permeable reactive Barriers. In: Morrison S J, Davis J A, Christopher C, editors. Elsevier Science, USA: 539 pp.

[NEU75] Neuman.W.F, Bareham.B.J **(1975)**. Evidence for the presence of secondary calcium phosphate in bone and its stabilization by acid production. Journal of Calcified Tissue Research 18, 161–172.

[NOR96] Nordström. E.G, Hara.T, Herø. H **(1996)**. Solubility of hydroxyapatite/ mica composites. Journal of Biomedical Materials and Engineering 6: 73-78.

[NOU93] Nounah. A. and Lacout. J. L **(1993)**. "Thermal Behavior of Cadmium- containing Apatites". Journal of Solid State Chemistry, **107**: 444-451.

[NOU92] Nounah. A **(1992)**. "Les Apatites Calcocadmiées : Introduction, Localisation et Extraction du Cadmium". Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse.

[NRI84] N'Riagu J. O, Moore P. B **(1984)**. Journal of Phosphate minerals, Springer Verlag, Heidelberg.

[NZI99] Nzihou. A, Sharrock. P **(1999)**. Hydroxylapatite sol-gel process for chloride extraction and heavy metal stabilization. Application to fly ash. Second European Congress of Chemical Engineering, Montpellier, p 223-230.

[NRI76] Nriagu. J. O **(1976)**. "Phosphate-clay mineral relations in soils and sediments". Canadian Journal of Earth Sciences, 13: 717-73

[NRI73] Nriagru. J. O **(1973)**. "Lead orthophosphates, II. Stability of chloropyromorphite at 25.C". Journal Geochimica and cosmochimica Acta, 37: 367-377.

[NRI72] Nriagru. J. O **(1972**). "Lead orthophosphates, I. Solubility and hydrolysis of secondary lead orthophosphate". Journal of Inorganic Chemistry, 11: 2499-2503.

[OKA92] Okazaki. M, Takahashi. J et Kimura. H **(1992)**. Crystallographic properties of heterogeneous magnesium-containing hydroxyapatites. Journal of Inorganic chemicals and reaction, N°11, p 59-69.

[OTH04] Othmer. K **(2004)**. "Amine by Reduction," Enyclopindia, vol. 2, pp. 476-490.

[PAN09] Pan.H.B, Darvell.B.W **(2009)**. Calcium phosphate solubility: the need for re-evaluation. Journal of Crystal Growth Des; 9: 639-645.

[PAN91a] Panda A. and Sahu. B **(1991a)**. "Preparation and lattice constant measurement of (Ca + Cd + Pb) hydroxylapatites". Journal of Materials Science Letters, 10: 638-639.

[PAN91b] Panda. A, Sahu. B, Patel; P. N and Mishra. B **(1991b)**. "Calcium-lead-copper and calcium-lead-cadmium hydroxylapatite solid solutions: preparation, infrared and lattice constant measurements". Journal of Transition Metal Chemistry, 16: 476-477.

[PAR13] Parkhurst. D.L, Appelo.C.A.J **(2013)**. Description of input and examples for PHREEQC version 3. A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, one-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Techniques and Methods, Book 6, Chap. A43.497pp.

[PEA95] Pearce. E.I.F, Guha-Chowdhury.N, Iwami.Y, Cutress.T.W **(1995)**. Stoichiometry of Fluoride Release from Fluorhydroxyapatite during Acid Dissolution. Journal of Caries Research 29, 130–136.

[PEL04] Peld. M, Tonsuaadu. K, Bender. V **(2004)**. "Sorption and Desorption of $Cd^{2+}$and Zn^{2+} Ions in Apatite-Aqueous Systems". Journal of Solid State Chemistry, 179 (5): 1581-1887.

[PER08] Peroglio. M **(2008)**. « Composites organiques-inorganiques poreux pour la substitution osseuse ». Thèse de doctorat, Laboratoire MATEIS, INSA Lyon.

[PER99] Perrone. J (**1999)**. Etude des propriétés de rétention vis à vis de Ni(II), Am(III) et Th(IV). Thèse de doctorat (INPO-T-99.04), Université Paris XI Orsay (France).

[PER96] Periasamy. K, Namasivayam. C **(1996)**. Removal of copper (II) by adsorption onto peanut hull carbon from water and copper plating industry wastewater. Journal of Chemosphere 32 (4), 769–789.

[PER94] Peronnet. F **(1994)**. Caractérisation du comportement mécanique des plâtres. Lyon : INSA.52p. Rapport de stage Génie Physique des Matériaux.

[PET67] Petrov. I, Soptrajanov. B, Fuson. N, Lawson. J. R **(1967)**. Infra-red investigation of dicalcium phosphates. Journal of Spectrochimica Acta 23A, 2637–2646.

[POW98] Powell. R.M **(1998)**. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation – USEPA, EPA 600-R-98-125.

[RAM08] Ramaroson. J **(2008)**. "Calcination des Sédiments de Dragage Contaminés. Etudes des Propriétés Physico-chimiques". Thèse de doctorat, Université Lyon I.

[RAN02] Rangaraj. S, Moon. S.H **(2002)**. Kinetics of adsorption of Co (II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. Journal of Water Research, vol. 36, p 1783-1793.

[REY14] Rey. C, Combes. C, Drouet. C, Cazalbou.S, Grossin.D, Brouillet.F, Sarda.S **(2014)**. Surface properties of biomimetic nanocrystalline apatites; applications in biomaterials. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 60, 63–73.

[RIB98] Ribet.I **(1998)**. Utilisation d'apatite pour la réalisation de barrières actives dans les stockages de déchets radioactifs. Sorption du sélénium sur l'apatite. Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris (France).

[RIB73] Riboud. P. V **(1973)**. "Composition et stabilité des phases à structure d'apatite dans le systéme CaO-P_2O_5-Oxyde de fer-H_2O à haute température". Annales Chimiques Françaises, 8: 381-390.

[RIV11] Rivera. J.A, Fetter. G and Bosch. P **(2011)**. Hydroxyapatite synthesis using microwave irradiation during the crystallization step. Revista Matéria, 15: 506.

[ROE05] Roehl.K.E, Meggyes.T, Simon.F.G., Stewart.D.I **(2005)**. Long-term Performance of Permeable Reactive Barriers. Elsevier Publishers.

[RYT03] Rytwo .G and Ruiz-Hitzky. E **(2003)**. Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite.Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **71**, p. 751.

[SAM05] Sampaio.B.V, Goller.G, Oktar.F.N, Valerio.P, Goes.A.M, Leite. M.F **(2005)**. Biocompatibility evaluation of three different titanium-hydroxyapatite composites. Journal of Key Engineering Material. 284-286, 639–642.

[SAN13]Sánchez-Enríquez. J, Reyes-Gasga. J **(2013)**. Obtaining $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}H_2O$, monocalcium phosphate monohydrate, via monetite from brushite by using sonication. Journal of Ultrasonics Sonochemistry, 20, 948–954.

[SAT97] Sattler.H **(1997)**. The importance of porosity for the properties of hardened gypsum plaster products. ZKG International. 1: p. 54-62.

[SIN12] Singh.V, Mehta.N **(2012)**. Synthesis of Nano Crystalline Hydroxyapatite from Egg Shells by Combustion Method. Journal of the Chemical Society Volume 1, Issue 3, 94 p.

[SCH18] Scherrer. P. Göttinger Nachrichten **(1918)**. Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays. Math. Journal of Physique 2, 98–100.

[SEB13] Sebei. H **(2013)**. Etude des interactions de polluants minéraux et organiques avec des matrices Phosphocalciques. Thèse de doctorat, Université Toulouse I.

[SER00] Serret. A, Cabanas. M. V and Vallet-Regi. M (**2000)**. Stabilization of calcium oxyapatites with lanthanum (III)-created anionic vacancies. Journal of Chemical Materials 12, 3836.

[SER98] Serre. C.M, Papillard. M, Chavassieux. P, Voegel. J.C, Boivin. G **(1998)**. Influence of magnesium substitution on a collagen–apatite biomaterial on the production of a calcifying matrix by human osteoblasts. Journal of Biomedical Materials Research, 42: 626-633.

[SER96] Sère.V **(1996)**. Géochimie des minéraux néoformés à Oklo (Gabon), histoire géologique du bassin d'Oklo : une contribution pour les études de stockages géologiques de déchets radioactifs, Thèse de Doctorat, Université de Paris VII (France).

[SHA99] Shashkova.I, Rat'Ko. A, Kitikova.N **(1999)**. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkaline-earth metal phosphates. Journal of Colloids Surface A Physicochem Eng Asp 160:207–215.

[SHA76] Shannon. R.D **(1976)**. Revise defective ionic radii and systematic studies of interatomic distances inhalides and chalcogenides. Journal of Acta Crystallographica., Sect. A32, 751–767.

[SHE07] Sheha. R.R **(2007)**. Sorption behavior of Zn (II) ions on synthesized hydroxyapatites. Journal of Colloid and Interface Science, 310, pp.18-26.

[SHI93] Shimabayashi. S, Matsumoto. M **(1993)**. Non-stoichiometric dissolution of hydroxyapatite in the presence of simple salts. Nippon Kagaku Kaishi; 10: 1118-1122.

[SIL03] Silva. C. C, Pinheirob. A. G, Miranda M. A. R, J. C. Góes, Sombra. A. S. B **(2003)**. Structural properties of hydroxyapatite obtained by mechanosynthesis. Journal of Solid State Sciences, 5: 553–558.

[SIM00] Simon.F-G., Meggyes.T **(2000)**. Removal of organic and inorganic pollutants from groundwater using permeable reactive barriers Part 1. Treatment processes for pollutants. Journal of Land Contamination & Reclamation, 8 (2); Pp103-116.

[SLJ09] Šljivić. M, Smičiklas. I, Plećaš. I, Mitrić. M **(2009)**.The influence of equilibration conditions and hydroxyapatite physico-chemical properties onto retention of Cu^{2+} ions. Chemical Engineering Journal, 148 80-88.

[SMI77] Smith.A.N, Posner.A.M, Quirk.J.P **(1977)**. A model describing the kinetics of dissolution of hydroxyapatite. Journal of Colloid Interface Science; 62: 475-494.

[SMI74] Smith.A.N, Posner.A.M, Quirk.J.P **(1974)**. Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite. J Coll Interf Sci; 48: 442-449.

[SIN12] Singh.N. & Gadi. R **(2012)**. Studies on biosorption of Pb (II) by the nonliving biomasses of Pseudomonas oleovorans and Brevundimonas vesicularis and its removal from wastewater samples. European Journal of Scientific Research, Vol. 69 (2), 279-289.

[SIN01a] Sinyaev.V.A, Shustikova.E.S, Levchenko.L.V, Sedunov.A.A **(2001a)**. Synthesis and Dehydration of Amorphous Calcium Phosphate. Journal of Inorganic Materials 37, 619–622.

[SIN01b] Singh. S.P, Ma.L.Q, Harris.W.G **(2001b)**. Heavy metal interactions with phosphatic clay: sorption and desorption. Journal of Environmental Quality 30, 1961-1968.

[SMY97] Smyth.D.A, Shikaze. S.G, Cherry.J.A **(1997)**. Hydraulic performance of permeable barriers for the in situ treatement of contaminated groundwater. Journal of Land Contamination and Reclamation.

[SNA01] Snape.I, Morris.C.E, Cole.C.M **(2001)**. The use of permeable reactive barriers to control contaminant dispersal during site remediation in Antarctica. Journal of Cold Regions Science and Technology 32; 157–174.

[STR87] Strydom.C.A and van Vuuren .C.P.J **(1987)**. The thermal decomposition of cerium (III) nitrate. Journal of thermal Analysis. vol.32, 157-160.

[STU96] Stumm.W, Morgan. J.J **(1996)**. Aquatic chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters. Journal of John Wiley & Sons, New York .1040pp.

[SUZ82] Suzuki.T, Hatsushika.T, Miyake.M **(1982)**. Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers (part 2). Journal of Chemical Society, Faraday Trans 1, vol. 78, p 3605-3611.

[SZA30] Szabo. N, Kristallogr. Z, **(1930)**. The structure of apatite 75, 387-398.

[TAK90] Takeuchi.Y, Arai . H **(1990)**. Removal of coexisting Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} ions form water by addition of hydroxyapatite powder. Journal of Chemical Engineering of japan, vol. 23, n°1, p 75-80.

[TAN91] Tanaka. H, Miyajima. K, Nakagaki. M, Shimabayashi. S **(1991)**. Incongruent dissolution of hydroxyapatite in the presence of phosphoserine. Journal of Colloid Polymer Science; 269: 161-165.

[THI08] Thiruvenkatachari. R, Vigneswaran. S., Naidu.R **(2008)**. Permable reactive barrier for groundwater remediation. Journal of Industrial and Engineering Chemistry; 14: 145 - 156.

[THO93] Thomann. J.M, Voegel. J.C., Gramain. P **(1993)**. Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite powder IV. Interfacial calcium diffusion controlled process. Journal of Colloid and Interface Science 157, 369–374.

[TOR97] Tortet. L, Gavarri. J.R, Nihoul.G, Dianoux. A.J **(1997)**. Study of Protonic Mobility in $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$ (Brushite) and $CaHPO_4$ (Monetite) by Infrared Spectroscopy and Neutron Scattering. Journal Solid State Chemistry 132, 6–16.

[TOU04] Touze.S, Chartier.R, Gaboriau.H **(2004)**. Etat de l'art sur les barrières perméables réactives BPR. Rapport de Mars 2004, BRGM Orléans.

[TUR08] Turner.B.D, Philip.J, Binning.B, Sloan.S.W **(2008)**. A calcite permeable reactive barrier for the remediation of Fluoride from spent pot-liner (SPL) contaminated groundwater. Journal of Contaminant Hydrology 95; 110–120

[VAL04] Valerio.P, Oktar.F.N, Ozyegin.L.S, et al **(2004)**. Biocompatibility evaluation of dentine, enamel and bone derived hydroxyapatite. Journal of Key Engineering Materials 254-2, 837–840

[VAL98] Valsami-Jones. E, Ragnarsdottir. K. V, Putnis. A, Bosbach. D, Kemp. A. J and Gressey. G **(1998)**. "The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7". Journal of Chemical Geology, 151: 215-233.

[VAL68] Valyasko.V.M, Kogardo.L.N, Khodakovsky. I.L **(1968)**. Stability of fluorapatite, chloroapatite andhydroxylapatite in aqueous solutions at different temperature. Journal of Goechemistry International 5, 21–30.

[VEB07] Venkat. S.M, Indra. D.M, Vimal. C.S **(2007)**.Use of bagasse fly ash as an adsorbent for the removal of brilliant green dye from aqueous solution. Journal of Dyes and Pigments., 73 269–278 .

[VEI84] Vieillard. P, Tardy. Y **(1984)**. Thermochemical properties of Phosphates.In Phosphates Minerals Joournal, Vol. 4 (ed. J. O. N. a. P. B. Moore) Springler-Verlag.

[VER06] Verwilghen. C **(2006)**. "Fixation des métaux lourds par des phosphates de calcium dans le traitement des fumées d'Usines d'Incinération d'Ordures Ménagères". Thèse de doctorat, Université de Toulouse III.

[VER90] Verrecke. G, Lemaitre. J**(1990)**. Calculation of the solubility diagram in the system $Ca(OH)_2$-H_3PO_4-KOH-HNO_3-CO_2-H_2O. Journal of Crystal Growth104, 820–832.

[VIV13] Vivek Popat and Nitin Padhiyar **(2013)**. "Kinetic Study of Bechamp Process for P-Nitrotoluene Reduction to P-Toluidine". International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 4, No. 6.

[WAN17] Wanga. M, Zhanga. Z, Rena. J, Zhangb. C, Li.C, Guob.G, Li.F **(2017)**. Microscopic evidence for humic acid induced changes in lead immobilization by phosphate in a counter diffusion system. Journal of Hazardous Materials 330, 46–51.

[WAN10] Wang. Z **(2010)**. "Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents," Journal of Wiley, pp. 284-287.

[WAN06] Wantanaphong. J, Mooney. S.J, Bailey. E.H **(2006)**. Quantification of pore clogging characteristics in potential permeable reactive barrier (PRB) substrates using image analysis. Journal of Contaminant Hydrology; 86: 299 - 320.

[WAK03] Wakamura. M, Hashimoto. K and Watanabe. T **(2003)**. Photocatalysis by Calcium Hydroxyapatite Modified with Ti (IV): Albumin Decomposition and Bactericidal Effect. Langmuir, 2003, 19 (8), pp 3428–3431.

[WEI09] Wei. Z, Xu. C, Li. B **(2009)**. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. Journal of Bioresour and Technology100, 2883–2885.

[WEN04] Weng. C.H **(2004)**. Modeling Pb (II) adsorption onto sandy loam soil, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 272 (2), 262-270.

[WEN02] Wendlandt. A **(2002)**. Investigation of hydroxyapatite as a means of removing dissolved arsenic potable water. Denver Annual Meeting, October 27-30, 2002.

[WIL05] Wilkin. R. T, Ford. R. G, Paul. C. J (**2005)**. Chromium-Removal Processes during Groundwater Remediation by a Zerovalent Iron Permeable Reactive Barrier. Journal of Environmental Science and Technology; 39: 4599 - 4605.

[WON87] Wong. L, Cutress.TW, Duncan.JF **(1987)**. The influence of incorporated and adsorbed fluoride on the dissolution of powdered and pelletized hydroxyapatite in fluoridated and nonfluoridated acid buffers. Journal of Dental Research; 66: 1735-1741.

[WU91] Wu.L, Forsling.W, Schindler. P.W **(1991)**. Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution. Journal of Colloid and Intreface Science, vol 147, p 179-185.

[XU99] Xu. J, Butler. I.S, Gilson. D.F.R **(1999)**. FT-Raman and high-pressure infrared spectroscopic studies of dicalcium phosphate dihydrate ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) and anhydrous dicalcium phosphate ($CaHPO_4$). Journal of Spectrochima acta. Part A : Molecular and biomolecular Spectroscopy 55, 2801–2809.

[XU94] Xu.Y, Schwartz. F.W.J **(1994)**. Lead immobilization by hydroxyapatite in aqueous solutions. Journal of Contaminant Hydrology, vol. 15, p 187-206.

[YAV03] Yavuz. O, Altunkaynak. Y, Guzel. F **(2003)**. Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite. Journal of Water Research 37, 948–952.

[YIN07] Yingguang. L, Zhuoru. Y, Jiang. C **(2007)**. Preparation, characterization and antibacterial property of cerium substituted hydroxyapatite nanoparticles. Journal of Rare Earths 25,452–456.

[YOS93a] Yoshiko.S, Hideo. B, Mineo. M. Hajime. S **(1993a)**. Synthesis of Compositionally Regulated Hydroxyapatite from $Ca(OH)_2$ and H_3PO_4. Journal of Ceramic Society 101: 659-664.

[YOS93b] Yoshida .H, Okamoto. A, Kataoka. T **(1993b)**. Adsorption of acid dye on cross-linked chitosan fibers: Equilibria. Journal of Chemical Engineering of Science 48 (1993) 2267–2272.

[YOU66] Young. R and Elliott. J **(1966)**. Atomic Scale Bases for Several Properties of Apatites. Archives of oral biology 11(7): 699-707.

[YUA16] Yuan. Q, Qin. C, Wu. J, Xu. A. , Z. Zhang **(2016)**. Synthesis and characterization of Cerium-doped hydroxyapatite/polylactic acid composite coatings on metal substrates. Journal of Materials Chemistry and Physics 182, 365-371.

[ZAK12] Zakaria. K **(2012)**. Caractérisation d'un nouveau matériau et valorisation dans les barrières perméables réactives. Thèse de doctorat, Université de Lille.

[ZAM13] Zamoume. O (**2013**). Etude de systèmes fixateurs a libération prolongée. Thèse de doctorat, université de Tizi-Ouzou.

[ZAV12] Zavgorodniy. A.V, Mason. R.S, LeGeros. R.Z, Ramin Rohanizadeh. R (**2012)**. Adhesion of a chemically deposited monetite coating to a Ti substrate. Journal of Surface & Coatings Technology 206, 4433–4438.

[ZHA07] Zhang. X, Vecchio. K.S **(2007)**. Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite rods.Journal of Crystal Growth, 308: 133-140.

[ZHA99] Zhang. P, Ryan. J **(1999)**. Transformation of Pb (II) from cerrusite to chloropyromorphite in the presence of hydroxyapatite under varying conditions of pH. Journal of Environmental Science and Technology 32:625–630.

[ZHU16a] Zhu.Y, Zhu. Z, Zhao.X, Liang.Y, Dai. L, Huang. Y **(2016a)**. Characterization, dissolution and solubility of cadmium–calcium hydroxyapatite solid solutions at 25 °C. Chemical Geology 423, 34–48.

[ZHU16b] Zhu.Y, Huang. B, Zhu. Z, Liu. H, Zhao. X and Liang.M (**2016b**). Characterization, dissolution and solubility of the hydroxypyromorphite– hydroxyapatite solid solution $[(Pb_xCa_{1-x})_5(PO_4)_3OH]$ at 25 °C and pH 2–9. Journal of Geochemical Transactions.

[ZHU09] Zhu.Y, Zhang. X, Chen.Y, Xie.Q, Lan.J, Qian.M, He. N **(2009).** A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxylapatite and fluorapatite at 25°C and 45°C. Chemical Geology; 268: 89-96.

[ZIE05] Ziemniak. S.E, Palmer. D.A, Bénézeth.P and Anovitz. L.M **(2005)**. Solubility of Litharge (α-PbO) in Alkaline Media at Eleveted Temperatures. Journal of Solution Chemistry, Vol. 34, No. 12.

[ZOL07] Zolla. V, Sethi. R, DI Molfetta. A **(2007)**. Performance Assessment and Monitoring of a Permeable Reactive Barrier for the Remediation of a Contaminated Site. American Journal of Environmental Sciences 3 (3): ISSN 1553-345X c 2007 Science Publications; 158-16.

Annexes

Annexe I : Modèles de cinétiques chimiques

Classiquement, les équations utilisées pour décrire l'immobilisation de métaux dans les eaux usées par des matériaux naturels sont des équations cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre **[HO98]**. Ces modèles suggèrent des mécanismes de chimisorption.

I.1. Modèle du pseudo-premier ordre

L'expression générale de ce modèle est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

Où :

- q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.
- k_1 est la constante de vitesse d'adsorption (min^{-1})

Après intégration et application des conditions aux limites : t = 0 à t = t et $q_t = 0$ à $q_t = q_t$, on obtient la forme intégrée suivante, applicable aux données expérimentales :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303}.t$$

Pour ajuster l'équation aux résultats expérimentaux, la capacité de sorption à l'équilibre (q_e) doit être connue. Dans de nombreux cas, il est difficile de déterminer exactement la valeur de $q_e$et comme la chimisorption tend à devenir infiniment lente la quantité sorbée peut être plus ou moins sous évaluée. Aussi, la corrélation avec l'équation du pseudo-premier ordre, largement utilisée dans la littérature, ne correspond pas toujours de manière convenable avec les données expérimentales sur les gammes de temps des différentes études **[HO98]**. Elle est généralement applicable sur les 20-30 premières minutes du processus de sorption.

I.2. Modèle du pseudo-second ordre

Il s'agit de la façon suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$$

Où :

- q_e et q_t représentent la capacité d'adsorption (en mg/g) à l'équilibre et au temps t respectivement.
- K_2 est la constante de vitesse d'adsorption (g/mg.min)

Après intégration et application des conditions aux limites : t = 0 à t = t et q_t= 0 à $q_t = q_t$, on obtient la forme intégrée suivante :

$$q_t = \frac{q_e.k_2.t}{1+q_e.k_2.t}$$

Pour pouvoir appliquer le modèle aux données expérimentales, on doit passer par sa linéarisation qui donne l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2.q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

L'avantage de cette équation réside dans le fait qu'il n'est pas nécessaire de déterminer ou d'assigner une valeur effective à q_e. Si la cinétique de pseudo-second ordre est applicable, c'est à dire que le tracé de la courbe $t/q_t = f(t)$ donne une droite, il est alors possible de déterminer les paramètres q_e, k et h à partir du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine.

Annexe II : Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât retenue par unité de masse ou de volume d'absorbant en fonction de la concentration de l'adsorbât à l'équilibre. L'examen d'un grand nombre de résultats publiés par différents chercheurs a permis de proposer cinq types d'isothermes qui sont représentées sur la **Figure 1 [CHI92]**.

- **Isotherme de type I**

Elle représente la formation d'une monocouche d'entités adsorbées chimiquement ou physiquement sur un solide non poreux ou à micropores de diamètres inférieurs à 25 angströms. L'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique mais les couches suivantes sont adsorbées physiquement. Les autres types d'isothermes impliquent la formation de multicouches d'adsorbât.

- **Isotherme de type II**

Ce type d'isotherme est très fréquent. Elle est obtenue dans le cas des solides non poreux ou à macrospores de diamètres supérieurs à 500 angström. Elle repose sur l'hypothèse que les multicouches n'apparaissent que lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés.

- **Isotherme de type III**

Elle est assez rare. Dans ce cas, il y a formation de multicouches dès le début de l'adsorption c'est-à-dire avant que toute la surface ne soit recouverte d'une monocouche. Un

tel comportement suppose que la surface du solide n'est pas homogène et que l'adsorption s'effectue sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

- **Isotherme de type IV**

Ce type d'isotherme s'obtient pour le cas des solides ayant des pores de diamètres compris entre 15 et 1000 Å. On suppose qu'il y a formation de multicouches à l'intérieur des pores et donc un remplissage préférentiel de ces derniers.

- **Isotherme de type V**

Cette isotherme est observée, très rarement, également dans le cas des solides poreux de diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV.

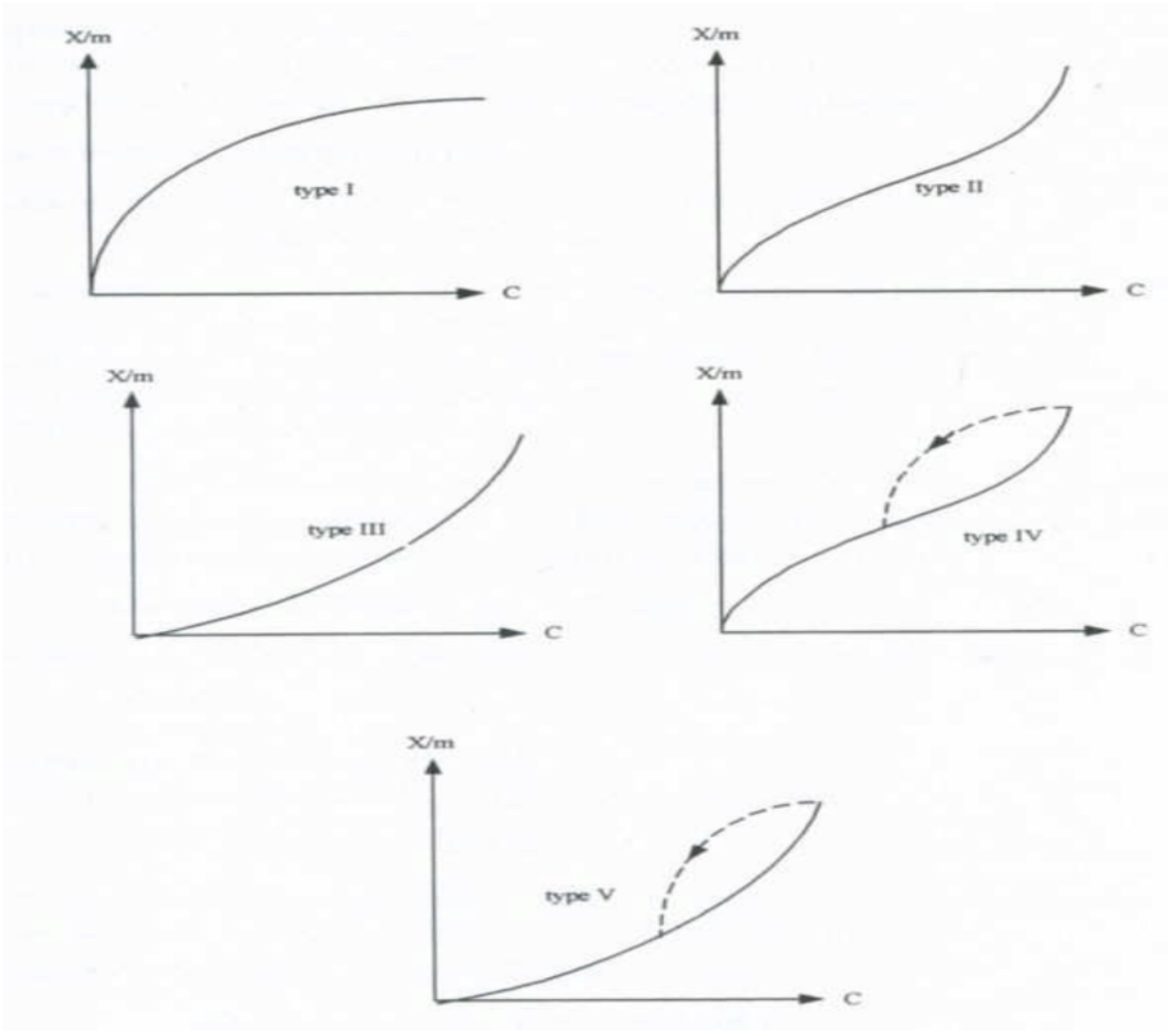

Figure 1: Les cinq types d'isothermes d'adsorption **[CHI92]**

Annexe III : Transformées linéaires des équations d'adsorption de Langmuir et de Freundlich

III.1. Linéarisation de l'équation de Langmuir

L'équation de Langmuir citée au chapitre 2, $q_e = q_{\max} \frac{K_L Ce}{1 + K_L Ce}$ peut être linéarisée pour la déterminer les paramètres q_{max} et k_L et ce en traçant la transformée linéaire ci-dessous de cette équation : $\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}}$

Avec :

- q_e représente la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre par gramme de solide
- C_e représente la quantité de soluté dans la solution à l'équilibre
- q_{max} représente la capacité maximale d'adsorption
- k_L représente la constante cinétique de Langmuir qui est égale au rapport entre la constante cinétique d'adsorption et la constante cinétique de désorption.

On trace donc $\frac{C_e}{q_e}$ en fonction de C_e qui sera une droite de pente $\frac{1}{q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_L q_{\max}}$

Les valeurs de la pente de l'ordonnée à l'origine nous permettent ainsi d'évaluer les paramètres de l'équation de Langmuir q_{max} et k_L.

III.2. Linéarisation de l'équation de Freundlich

Similairement au cas de l'équation de Langmuir, l'équation de Freundlich peut aussi être linéarisée pour des déterminer ses paramètres k_F et n_F :

Equation de Freundlich : $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$

Avec :

- k_F *(k indice F)* est le premier coefficient de l'équation de Freundlich qui représente la capacité d'adsorption.

- n_F *(n indice F)* est le second coefficient de l'équation de Freundlich qui représente l'intensité de l'adsorption.

Transformée de l'équation : $\log q_e = \frac{1}{n_F} \log C_e + \log K_F$

Le tracé de $\log q_e$ en fonction de $\log C_e$ donne une droite de pente $\frac{1}{n_F}$ et d'ordonnée à l'origine $\log k_F$

III.3. Facteur de séparation R_L

Le facteur de séparation R_L est défini par la relation suivante

$$R_L = \frac{1}{1 + k_l.Co}$$

Avec : R_L est le facteur de séparation

K_L (L/mg) est la constante de Langmuir

C_0 (mg/L) est la concentration initiale en métal

D'après Hall et al **[HAL66]**, la valeur de R_L détermine la forme de l'isotherme selon ce qui est indiqué dans le tableau suivant :

$R_{L=0}$	Irréversible
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 1$	Linéaire
$R_L > 1$	Non favorable

Annexe IV : Méthodes d'analyses et de caractérisations

Dans cette partie, nous décrivons les différents types d'appareillages utilisés au cours de ce travail.

IV.1. Phase liquide

IV.1.1.Analyse élémentaire (ICP-AES)

La spectrométrie d'émission atomique couplée à une source de plasma (Inductivelycoupled plasma atomic emission spectroscopy : ICP-AES) a été utilisée pour la détection et lamesure des métaux en solution. C'est un outil privilégié d'analyse en science environnementale. Cette technique instrumentale permet d'analyser quantitativement la plupart des éléments chimiques dans des échantillons.

L'émission atomique utilise la propriété des atomes de passer d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur en émettant des raies spectrales de longueurs d'onde caractéristique d'un élément. Cette technique repose donc sur la mesure de cette énergie émise sous forme d'un rayon lumineux à une longueur d'onde spécifique, pour un atome qui passe d'un état excité à un état moindre. L'excitation de l'élément est due à son atomisation, c'est à dire à sa dissociation en atome ou en ion libre. L'intensité lumineuse mesurée est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. Le choix des raies ainsi que la détermination des limites de détections et de quantifications pour chaque élément analysé sont nécessaires pour une détermination précise de la concentration.

Dans cette étude, on s'est intéressé à doser principalement le calcium (Ca), le plomb(Pb) et le Cérium(Ce). Les échantillons liquides sont filtrés par filtre à seringue (Analypore PVDF 0,45 μm)et ne nécessitent pas de préparation préalable. Cependant, des dilutions adéquates dans l'eau ultra pure doivent être effectuées en fonction des concentrations mises en jeu au cours des différentes expériences et les solutions doivent être acidifiées avec de l'acide nitrique concentré de qualité analytique (AnalaR NORMAPUR®) avant analyse élémentaire par ICP-AES. Le spectromètre utilisé au cours des mesures est de marque Jobin Yvon Horiba Y2000.

IV.1.2. Détermination des limites de détection (LD) et limites de quantification (LQ) (ICP-AES)

Pour faire de l'analyse quantitative, il est très important d'optimiser les paramètres afin d'obtenir des limites de détection (LD) et les limites de quantification (LQ) compatibles avec les seuils demandés.

La limite de détection (LD) est définie comme étant la plus petite quantité d'une substance à examiner dans un échantillon, pouvant être détectée mais non quantifiée comme une valeur exacte.

La limite de quantification (LQ) est définie comme étant la plus petite quantité d'une substance à examiner pouvant être dosée dans les conditions expérimentales décrites avec une justesse et une reproductibilité définies.

La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) sont calculées à partir de la droite d'étalonnage.

La limite de détection (LD) est donnée par la relation qui suit **[IUP97]**:

$$LD(ppb) = \frac{3 \times \sigma}{S}$$

Où σ représente les fluctuations du fond (bruit de fond) et c'est l'écart type obtenu pour le blanc à la raie de l'élément pour lequel on cherche à déterminer une limite de détection.

S est la sensibilité (signal/concentration), c'est-à-dire la pente de la droite d'étalonnage (intensité en fonction de la concentration).

La limite de quantification (LQ) définie par cette méthode s'obtient en prenant 10 σ au lieu de 3 σ:

$$LQ(ppb) = \frac{10 \times \sigma}{S}$$

Les limites de détections et de quantifications du plomb, du cérium et du calcium ainsi que les raies sélectionnées sont données dans le **Tableau 1**. Le choix des raies s'est fait selon deux critères qui sont la sensibilité et l'interférence avec d'autres éléments. Le report vers une raie moins sensible conduit à des limites de détection (LD) souvent 10 à 1000 fois moins favorables.

Tableau 1 : Limites de détections et de quantifications du plomb et du cérium

	LD (ppm)	**LQ (ppm)**	**Raie (nm)**
Pb	0.39	1.32	220.353
Ce	1.49E-03	5.94E-03	418.659
Ca	0.06	0.21	422.673

IV.1.3. Dosage du phosphate

Le phosphate a été déterminé par spectroscopie UV-visible (Evolution 220, Thermoscientifique) en utilisant la réaction colorimétrique du complexe acide phosphovanadomolybdique **[MUR62]**.Cette méthode permet d'analyser uniquement le phosphore sous forme de phosphate, appelé aussi DIP (phosphore inorganique dissous).

A. Principe de la méthode

Les ions orthophosphates réagissent avec un réactif acide, contenant des ions molybdates et antimoines ainsi que de l'acide ascorbique (réducteur), pour former un complexe phospho-molybdique dans lequel les proportions P/Mo/Sb sont dans un rapport connu de1/12/1.La forme réduite de ce complexe, de couleur bleue présente un maximum d'absorption à 887nm.Les absorbances des différentes solutions ont été mesurées, dans des cuves en quartz de longueur 5cm et de largeur 1cm. Son absorbance suit la loi de Beer-lambert et est indépendante de la salinité.

$$A = \log\frac{I_0}{I} = \varepsilon.L.C$$

Avec :

I_o : Intensité lumineuse incidente (avant interaction avec le soluté)

I : Intensité lumineuse transmise

ε: Coefficient d'absorption molaire en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$

L : Largeur de cuve en cm

C : Concentration de la solution en mol/L

B. Préparation du mélange réactif

- Solution molybdique : 300mg d'heptamolybdate d'ammonium $(NH_4)_6\ Mo_7\ O_{24}\ 4H_2O$, dissout dans 10ml d'eau ultra pure ;

- Solution d'acide sulfurique (5N) : 140ml d'acide sulfurique concentré (95%) sont versés avec précaution, dans 900ml d'eau pure, en refroidissant le mélange (réaction exothermique) ;
- Solution d'acide ascorbique instable (54g.L^{-1}) :540 mg d'acide ascorbique en poudre $C_6H_8O_6$, dissous dans 10ml d'eau ultra pure ;
- Solution d'émétique instable : 27.2mg d'émétique (antimonyltartrate de potassium) de formule $K(SbO)C_4H_4O_6.0.5H_2O$, sont dissous dans 20ml d'eau ultra pure.

Le mélange réactif est préparé juste avant les analyses. Dans un flacon propre, les quatre réactifs sont mélangés dans l'ordre suivant : solution molybdique/acide sulfurique/acide ascorbique/émétique. Le réactif final obtenu est de couleur jaune. Pour 50 échantillons à doser, les quantités de réactifs nécessaires sont les suivantes :

- 10 ml de molybdate
- 25 ml d'acide sulfurique
- 10 ml de solution d'acide ascorbique
- 5 ml d'émétique

Le mélange réactif (de couleur jaune) est ajouté à raison de 10% du volume de chaque échantillon, soit dans notre cas 1 ml dans 10ml d'échantillon à analyser et on doit attendre environ 15 minutes avant le dosage. Ce délai est nécessaire pour la formation du complexe phospho-molybdique bleu.

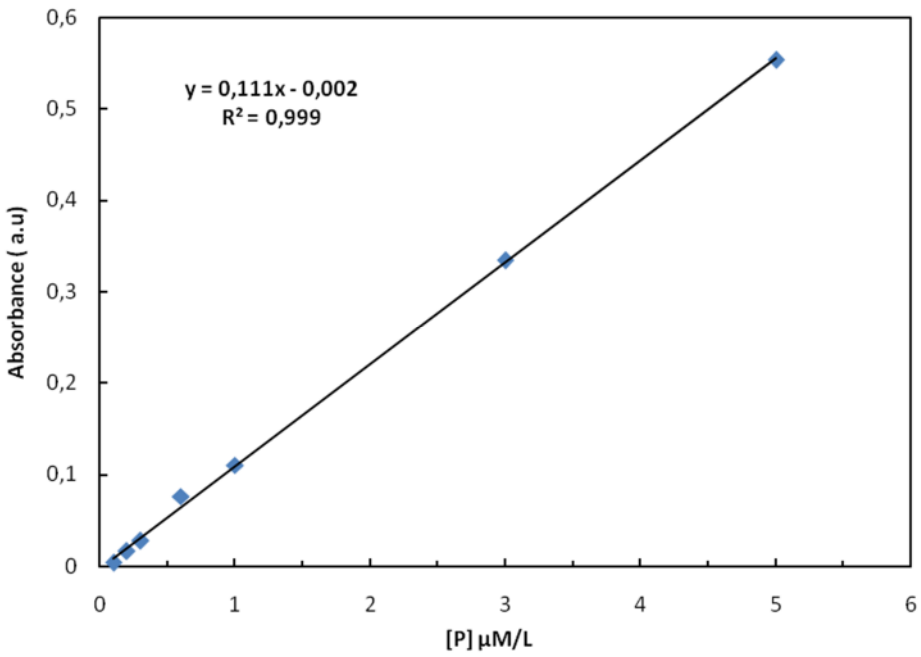

Figure 2: Courbe d'étalonnage des phosphates

IV.2. Phase solide

IV.2.1.Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour déterminer le mode d'arrangement des atomes dans différentes structures cristallines ainsi que la taille des cristallites.

Pour notre étude, nous avons utilisé un diffractomètre de poudre de marque«Bruker D2 Phaser diffractomer X'Pert PRO».C'est un diffractomètre à 2 cercles θ-2θ dont le détecteur et le rayon X incident se trouvent sur un même cercle de focalisation. Il comporte d'une part un tube à anticathode de cuivre (λ=1,5418 Å) et de cobalt (λ=1,7889 Å), et d'autre part un compteur courbe INEL CPS 120, centré sur une platine goniométrique, qui permet de détecter et de collecter simultanément les mesures, sur une plage de 120°.

L'échantillon à analyser se présente sous forme de poudre fine obtenue après broyage dans un mortier en agate. Cette poudre est déposée sur une lame de verre et étalée uniformément en une couche mince, pour obtenir une épaisseur inférieure à 0,1 mm.

IV.2.2.Spectroscopie Infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR-FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau.

Le spectrophotomètre utilisé pour les analyses des échantillons est un spectromètre àTransformée de Fourrier (**FTIR**) du type instantané (FTIR Thermo Nicolet Impact 410). L'échantillon est frappé par toute une gamme de longueur d'onde en même temps. Cette technique est beaucoup plus rapide et plus sensible que la spectroscopie infrarouge dispersive qui consiste à effectuer le spectre point par point. Le montage de Réflexion Totale Atténuée (**ATR**) consiste à mettre en contact un cristal (le plus souvent ZnSe, Ge ou Si) avec l'échantillon à analyser. Si l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, alors le faisceau subit des réflexions totales au-delà d'un certain angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal. La profondeur de pénétration dans l'échantillon est de 1 à 5 μm. Les spectres ont été enregistrés avec un accessoire ATR horizontal et un cristal de diamant comme élément de réflexion, l'échantillon est placé, sous forme de poudre

sèche, sur une fenêtre ZnSe. Tous les spectres d'absorption ont été obtenus avec une résolution de 8 cm^{-1} couvrant la gamme de 4000-500 cm^{-1}, puis soustrait au blanc obtenu sans échantillons présents sur le cristal. Les procédures analytiques du logiciel OMNIC 8.1 (Thermo Fisher Scientific Inc.) ont été utilisées pour convertir les spectres d'ATR en transmittance et pour effectuer des analyses supplémentaires telles que la résolution de pointe.

IV.2.3. Microscopie électronique à balayage - Spectroscopie par dispersion d'énergie X (MEB-EDS)

Les images MEB ont été réalisées sur un microscope Zeiss Supra 55VP. L'objectif de cette caractérisation est d'observer et comparer les microstructures globales et surfaciques des différentes matrices. Cette analyse microstructurelle permet de faire une corrélation (analyse phénoménologique) avec les résultats de caractérisation et d'analyse trouvés. Le principe consiste à balayer la surface d'un échantillon avec un fin faisceau d'électrons pour obtenir une image de cette surface.

La spectroscopie par dispersion d'énergie X (EDS) est possible grâce à l'émission des rayons X lors du bombardement électronique d'un matériau. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. Le spectre EDS présente des pics pour chaque espèce atomique qui constitue le matériau analysé et l'intégration d'un pic donne le pourcentage atomique. L'aspect semi-quantitatif de cette analyse présente des inconvénients. Elle donne seulement un pourcentage atomique des éléments constitutifs sans informations sur l'état d'oxydation des éléments ou sur les liaisons chimiques existantes.

Des essais de cartographie X pour observer la répartition des éléments chimiques à l'échelle d'une particule ou d'agglomérat de particule ont également été effectués. L'échantillon nécessite au préalable une préparation adéquate, à savoir un enrobage à froid, pour obtenir une surface plane. L'enrobage a été effectué avec une résine (Mecaprex MA2 type Epoxy) et un durcisseur (MA2 triéthylène tetramine). Après réticulation et durcissement, une phase de polissage mécanique est nécessaire pour attaquer, de manière transversale, les grains enrobés. Une surface lisse et uniforme de l'enrobé, s'obtient par abrasion à l'aide de papiers incrustés de carbure de silicium (SiC) de grade progressif, montés sur des tourets de polissage.

IV.2.4. Les études thermiques

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à déterminer les variations de masse d'un échantillon et/ou les transformations chimiques d'un matériau lors d'un traitement thermique. Les analyses thermogravimétriques des poudres d'hydroxyapatite ont été effectuées à l'aide d'une thermo couple de type « SDT Q600 ».

La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est une technique très utilisée dans la caractérisation des matériaux. Elle permet de déterminer les propriétés thermiques (la température de transition vitreuse, température de fusion et de cristallisation) des matériaux. D'autres propriétés intrinsèques des matériaux peuvent être déterminées, comme le taux de cristallinité et la variation de la chaleur massique ou la capacité calorifique Cp au cours de la transition vitreuse.

L'appareil ATG/DSC de marque Q600 fournit les mesures simultanées de changement de poids (ATG) et de flux thermique différentiel (DSC) de la température ambiante jusqu'à 1500°C. Le logiciel d'analyse fourni avec l'appareil permet de traiter les données obtenues afin d'en déterminer les grandeurs thermodynamiques liées aux différentes transitions. Les conditions opératoires suivies pour nos essais sont :

- ✓ Rampe de température de 10°C/min ;
- ✓ Gamme de température : 25 °C à 1000 °C ;
- ✓ Masse de l'échantillon : 5 à 8 mg.