



UNIVERSITE SULTAN MOULAY SLIMANE

Faculté des Sciences et techniques

Béni Mellal

N° d'ordre : 267/20



Centre d'Eude Doctorale << Sciences et Techniques >>

Formation doctorale << Ressources Naturelles, Environnement et Santé >>

THESE

Présenté par :

Brahim LIZOUL

Spécialité : Chimie-Physique

Option : Chimie des matériaux et environnement

**ETUDE DE LA RETENTION PAR DES PHOSPHATES DE CALCIUM,
D'IONS METALLIQUES EN SOLUTIONS AQUEUSES : CAS DES IONS
NICKEL, CUIVRE ET COBALT**

Soutenue le jeudi 24 septembre 2020 devant le jury composé de :

Pr. Abdelkhalek OUSSAMA	PES	Université Sultan Moulay Slimane, Faculté des Sciences et Technique, Beni Mellal.	Président
Pr. Zineb HATIM	PES	Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, El Jadida.	Rapporteur
Pr. Mohamed SOUSSI EL BEGRANI	PES	Université Abdelmalek Essaadi, Faculté des Sciences, Tétouan.	Rapporteur
Pr. Mohamed ABDENNOURI	PH	Université Sultan Moulay Slimane, Faculté Polydisciplinaire, Khouribga.	Rapporteur
Pr. Jilali EL HAJRI	PES	Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, El Jadida.	Examineur
Pr. El Mamoune ZAHIDI	PES	Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences, El Jadida.	Co-directeur de thèse
Pr. Fouzia KZAIBER	PES	Univrsité Sultan Moulay Slimane, Ecole Supérieure de Technologie, Beni Mellal.	Directeur de thèse

Dédicaces

A la mémoire de mon père Ahmed ;

A ma mère Khadija ;

A ma sœur et mes frères ;

A ma femme et mon fils Mohammed Amine ;

A mes chères nièces et mes chers neveux ;

A tous les membres de la famille ;

A tous mes proches et amis ;

A tous ceux qu'ont participé de loin ou de près à la réalisation de travail.

Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donné la force de mener à terme ce travail.

Cette thèse est le fruit d'un travail de collaboration réalisé dans le laboratoire d'Ingénierie et Technologies Appliquées de l'Ecole Supérieure de Technologie de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Mellal et le laboratoire de l'équipe Environnement, Energie et Matériaux de la Faculté des Sciences de l'Université Chouaib Doukkali et supervisé par les Professeurs **Fouzia KZAIBER** et **El Mamoune ZAHIDI**. Je saisis cette opportunité pour exprimer ma profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse qui sans leurs encouragements et leurs aides, je n'aurai jamais été en mesure d'atteindre ce stade de ma formation. Ils ont toujours su me faire confiance et m'apporter l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral. Merci pour vos nombreuses qualités scientifiques et humaines et en particulier pour vos disponibilités, vos conseils judicieux et nos nombreuses fructueuses discussions.

Je remercie profondément Monsieur le Professeur **Abdelkhalek OUSSAMA** de l'Université Sultan Moulay Slimane, Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Mes sincères remerciements s'adressent au Professeur **Jilali EL HAJRI** de la Faculté des Sciences de l'Université Chouaib Doukkali d'El Jadida pour l'intérêt constant qu'il a apporté à ce travail. Qu'il soit également très vivement remercié d'avoir accepté de prendre part au jury de ma thèse.

Mes plus vifs remerciements vont aux Professeurs : **Mohammed SOUSSI EL BERGANI** de l'Université Abdelmalek Essaadi, Faculté des Sciences de Tétouan, **Zineb HATIM** de l'Université Chouaib Doukkali, Faculté des Sciences d'El-Jadida et **Mohamed ABDENNOURI** de l'Université Sultan Moulay Slimane, Faculté Polydisciplinaire de

Khouribga pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail ainsi que pour les remarques constructives à l'égard du contenu de ce manuscrit.

Je remercie profondément, les Professeurs **Abdelhamid SAYARI** de l'Université Ottawa, Canada et **Peter McBreen** de l'Université Laval, Canada et **Fouad BENTIS** de l'Université Chouaib Doukkali, El Jadida pour le soutien scientifique et l'assistance dans la réalisation des mesures XPS.

Je remercie vivement, les Professeurs **D. ZKARIA, H. EL ALAOUI EL BELGHITI** et **M. DAHBI** de la Faculté des Sciences de l'Université Chouaib Doukkali, pour leurs soutiens scientifiques et leurs assistances dans la réalisation des mesures par IR, DRX et STEM/XEDS.

Un grand merci à tous les doctorants du département de chimie de l'Université Chouaib Doukkali (El Jadida) et de l'Université Sultan Moulay Slimane de Béni-Méllal, que j'ai rencontré durant les années de thèse en particulier **Aziz. ELOUAHLI, Mouhi Eddine HACHIM, Mostapha BENHARAF**... Je les remercie tous pour leurs soutiens et leurs aides dont ils ont toujours fait preuve. Je leur exprime aujourd'hui ma profonde sympathie et je leur souhaite beaucoup de succès.

La réalisation de ce travail de recherche a été possible grâce à l'implication et au soutien de plusieurs personnes en particulier **Abdeljalil CHEMMAA, Said KOUNBACH, Ali SBAI** et **Zohair JEFRANI, Bouchaib CAID-ERHA** et **M'hammed CAID-ERHA**, que je souhaite remercier ici et qui ont de près ou de loin apporté leur contribution à la réalisation de mon projet de thèse.

Enfin je tiens à remercier ma mère **Khadija**, ma sœur **Aicha**, mes frères et mes chers neveux et mes chères nièces, mes amis, ainsi que l'ensemble de ma famille pour l'amour et le grand soutien qu'ils m'ont témoignés durant toute la période de cette thèse.

Table des matières

RESUME.....	1
ABSTRACT	1
INTRODUCTION GENERALE.....	2
CHAPITRE I : GENERALITES	7
I. Généralités sur les phosphates de calcium.....	8
II. Le phosphate tricalcique	11
II.1 Le phosphate tricalcique amorphe	12
II.2 Le phosphate tricalcique apatitique	13
III. Le phosphate dicalcique	14
III.1 Le phosphate dicalcique dihydraté	14
III.2 Le phosphate dicalcique anhydre	16
IV. Applications des phosphates de calcium.....	16
IV.1 Application dans la médecine	17
IV.2 Application dans le domaine de la catalyse.....	17
IV.3 Application dans l'environnement	17
V. Rétention des ions métalliques par les phosphates de calcium	18
V.1 Motivation de l'étude de rétention des ions métalliques.	18
V.2 Rétention des ions métalliques par les phosphates de calcium.....	20
CHAPITRE II :	25
METHODES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION.....	25
I. Spectroscopie de photoélectrons X « XPS ».....	26
I.1 Principe	26
I.2 Phénomène de relaxation en XPS : électrons Auger.....	28
I.3 Structure des pics XPS	29
I.4 Pics satellites en XPS	30
I.5 Déplacements chimiques en XPS.....	31
I.6 Spectromètre XPS et conditions d'analyse	31
II. Diffraction des rayons X.....	33
II.1 Introduction.....	33
II.2 La loi de Bragg	33
II.3 Production des rayons X.....	34
II.4 Conditions expérimentales de l'analyse par diffraction des rayons X.....	36
III. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	37
III.1 Principe.....	37
III.2 Appareillage et conditions de mise en œuvre.....	38
IV. Analyse thermogravimétrique.....	38
V. Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique par balayage.....	39

VI. Analyse chimique.....	40
VI.1 Dosage du calcium	40
VI.2 Dosage des ions orthophosphates.....	40
VI.3 Dosage par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif à couplage ...	40
CHAPITRE III :	42
ETUDE DE LA RETENTION DES IONS Ni^{2+} , Cu^{2+} ET Co^{2+} PAR LES PHOSPHATES TRICALCIQUES AMORPHE ET APATITIQUE.....	42
I. Synthèse et caractérisation du phosphate tricalcique.....	43
I.1 Synthèse du phosphate tricalcique	43
I.2 Caractérisation du phosphate tricalcique préparé.....	44
I.2.1 Analyse chimique du phosphate synthétisé puis séché à l'étuve	44
I.2.2 Caractérisation par XPS du phosphate séché à l'étuve	45
I.2.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge du phosphate séché à l'étuve	46
I.2.4 Caractérisation par diffraction des rayons X du phosphate séché à l'étuve.....	48
I.3 Caractérisation du phosphate préparé puis lyophilisé	49
I.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge du phosphate lyophilisé	49
I.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X du phosphate lyophilisé.....	51
II. Etude de la rétention des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par le phosphate tricalcique amorphe	52
II.1 Protocole expérimental	52
II.2 Etude de la rétention de Ni^{2+} par le phosphate amorphe.....	52
II.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge du solide résiduel après exposition à la solution de Ni^{2+}	53
II.2.2 Analyse par diffraction des rayons X du solide résiduel après exposition à la solution de Ni^{2+}	54
II.2.3. Analyse par spectroscopie de photoélectron X du solide résiduel isolé après exposition à la solution de Ni^{2+}	54
II.2.4 Détermination du taux de rétention des ions nickel par le phosphate amorphe.....	55
II.3 Etude de la rétention des ions Cu^{2+} par le phosphate amorphe.....	56
II.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge du solide résiduel après exposition à la solution de cuivre	56
II.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X du solide résiduel récupéré après exposition à la solution de Cu^{2+}	58
II.3.1 Analyse par spectroscopie de photoélectron (XPS) du solide résiduel récupéré après exposition à la solution de cuivre.	59
II.3.2 Détermination du taux de rétention du cuivre par le phosphate amorphe.....	59
II.4 Etude de la rétention des ions Co^{2+} par le phosphate tricalcique amorphe	60
II.4.1 Analyse par spectroscopie infrarouge du solide résiduel extrait après exposition à la solution de cobalt.....	60
II.4.2 Analyse par diffraction des rayons X du solide après son exposition aux ions Co^{2+}	61
II.4.3 Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS du solide résiduel après exposition à la solution de cobalt.....	62
II.4.4 Détermination du taux de rétention du cobalt par le phosphate amorphe.....	63

III. Etude de la rétention des ions Ni ²⁺ , Cu ²⁺ et Co ²⁺ par le phosphate tricalcique apatitique .	63
III.1 Protocole expérimental.....	63
III.2 Etude de la rétention des ions Ni ²⁺ par le phosphate apatitique.....	64
III.2.1 Analyse par diffraction des rayons X du phosphate apatitique après exposition à la solution de Ni ²⁺	64
III.2.2 Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS du solide résiduel après exposition à la solution de Ni ²⁺	65
III.2.3 Détermination du taux de rétention des ions Ni ²⁺ par le phosphate apatitique.....	66
III.3 Rétention des ions Cu ²⁺ par le phosphate apatitique.....	66
III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X du solide résiduel séparé de la solution de cuivre... ..	67
III.3.2 Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS du solide résiduel	68
III.3.3 Détermination du taux de rétention des ions Cu ²⁺ par le phosphate apatitique	68
III.4 Etude de la rétention des ions Co ²⁺ par le phosphate apatitique	69
III.4.1 Analyse par diffraction des rayons X du solide résiduel isolé après exposition à la solution de Co ²⁺	69
III.4.2 Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS du solide résiduel	70
III.4.3 Détermination du taux de rétention des ions cobalt par le phosphate apatitique.....	70
IV. Effet des paramètres expérimentaux sur la réactivité du phosphate tricalcique apatitique	72
IV.1 Effet de la masse initial du phosphate	72
IV.2 Effet de la durée de traitement	73
V. Discussion et interprétation	77
VI. Conclusion	83
CHAPITRE IV :	84
ETUDE DE LA CONVERSION DU PHOSPHATE TRICALCIQUE AMORPHE EN PRESENCE DES IONS Co ²⁺	84
I. Protocole expérimental adopté.....	85
II. Résultats de l'analyse des solutions résiduelles récupérées après différents traitements	86
III. Analyse par diffraction des rayons X des solides résiduels	88
IV. Analyse par spectroscopie infrarouge des solides résiduels	90
V. Discussion et interprétation des résultats	92
VI. Conclusion	95
CHAPITRE V :	96
ETUDE DE LA RETENTION DES IONS Ni ²⁺ PAR LE PHOSPHATE DICALCIQUE DIHYDRATE.....	96
I. Synthèse et caractérisation du phosphate dicalcique dihydraté (DCPD).....	98
I.1 Synthèse du phosphate dicalcique dihydraté.....	98
I.2 Caractérisation du phosphate dicalcique dihydraté (DCPD).....	99
I.2.1 Analyse chimique du phosphate dicalcique dihydraté	99
I.2.2 Caractérisation par infrarouge du phosphate dicalcique dihydraté	99
I.2.3 Caractérisation par diffraction des rayons X du phosphate préparé.....	101

I.2.4 Caractérisation par spectroscopie de photoélectron X (XPS)	102
II. Etude de la rétention des ions Ni ²⁺ par le phosphate dicalcique dihydraté	103
II.1 Protocole expérimental	103
II.2 Analyse chimique de la solution résiduelle	103
II.3 Analyse par XPS du phosphate isolé après 1200 minutes d'exposition	105
II.4 Analyse par diffraction des rayons X des solides résiduels	106
II.5 Analyse par spectroscopie infrarouge des solides résiduels	109
II.6 Analyse thermogravimétrique.....	112
II.7 Analyse par microscopie électronique à transmission à balayage couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX/MEB).....	114
II.8 Analyse par spectroscopie de photoélectrons X	115
III. Discussion et interprétation des résultats	117
III.1 Preuves de rétention des ions nickel par le phosphate dicalcique dihydraté.	117
III.2 Mécanismes de rétention des ions nickel par le phosphate dicalcique dihydraté.....	118
IV. Conclusion	124
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	125
Références bibliographiques	128
ANNEXE I	139
A.1 Identification du produit de décomposition du phosphate tricalcique	139
ANNEXE II.....	141
A.II Caractérisation du phosphate dicalcique dihydraté synthétisé au laboratoire	141
A.II.1 Analyse du phosphate par EDX/MEB	141
A.II.2 Analyse thermique du phosphate préparé.....	142
ANNEXE III	144
A.III. Caractérisation du phosphate résiduel récupéré après traitement de la solution de nickel par le phosphate dicalcique dihydraté, pendant 8740 minutes.....	144
ANNEXE IV	146
A.IV Mise en évidence de la transformation progressive du phosphate dicalcique en phosphate de nickel lors du traitement de la solution de nickel.....	146
ANNEXE V.....	148
A.V Mise en évidence de la présence des phases constituant les solides résiduels produits à partir du phosphate dicalcique dihydraté exposé à la solution de nickel pendant des durées supérieures à 1200 minutes.	148

LISTE DES ABREVIATIONS

XRD	Diffraction des rayons X
XPS	Spectroscopie des photoélectrons X
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ATR	Réflexion totale atténuée
ATD/ATG	Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie
ICP	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
STEM/XEDS	Microscopie électronique à transmission à balayage couplée à la spectroscopie dispersive d'énergie à rayons X
U. A.	Unité arbitraire
SAT	Satellites

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I

Figure I. 1: Projection sur le plan (001) de la maille de l'hydroxyapatite.	9
Figure I. 2: Représentation de l'environnement des deux types de sites calcium de l'hydroxyapatite.	10
Figure I. 3: Projection sur la face (010) de la structure cristalline du phosphate dicalcique dihydraté; les pointillés représentent les liaisons hydrogène ^{79,80}	16

CHAPITRE II

Figure II. 1: Diagramme énergétique schématisant le principe de l'XPS	27
Figure II. 2: Processus de relaxation en XPS	28
Figure II. 3: Schéma représentatif des déplacements chimiques en XPS	31
Figure II. 4: Photo du dispositif à vide et du spectromètre XPS	32
Figure II. 5: Schéma représentatif de la condition de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.	34
Figure II. 6: Tube à rayons X	35
Figure II. 7 : Transitions électroniques responsables de la production des rayons X	36

CHAPITRE III

Figure III. 1: Spectre XPS du phosphate préparé puis séché à 80°C.	46
Figure III. 2: Spectre infrarouge du phosphate séché à l'étuve à 80°C.	47
Figure III. 3 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate tricalcique séché à 80°C.	48
Figure III. 4: Spectre infrarouge du phosphate précipité puis lyophilisé.	50
Figure III. 5: Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate précipité puis lyophilisé.	51
Figure III. 6: Spectre infrarouge du solide résiduel isolé après exposition à la solution de Ni ²⁺	53
Figure III. 7: Diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel retiré de la solution de Ni ²⁺	54
Figure III. 8: Spectres XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel retiré de la solution de nickel (b).	55
Figure III. 9: Taux de rétention des ions métalliques Ni ²⁺ , Cu ²⁺ et Co ²⁺ par le phosphate amorphe (les valeurs indiquées représentent le pH mesuré à la fin de chaque traitement).	56

Figure III. 10: Spectre infrarouge du solide résiduel retiré après exposition à la solution des ions Cu^{2+}	57
Figure III. 11: Diagramme de diffraction des rayons X du solide récupéré après exposition à la solution des ions Cu^{2+}	58
Figure III. 12: Spectre XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel extrait de la solution de cuivre (b).....	59
Figure III. 13: Spectre infrarouge du solide résiduel isolé de la solution de cobalt.	60
Figure III. 14: Diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel séparé de la solution de cobalt.	61
Figure III. 15: Spectre XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel après exposition séparé à la solution de cobalt (b).	62
Figure III. 16: Diagramme de diffraction X du phosphate initial (a) et du phosphate résiduel séparé de la solution de nickel (b).....	65
Figure III. 17: Spectres XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel séparé de la solution de Ni(II) (b)	65
Figure III. 18: Taux de rétention des ions métalliques Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par le phosphate apatitique (les valeurs indiquées représentent le pH mesuré à la fin de chaque traitement). ...	66
Figure III. 19: Diagrammes de diffraction X du phosphate apatitique (a) et du solide résiduel séparé de la solution de cuivre (b).....	67
Figure III. 20: Spectres XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel isolé de la solution de Cu(II) (b).....	68
Figure III. 21: Diagrammes de diffraction X du phosphate séché (a) et du phosphate résiduel séparé de la solution de cobalt (b).	69
Figure III. 22: Spectres XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel isolé de la solution de Co(II) (b).....	70
Figure III. 23 : Diagrammes de diffraction des rayons X des solides résiduels isolés après traitements des solutions de cuivre réalisés par une masse initiale de 0,32 g traitée pendant 120 heures (a) et une masse de 0,16 g traitée pendant 48 heures (b).	73
Figure III. 24 : Spectre XPS du solide résiduel récupéré après traitement de la solution de cuivre pendant 120 heures.....	74
Figure III. 25 : Spectre XPS du solide résiduel récupéré après traitement de la solution de cuivre pendant 120 heures [région [920-970] Cu(2p)].....	75
Figure III. 26 : Représentation des sites de type I (Cu-O octaèdre) et de type II (Cu-O bipyramide ¹⁴⁹	76
Figure III. 27: Spectre XPS du phosphate tricalcique (a) et du phosphate résiduel isolé après traitement dans de l'eau pure (b)	78
Figure III. 28: Diagrammes de diffraction des rayons X du phosphate tricalcique amorphe (a) et du phosphate résiduel isolé après traitement dans de l'eau pure (b).....	78

CHAPITRE IV

Figure IV. 1 : Evolution en fonction du temps du pourcentage d'ions Co^{2+} retirés de la solution et du pourcentage d'ions Ca^{2+} libérés dans la solution.....	86
Figure IV. 2 : Evolution en fonction du temps de traitement de la quantité de cobalt retiré par rapport à la quantité de calcium.	88
Figure IV. 3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des solides résiduels récupérés après des durées de traitement de 60 minutes (a), de 120 minutes (b), de 595 minutes (c), de 1005 minutes (d), de 2120 minutes (e) et de 2880 minutes (f).	88
Figure IV. 4 : Présentation des raies intenses des diagrammes de diffraction des rayons X des solides résiduels récupérés après des durées de traitement croissantes.	89

Figure IV. 5 : Spectres infrarouges des solides résiduels récupérés après des durées de traitement de 60 minutes (a), de 120 minutes (b), de 595 minutes (c), de 1005 minutes (d), de 2120 minutes (e) et de 2880 minutes (f).	91
--	----

CHAPITRE V

Figure V. 1 : Spectre infrarouge du phosphate dicalcique dihydraté préparé au laboratoire. 100	
Figure V. 2 : Diffractogramme des rayons X du phosphate préparé au laboratoire.	101
Figure V. 3 : Spectre XPS du phosphate dicalcique dihydraté synthétisé	102
Figure V. 4 : Taux des ions Ni ²⁺ éliminés (a) et taux de calcium transféré à la solution (b). 104	
Figure V. 5 : Spectres XPS de phosphate après exposition à la solution d'ions nickel.....	105
Figure V. 6 :Diagrammes de diffraction des rayons X du phosphate avant (a) et après exposition à la solution d'ions nickel pendant 90 min (b) 420 min (c) 1200 min (d) 1680 min (e) 2900 min (f) 6000 min (g) et 8740 min (h).....	106
Figure V. 7 : Diagrammes de diffraction du phosphate (a) et des phosphates isolés après 90 min (b) 420 (c) 1200 min (d) 1680 min (e) 2900 min (f) 6000 min (g) 8740 min (h) de traitement (les traits verticaux sont dessinés pour mettre en évidence le déplacement des raies de diffraction).....	107
Figure V. 8 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate solide isolé après 8740 minutes de traitement.	108
Figure V. 9 : Spectres infrarouge du phosphate avant (a) et après exposition à la solution d'ions nickel pendant 90 min (b) 420 min (c) 1200 min (d) 1680 min (e) 2900 min (f) 6000 min (g) et 8740 min (h).	110
Figure V. 10 : Spectre IR du phosphate solide isolé après 8740 min d'exposition.	111
Figure V. 11 : Courbes d'analyse thermogravimétrique du phosphate initial (a) et du solide résiduel isolé après 8740 min d'exposition à la solution de nickel (b).	113
Figure V. 12 : Spectre EDX/MEB du phosphate solide résiduel isolé après 8740 minutes d'exposition à la solution de nickel.	114
Figure V. 13 : Spectre XPS du phosphate solide résiduel isolé après 8740 minutes d'exposition à la solution de nickel.	115
Figure V. 14 : Présentation des pics XPS dans la région Ni(2p)	116
Figure V. 15 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate dicalcique dihydraté après son exposition à l'eau pure pendant 1200 min (les raies de diffraction du phosphate initial, du phosphate octocalcique et de l'hydroxyapatite sont repérées sur le diagramme. ...	123

ANNEXES

ANNEXE I

Figure A.I. 1 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate tricalcique apatitique calciné à 900°C pendant 10 heures.	140
---	-----

ANNEXE II

Figure A.II. 1 : Image MEB du phosphate préparé (A) et analyse élémentaire réalisée par EDX (B)	141
Figure A.II. 2 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate dicalcique dihydraté après chauffage à 180°C pendant 2 heures.....	142
Figure A.II. 3 : Spectre infrarouge du phosphate dicalcique anhydre.....	143

ANNEXE III

Figure A.III. 1 : Courbes ATG et ATD du phosphate de nickel produit après traitement de la solution de nickel par le phosphate dicalcique dihydraté pendant 8740 minutes.	144
--	-----

Figure A.III. 2 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate produit après traitement de la solution de nickel pendant 8740 min puis calciné à 900°C pendant 10 heures.	145
---	-----

ANNEXE IV

Figure A.IV. 1 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des solides résiduels produits lors du traitement de la solution nickel par le phosphate dicalcique après des durées de 1200 minutes (a), 6000 minutes (b) et 8740 minutes (c).	147
Figure A.IV. 2 : Courbes d'analyse thermique différentielle des solides résiduels produits lors du traitement de la solution nickel par le phosphate dicalcique après des durées de 1200 minutes (a), 6000 minutes (b) et 8740 minutes (c).	147

ANNEXE V

Figure A.V. 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des solides récupérés après traitement de la solution de nickel pendant 6000 minutes (a) et 8740 minutes (b) puis calcinés à 900°C pendant 10 heures.	148
--	-----

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I

Tableau I. 1: Désignations, formules chimiques et rapports atomiques Ca/P de différents phosphates de calcium.	8
--	---

CHAPITRE III

Tableau III. 1 : Résultats des dosages du calcium et du phosphore du phosphate séché à 80°C.	44
Tableau III. 2: Energies de liaison et attributions des pics XPS du phosphate préparé puis séché à 80°C ¹³⁷ .	46
Tableau III. 3: Position et attribution des bandes d'absorption infrarouge du phosphate fraîchement préparé puis séché à l'étuve.	48
Tableau III. 4: Les bandes IR observées dans le spectre du solide résiduel retiré après exposition à la solution des ions Cu ²⁺ et leurs attributions.	57
Tableau III. 5 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel (Cu ₂ (PO ₄)(OH)).	58
Tableau III. 6: Les bandes IR observées dans le spectre du solide résiduel isolé de la solution de cobalt et leurs attributions	61
Tableau III. 7: Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel (Co ₃ (PO ₄) ₂ .8H ₂ O).	62

CHAPITRE V

Tableau V. 1 : Résultats des dosages du calcium et du phosphore dans le phosphate préparé.	99
Tableau V. 2 : Les bandes IR observées dans le spectre du phosphate préparé et leurs attributions.	100
Tableau V. 3 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate préparé au laboratoire.	101
Tableau V. 4 : Energies de liaison et attributions des pics observé sur le spectre XPS phosphate préparé.	102
Tableau V. 5 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate solide isolé après 8740 minutes de traitement.	109

Tableau V. 6 : Attribution des bandes observées dans le spectre IR du solide isolé après 8740 minutes d'exposition par référence aux données de la littérature ¹⁶⁷ 111

ANNEXES

ANNEXE I

Tableau A.I. 1 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate tricalcique apatitique calciné à 900°C 140

ANNEXE II

Tableau A.II. 1 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate dicalcique anhydre préparé (DCPA). 143

ANNEXE III

Tableau A.III. 1 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate produit après traitement de la solution de nickel pendant 8740 min puis calciné à 900°C pendant 10 heures 145

ANNEXE V

Tableau A.V. 1 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel obtenu de la solution de nickel pendant 6000 minutes et calciné 900°C pendant 10 heures 149

RESUME

Le présent travail porte sur l'étude de la rétention en solutions aqueuses des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par le phosphate tricalcique amorphe et par le phosphate tricalcique apatitique et des ions Ni^{2+} par le phosphate dicalcique dihydraté. Dans cette étude, les solutions des ions métalliques considérés sont traitées séparément par les phosphates de calcium solides pendant des durées déterminées. Après chaque traitement, les phosphates solides résiduels ainsi formés sont isolés des solutions par filtration, lavés, séchés puis ensuite analysés par diverses techniques d'analyse, notamment la spectroscopie de photoélectrons X, la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption infrarouge et la spectroscopie à plasma à couplage inductif. Les résultats de ces analyses mettent en évidence l'habilité de ces phosphates à immobiliser des quantités variables des ions métalliques considérés et permettent d'identifier les mécanismes qui interviennent dans ces processus d'immobilisation. Dans le cas de la solution de nickel traitée par le phosphate tricalcique amorphe ou par le phosphate tricalcique apatitique, ces mécanismes correspondent à un simple échange ionique avec le calcium et n'induisent aucun changement de structure des deux phosphates. Dans le cas des solutions de cuivre et de cobalt, ces mécanismes font intervenir la dissolution des deux phosphates et la précipitation de nouveaux phosphates métalliques dont les structures s'identifient respectivement à $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ et à $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Pour ce qui concerne la solution de nickel traitée par le phosphate dicalcique dihydraté, les résultats obtenus montrent que le transfert de ces ions de la solution au phosphate solide est fortement conditionné par la durée de traitement. Pour des durées qui s'étendent jusqu'à 1200 minutes, le transfert est dominé par l'échange ionique entre le nickel et le calcium et produit des solutions solides de même structure que le phosphate dicalcique dihydraté et dont la composition limite est décrite par $\text{Ca}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Au-delà de cette durée de traitement, le transfert fait intervenir la dissolution de la solution solide limite et la précipitation d'un phosphate mixte de composition donnée par $\text{Ca}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et de structure identifiée à $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ce phosphate mixte, mis en évidence pour la première fois, se transforme ensuite progressivement et se convertit totalement en $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ après environ 8740 minutes de traitement.

ABSTRACT

This work relates to the study of the retention of nickel, copper and cobalt ions by amorphous tricalcium phosphate and by apatitic tricalcium phosphate as well as the retention of nickel ions by dicalcium phosphate dihydrate. The experimental method used in this study consists in treating at ambient temperature and with stirring, the aqueous solutions of nickel, copper or cobalt taken separately by the solid phosphates. After selected treatment times, the residual solids formed are isolated from the solutions by filtration and are washed, dried and then identified by various techniques, in particular X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray diffraction and infrared absorption spectroscopy. The chemical compositions of these solids as well as those of the treated solutions have been appropriately determined by standard chemical analyzes or by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. All the results of these identifications and analyzes clearly demonstrate the ability of amorphous tricalcium phosphate, apatitic tricalcium phosphate and dicalcium phosphate to remove metal ions from aqueous solutions and assist in identifying the mechanisms involved in the transfer of these metal ions from solutions. Thus, in the case of nickel solutions treated with amorphous phosphate or apatitic phosphate, these mechanisms correspond to a simple exchange between nickel and calcium and occur without any modification of the structure of these phosphates. While for copper and cobalt solutions exposed to these phosphates, the transfer involves the dissolution of the starting phosphates and the precipitation of new metal phosphates whose structures are identified respectively as $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ and $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. In the case of the nickel solution treated with dicalcium phosphate dihydrate, the mechanism of nickel ion transfer takes place in two sequences depending on the exposure time. For an exposure time of less than 1200 minutes, the transfer is dominated by a substitution process, as evidenced by the equimolar exchanges between the nickel extracted from the solution and the calcium released by the phosphate, as well as by the conservation of the structure of residual solids. This process leads to the formation of a series of solid solutions of structure isomorphic to the initial phosphate and whose limit is described by $\text{Ca}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. For an exposure time greater than 1200 minutes, the transfer occurs by the dissolution of the ultimate solid solution and the precipitation of a new metal phosphate of composition given by $\text{Ca}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and whose structure is isomorphic to $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. This new phosphate, identified for the first time, then gradually transforms and completely converts into $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ after 8740 minutes.

INTRODUCTION GENERALE

Les métaux lourds sont les principaux polluants inorganiques des eaux usées produites dans les zones où les activités industrielles sont intenses. En raison de leurs effets nocifs, ces polluants sont soumis à des réglementations strictes vis-à-vis de leurs teneurs dans l'environnement. Il est donc tout à fait naturel que la demande en matériaux et en technologies susceptibles de convertir ces polluants toxiques de formes labiles en formes plus insolubles ou moins disponibles augmente. Les critères fixés pour le choix de tels matériaux et technologiques doivent évidemment inclure les coûts de mise en œuvre et de fonctionnement mais aussi l'efficacité des processus sélectionnés ¹⁻³.

Contrairement aux polluants organiques qui peuvent être facilement dégradables, leurs homologues inorganiques s'avèrent plus nocifs pour tous les écosystèmes, à cause de leur stabilité et leur persistance dans la nature. Rejeter sans traitement préalable dans un milieu récepteur, ces polluants auront tendance à s'accumuler et devenir sources de divers problèmes⁴. De telles situations ont été d'ailleurs à l'origine de l'établissement de feuilles de route plus adaptées pour la protection de l'environnement et qui sont énoncées à travers des directives destinées à combler et homogénéiser les politiques environnementales communes⁵. Il s'agit d'identifier des micropolluants émergents organiques et minéraux de types pesticides, déchets médicaux et pharmaceutiques, hydrocarbures ou métaux lourds et par voie de conséquence, de développer de nouvelles techniques de traitement efficaces et peu coûteuses des eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel ^{3,5-8}.

Les principaux procédés d'épuration des eaux usées actuellement utilisés, s'appuient sur des traitements physiques (décantation, filtration membranaire...), physico-chimiques (précipitation chimique, coagulation-floculation, adsorption...) ou biologiques (filtres biologiques, boues activées...) ⁹⁻¹⁵. Parmi ces procédés, les essais d'adsorption connaissent un essor important ^{9,16,17}. Ils consistent à exploiter des matériaux d'origine naturelle ou synthétique

dont les coûts d'élaboration restent accessibles. Il s'agit en particulier des argiles, des silices, des zéolites, du charbon, des phosphates de calcium ou d'autres matériaux recyclés ou issus de la biomasse. Parmi ces matériaux, le charbon actif se distingue par ses capacités d'adsorption intéressantes. Toutefois, son efficacité à éliminer les polluants minéraux (métaux lourds) reste assez limitée et son coût de production reste relativement élevé. Il s'est avéré alors naturel que les recherches s'orientent vers des matériaux alternatifs peu coûteux et efficaces vis-à-vis de ces polluants ¹⁸⁻²⁵.

Les phosphates de calcium en tant que matériaux disponibles et faciles à préparer se sont révélés être d'excellents candidats comme supports à utiliser dans les procédés d'immobilisation des métaux lourds. Une telle application s'ajoute d'ailleurs aux nombreuses autres utilisations qui impliquent ces matériaux grâce à leurs propriétés distinctives. En effet, il est bien établi que conjointement à leurs interventions dans les applications conventionnelles relatives aux secteurs de l'agriculture ou bien au domaine de la chimie analytique ou encore aux formulations des détergents, les phosphates parviennent à conquérir des domaines plus sensibles, en particulier la médecine, la catalyse et l'environnement.

Grâce aux analogies de structures et de compositions chimiques que les phosphates de calcium manifestent par comparaison aux parties inorganiques des tissus calcifiés (os et dents), ces composés se sont montrés d'excellents biomatériaux pour les prothèses osseuses et dentaires. A ce propos, il y a lieu de préciser que les premiers essais consacrés à l'utilisation de ces phosphates dans le cadre d'une thérapie osseuse, ont été réalisés en 1920 ²⁶. Ces essais portant sur l'implantation du phosphate tricalcique apatitique chez un lapin, ont mis en évidence l'action stimulante de ce composé sur l'ostéogenèse. Une telle découverte a tout simplement impulsé les recherches destinées à l'utilisation des phosphates en tant que biomatériaux de substitution et de prothèse ²⁷⁻³⁵.

En exploitant les facilités de substitutions anioniques et cationiques que les structures des phosphates de calcium offrent, il a été possible de préparer des étendues variées de composés mixtes dotés d'activités catalytiques remarquables. De telles propriétés ont permis alors à ces matériaux d'intervenir en tant que catalyseurs actifs pour des réactions de synthèses organiques, des réactions de synthèses asymétriques et pour les réactions de production des biodiesels³⁶⁻⁴⁰.

En tirant profit également des diverses substitutions que tolèrent les structures de ces phosphates, il a été possible de les positionner comme excellentes matrices de stockage d'éléments radioactifs et comme supports appropriés pour l'immobilisation des ions métalliques⁴¹⁻⁴⁴. A ce propos, les premiers essais sur la rétention des ions métalliques ont été réalisés en 1981 par Suzuki et al.,⁸ en opérant sur une hydroxyapatite stœchiométrique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et de rapport atomique $\text{Ca/P} = 1,67$. Le choix de ce phosphate émane de l'étendue de sa stabilité dans différents milieux.

Par rapport à l'hydroxyapatite, tous les autres phosphates de calcium de rapports atomiques Ca/P inférieurs à 1,67 s'avèrent être peu solubles et donc relativement moins stables. Ces phosphates introduits en solution, évoluent spontanément et se convertissent en hydroxyapatite. L'instabilité relative de ces phosphates a considérablement limité les essais relatifs à leur utilisation dans les processus de rétention et d'immobilisation des ions métalliques en solution. Tenant compte de la complexité des processus qui contrôlent leurs transformations en solutions aqueuses, il paraissait imprudent de tenter tout essai d'évaluation de leurs capacités à retenir des ions métalliques en solution.

Ce travail qui s'inscrit dans le cadre de recherches menées au laboratoire depuis plusieurs années et dédiées à l'évaluation de l'habilité des phosphates de calcium de rapports atomiques Ca/P inférieurs à 1,67 à immobiliser divers ions métalliques, concerne l'étude de la rétention d'ions métalliques par le phosphate tricalcique amorphe, le phosphate tricalcique

apatitique et le phosphate dicalcique dihydraté. Il sera présenté dans cinq chapitres. Le premier chapitre sera consacré à une synthèse bibliographique sur les phosphates de calcium, leurs caractéristiques et leurs applications. Il présentera également les principaux travaux qui ont été destinés à l'étude de la rétention d'ions métalliques par les phosphates.

Le second chapitre présentera les principales techniques exploitées dans la réalisation de cette étude. Certaines de ces techniques d'utilisation courante, notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'analyse thermogravimétrique, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie d'émission atomique à coulage inductif par plasma, ne seront décrites que succinctement. Une autre technique non conventionnelle a été utilisée dans cette étude. Il s'agit de la spectroscopie de photoélectrons des rayons X, dont le principe et les conditions de mise en œuvre seront explicités de façon relativement exhaustive.

Le troisième chapitre portera sur la présentation et l'interprétation des principaux résultats obtenus dans l'étude de la rétention des ions nickel, cuivre et cobalt par le phosphate tricalcique amorphe et par le phosphate tricalcique apatitique. Dans ce chapitre, les différences de réactivité des deux phosphates vis-à-vis des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} sont mises en évidence. Les résultats relatifs à l'étude de l'effet de la durée de traitement d'une solution de cuivre et l'effet de la masse de solide exploitée, sur la réactivité du phosphate tricalcique apatitique sont également décrits dans ce chapitre.

Le quatrième chapitre concernera l'étude de la conversion du phosphate tricalcique amorphe en présence des ions cobalt. Dans ce chapitre, seront présentés les principaux résultats relatifs au suivi des changements qui s'opèrent sur le phosphate solide et sur la solution des ions cobalt, lorsqu'ils sont mis au contact pendant différentes durées.

Le cinquième chapitre portera sur l'étude de la rétention des ions nickel par le phosphate dicalcique dihydraté. Il sera consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats cumulés

à travers les analyses des solides résiduels produits lors du traitement d'une solution aqueuse d'ions Ni^{2+} par le phosphate considéré. Dans ce chapitre, seront présentées les étapes de la conversion de ce phosphate en solutions solides de type $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puis en phosphate métallique de structure $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

La dernière partie synthétise le travail réalisé dans cette étude à travers une conclusion générale et présente les ouvertures et perspectives qui émanent de l'ensemble des résultats obtenus.

CHAPITRE I : GENERALITES

I. Généralités sur les phosphates de calcium

Les phosphates de calcium ou plus exactement les orthophosphates de calcium constituent une famille de composés de structure cristalline et de composition chimique très variées. Selon des considérations purement qualitatives, ces composés peuvent être considérés comme produits de la neutralisation de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 par la chaux $Ca(OH)_2$. Conformément à ces considérations, la neutralisation de la première acidité générerait les sels monobasiques qui sont le phosphate monocalcique monohydraté et le phosphate monocalcique anhydre. La neutralisation de la deuxième acidité produirait les sels dibasiques qui sont le phosphate dicalcique dihydraté et le phosphate dicalcique anhydre. La neutralisation de la troisième acidité conduirait aux sels tribasiques dont le phosphate octocalcique, le phosphate tricalcique et l'hydroxyapatite. Le tableau (I.1) regroupe les désignations, les formules chimiques et les rapports atomiques Ca/P des différents phosphates de calcium.

Tableau I. 1: Désignations, formules chimiques et rapports atomiques Ca/P de différents phosphates de calcium

Phosphate de calcium	Formule chimique	Ca/P
Phosphate monocalcique anhydre	$Ca(H_2PO_4)_2$	0,5
Phosphate monocalcique monohydraté	$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$	0,5
Phosphate dicalcique anhydre	$CaHPO_4$	1
Phosphate dicalcique dihydraté	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1
Phosphate octocalcique triclinique	$Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2 \cdot 5H_2O$	1,33
Phosphate octocalcique apatitique	$Ca_8(PO_4)_{3,5}(HPO_4)_{2,5}(OH)_{0,5}$	1,33
Phosphate octocalcique amorphe	$Ca_8(PO_4)_4(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$	1,33
Phosphate tricalcique apatitique	$Ca_9(PO_4)_5(HPO_4)(OH)$	1,5
Phosphate tricalcique amorphe	$Ca_9(PO_4)_6 \cdot nH_2O$	1,5
Hydroxyapatite phosphocalcique	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67

Parmi ces phosphates, l'hydroxyapatite stœchiométrique de formule : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ a suscité beaucoup d'intérêt en raison de ses propriétés particulières. Sa composition chimique

et sa structure, similaires à celles de la partie minérale des tissus calcifiés (os et dents) couplées à son pouvoir de biocompatibilité et de biodégradabilité ont été à l'origine de son implication dans la fabrication de biomatériaux de prothèses osseuses et dentaires ⁴⁵⁻⁵⁵.

Les diverses substitutions anioniques et cationiques que tolère la structure de l'hydroxyapatite, offrent la possibilité d'élaboration de matériaux dotés de propriétés physico-chimiques particulières. En effet, par la nature des éléments cationiques et/ou anioniques impliqués dans les différents processus de substitution, les matériaux obtenus se sont avérés réactifs vis-à-vis de nombreuses réactions catalytiques ⁵⁶. Ces réactions concernent les synthèses organiques ^{39,57-59}, les synthèses asymétriques relatives à l'obtention d'énantiomères purs ⁶⁰, la production des biodiésels, la conversion du cyclohexanol en cyclohexanone. Elles portent également sur les processus de polymérisation à travers la déshydrogénation et la déshydratation des alcools primaires ainsi que la transformation de sucres ⁶¹.

La méthode adoptée dans la synthèse de l'hydroxyapatite influence fortement sur sa composition chimique (sa stœchiométrie) et sa structure. En général, la préparation par précipitation entre 25 et 100°C conduit à des solides de stœchiométries différentes qui sont amorphes ou bien cristallisés ^{48,50,52,62}. Dans ce dernier cas, les solides produits cristallisent généralement dans une maille hexagonale, groupe d'espace $P6_3/m$ (Figure (I.1))

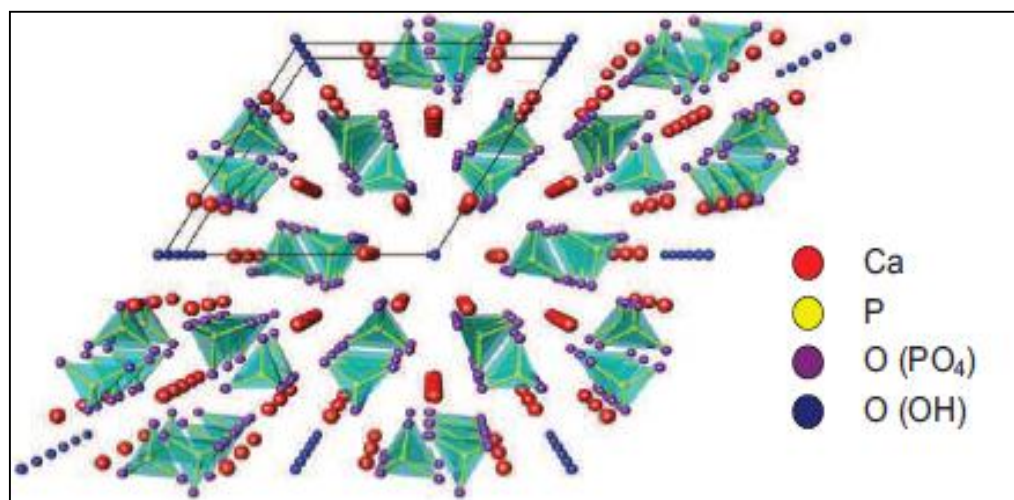


Figure I. 1: Projection sur le plan (001) de la maille de l'hydroxyapatite.

Une des particularités de la structure hexagonale de l'hydroxyapatite est de présenter deux types différents de sites de calcium non équivalents notés Ca(1) et Ca(2).

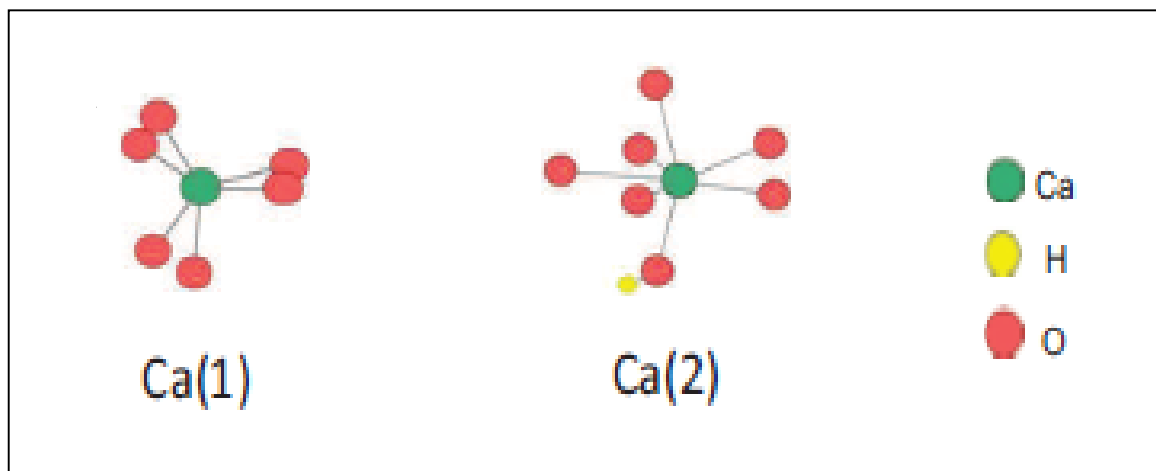


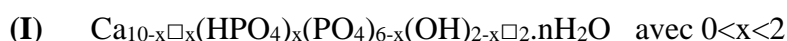
Figure I. 2: Représentation de l'environnement des deux types de sites calcium de l'hydroxyapatite.

Comme le décrit le schéma représenté sur la figure (I.2), les ions calcium des sites notés Ca(1) sont hexacoordonnés avec les oxygènes portés exclusivement par le groupement phosphate. Par contre au niveau des sites Ca(2), les ions calcium sont en coordination avec l'oxygène du groupement hydroxyle en plus des six autres oxygènes du groupement phosphate.

Dans cette structure, les groupements hydroxyles OH s'organisent selon des colonnes dans des tunnels parallèles à l'axe c et de diamètre 0,27 nm. Ces colonnes sont situées au centre de triangles constitués de trois atomes de calcium.

En termes de substitutions, les ions Ca^{2+} peuvent être substitués par des ions monovalents : Na^+ , K^+ ..., ou des ions divalents Ba^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ..., ou trivalents La^{3+} , Eu^{3+} ..., ou même par des lacunes. Les groupements PO_4^{3-} peuvent être remplacés par des ions trivalents VO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ou bivalents CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} ..., avec dans ce dernier cas, l'établissement de lacunes cationiques pour contrebalancer le déficit de charges négatives. Enfin, les anions OH^- peuvent être substitués par des halogénures Cl^- , Br^- , I^- , par des ions bivalents CO_3^{2-} , O^{2-} ou par des lacunes. Cependant, il est important de préciser que toutes les études réalisées sur les hydroxyapatites, révèlent que les sites occupés par les ions PO_4^{3-} ne peuvent jamais être

lacunaires. Les divers phosphates de calcium (non carbonatés) de structures apatitiques qui se forment par précipitation rapide au voisinage de la température ambiante possèdent tous des rapports atomiques Ca/P plus faibles que le rapport relatif à l'hydroxyapatite (Ca/P= 1,67)^{63,64}. Des formules chimiques ont été proposées pour décrire ces apatites phosphocalciques non stœchiométriques⁶⁵. Il s'agit par exemple de :



On a aussi proposé des compositions décrites par⁶⁶ :



D'autres suggestions ont été formulées et correspondent à^{66,67} :



Indépendamment de ces différentes propositions, un intérêt particulier peut être accordé au composé caractérisé par $x=1$ dans la formule (I) et (II), par $x=0$ dans la formule (III) et par $x=1$ et $y=0$ dans la formule (IV), il s'agit du phosphate tricalcique $Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)$. La partie suivante sera consacrée à une présentation succincte de ce phosphate.

II. Le phosphate tricalcique

L'appellation phosphate tricalcique regroupe une famille de phosphate dont le rapport atomique Ca/P est égal à 1,5. Il peut être préparé sous différentes formes et variétés allotropiques. La forme obtenue par précipitation à basse température par addition en milieu basique, d'un sel de calcium à un sel de l'acide phosphorique (H_3PO_4), correspond suivant le cas, au phosphate tricalcique amorphe ($Ca_9(PO_4)_6 \cdot nH_2O$) ou bien au phosphate tricalcique de structure apatitique de formule ($Ca_9(HPO_4)(PO_4)_5(OH)$). Deux variétés notées β - $Ca_3(PO_4)_2$ et α - $Ca_3(PO_4)_2$ sont produites par calcination du phosphate amorphe ou du phosphate apatitique à des températures allant de 900°C à 1125°C.

Dans l'objectif de mettre la lumière sur les différences entre ces orthophosphates, une mise au point sur les caractéristiques du phosphate tricalcique amorphe et apatitique sera donnée dans les parties suivantes.

II.1 Le phosphate tricalcique amorphe

Le phosphate tricalcique amorphe de formule générale $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ a été identifié dans les calcifications pathologiques des tissus mous, dans la composition de l'os et dans l'émail dentaire⁶⁸. Ce phosphate peut être préparé soit en milieu aqueux par hydrolyse de la brushite⁶⁹ ou par double décomposition⁶⁶ ou bien en milieu hydroalcoolique par double décomposition⁶⁷.

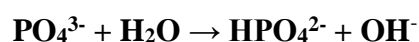
En tant que composé amorphe de structure désordonnée à longue distance, le phosphate tricalcique amorphe a été décrit comme étant constitué de micro domaines ou clusters ordonnés de diamètre 95 nm renfermant 9 ions Ca^{2+} et 6 groupements PO_4^{3-} . Ces microdomaines se présenteraient sous forme de sphères de dimensions de 3000 à 10000nm, visibles par microscopie électronique. Au niveau de ces microdomaines, les espaces interstitiels seraient occupés par des molécules d'eau⁷⁰⁻⁷³. Conformément à cette description, il a été admis que les écarts par rapport à la valeur 1,5 que présentent les autres phosphates de calcium amorphes, seraient la conséquence d'adsorption sélective d'ions calcium ($\text{Ca/P} > 1,5$) ou d'ions phosphate ($\text{Ca/P} < 1,5$).

Dans une étude consacrée à la préparation du phosphate tricalcique amorphe et à son évolution, Heughebaert et al.,⁶⁶ ont montré que la précipitation rapide à température ambiante par mélange d'une solution basique de nitrate de calcium et d'une solution aqueuse de di-ammonium hydrogénophosphate, conduit à la formation d'un gel de phosphate tricalcique amorphe. Lorsque ce phosphate fraîchement préparé est séché par lyophilisation à la température de l'azote liquide, sa composition et sa structure se conservent pendant de longues durées.

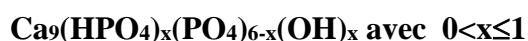
II.2 Le phosphate tricalcique apatitique

Le phosphate tricalcique apatitique de formule chimique générale $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$ est la variété cristallisée du phosphate tricalcique amorphe obtenue à basse température.

Heughebaert et al.,⁶⁶ ont montré que le phosphate tricalcique amorphe fraîchement préparé puis séché à l'étuve à des températures comprises entre 20°C et 80°C se transforme progressivement en phosphate cristallisé de structure apatitique. Cette transformation thermiquement activée est due à l'hydrolyse interne des groupements PO_4^{3-} qui se produit conformément à la réaction schématisée par :



et qui génère une famille de solides monophasés répondant à la formule suivante :



Des mesures calorimétriques corrélées à des analyses par diffraction X et par spectroscopie IR, montrent que la conversion du phosphate amorphe se produit dès que x atteint une valeur de 0,5. Des études cinétiques révèlent que cette conversion est gouvernée par de nombreux paramètres expérimentaux notamment la température de séchage, le taux d'humidité et la composition chimique de la solution de précipitation. En effet, certains ions tels que les ions carbonates et les ions Mg^{2+} semblent inhiber cette conversion.

En comparant le phosphate tricalcique apatitique à l'hydroxyapatite, il apparaît clairement que ce phosphate présente un site Ca^{2+} et un site OH^- lacunaire. Son diagramme de diffraction des rayons X^{66,67,74} montrant les principales raies caractéristiques de l'apatite témoigne, néanmoins, d'un état de cristallisation relativement médiocre. Par rapport à tous les phosphates de calcium obtenus par précipitation rapide en milieu aqueux, le phosphate tricalcique reste le plus stable. Par contre, lorsque les réactions de précipitation sont effectuées

dans un milieu partiellement aqueux, on assiste à la formation du phosphate octocalcique amorphe de formule $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ⁶⁷.

Lebugle et al., ⁷⁵ ont montré que l'hydrolyse interne de ce phosphate amorphe conduit, comme dans le cas du phosphate tricalcique à sa cristallisation et à la formation d'un phosphate octocalcique apatitique par hydrolyse des groupements PO_4^{3-} .

III. Le phosphate dicalcique

Le phosphate dicalcique se présente sous deux formes différentes qui ont un rapport $\text{Ca/P} = 1$ et qui se distinguent par leur taux d'hydratation. On distingue le phosphate dicalcique dihydraté désigné par la brushite et le phosphate dicalcique anhydre appelé monétite.

III.1 Le phosphate dicalcique dihydraté

La synthèse du phosphate dicalcique se fait selon plusieurs méthodes. La neutralisation de la deuxième acidité de l'acide orthophosphorique conduit aux sels hydrogénophosphates de calcium de rapport atomique $\text{Ca/P}=1$ dont le phosphate dicalcique dihydraté, de formule chimique $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ce phosphate est obtenu par double décomposition en utilisant un sel de calcium soluble notamment $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et un sel de phosphate, en particulier $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , KH_2PO_4 ou K_2HPO_4 pris en quantités stœchiométriques. Il peut être également préparé par neutralisation de l'acide phosphorique H_3PO_4 par la chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ferreira et al., ⁷⁶ ont montré que la précipitation du phosphate dicalcique dihydraté en mélangeant une suspension d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et une solution d'acide orthophosphorique (H_3PO_4) en quantités équimolaires, dans un système discontinu à 25°C , se déroule en 5 étapes :

- a) Précipitation spontanée de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dont la croissance et la stabilisation sont essentiellement dues à la consommation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ non encore dissoute ;

- b) Dissolution complète de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et croissance cristalline de l'hydroxyapatite ;
- c) Formation du premier nucléon de phosphate sur la surface de l'hydroxyapatite ;
- d) Coexistence du phosphate et de l'hydroxyapatite en solution ;
- e) Transformation de l'hydroxyapatite en phosphate dicalcique et croissance des cristaux de la brushite.

De nombreux auteurs ont abordé l'étude de la cristallisation en solution du phosphate dicalcique dihydraté en présence d'additifs en milieu totalement ou partiellement aqueux. Madsen et al.,⁷⁷ ont étudié l'influence de l'ajout de 14 ions métalliques aussi bien divalents que trivalents sur la formation et la croissance des cristaux de brushite. Ils ont remarqué l'effet inhibiteur des certains ions, notamment Al^{3+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} et Mn^{2+} et l'effet promoteur des autres ions tels que Pb^{2+} , Ni^{2+} . Sekar et al.,⁷⁸ ont étudié aussi l'effet de l'ajout des fluorures et ont observé qu'ils réduisent la taille et le nombre total des cristaux de brushite formés.

La structure cristalline du phosphate dicalcique dihydraté a été déterminée par Jones et al.,⁷⁹ par diffraction des rayons X et par Curry et al.,⁸⁰ à l'aide de la diffraction des neutrons. Ce phosphate cristallise dans le système monoclinique de groupe spatial Ia. Ses paramètres cristallographiques sont :

$$\mathbf{a} = 5,812 \text{ \AA}, \mathbf{b} = 15,180 \text{ \AA}, \mathbf{c} = 6,239 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 116^\circ 25'$$

Le phosphate dicalcique se compose d'un arrangement en feuillets ondulés de composition CaHPO_4 normaux à l'axe b, et liés entre eux par des molécules d'eau (Figure (I.3)). Ses cristaux se présentent généralement en plaquettes et parfois en aiguilles⁷⁰.

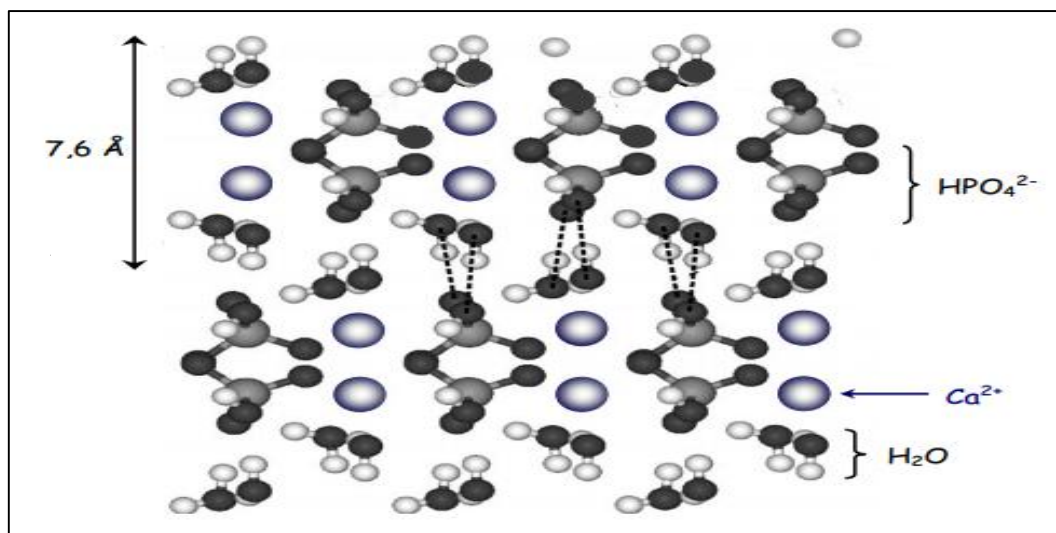


Figure I. 3: Projection sur la face (010) de la structure cristalline du phosphate dicalcique dihydraté; les pointillés représentent les liaisons hydrogène ^{79,80}.

III.2 Le phosphate dicalcique anhydre

Le phosphate dicalcique anhydre (ou monérite) est obtenu par neutralisation de l'acide phosphorique par la chaux⁸¹, ou par double décomposition ^{79,82} ou encore par traitement thermique à 180°C du phosphate dicalcique dihydraté.

La monérite cristallise dans la structure triclinique de groupe spatial P_1 ⁸³ et présente les paramètres cristallins suivants (JCPDS N°9-80) :

$$a = 6,906 \text{ \AA} ; b = 8,577 \text{ \AA} ; c = 6,634 \text{ \AA} ; \alpha = 93,99^\circ ; \beta = 91,50^\circ ; \gamma = 127,6^\circ$$

IV. Applications des phosphates de calcium

En raison des applications dans lesquelles ils se trouvent impliqués, les phosphates de calcium continuent à susciter beaucoup d'intérêt. En plus des utilisations conventionnelles dans les secteurs de l'agriculture en tant que fertilisants, ou bien dans le domaine de la chimie analytique en qualité d'adsorbants ou encore dans le secteur de la détergence comme additifs dans les formulations des détergents, ils interviennent dans des domaines plus sensibles notamment, la médecine, la catalyse et l'environnement.

IV.1 Application dans la médecine

Les premiers travaux sur l'application de sels de phosphates de calcium dans le cadre d'une thérapie osseuse ont été publiés par Albee et al.,²⁶. Ces travaux concernaient l'implantation chez un lapin du phosphate tricalcique apatitique et mettaient en évidence une action stimulante de ce composé sur l'ostéogenèse. Par la suite, ces travaux étaient devenus à l'origine du lancement d'une recherche approfondie sur l'application des phosphates comme biomatériaux de substitution osseuse^{27,28,31,33,35,84-91}.

IV.2 Application dans le domaine de la catalyse

Comme mentionné précédemment, les possibilités des substitutions anioniques et/ou cationiques que les structures des phosphates de calcium tolèrent, associées aux possibilités de diversifications des sites de leurs surfaces, ont permis de positionner ces matériaux comme catalyseurs actifs pour de nombreuses réactions^{36,40,56,92,93}. Ces réactions catalytiques à caractère hétérogène gaz/solide ou liquide/solide s'étendent aux processus de synthèse, de transformation, de fonctionnalisation et de chimie verte^{37,56,93}.

IV.3 Application dans l'environnement

Les phosphates restent les principaux composés responsables des phénomènes d'eutrophisation et dystrophisation. En effet, non toxiques en eux-mêmes pour la vie animale et végétale, ils portent atteinte à l'environnement dès lors qu'ils y sont déversés en fortes concentrations et deviennent alors de véritables engrais pour les milieux aquatiques contribuant ainsi à enrichir ces milieux en matière organique. De nombreux travaux impliquent les composés phosphatés dans des procédés de dépollution des eaux et de stockage de produits radioactifs⁴¹⁻⁴⁴. Comme il sera décrit plus loin, des études ciblées ont permis de mettre en évidence le potentiel de certains phosphates à traiter et purifier des solutions contaminées par des métaux lourds. Le premier phosphate testé dans de telles applications est l'hydroxyapatite. Cet avantage découle de la stabilité chimique et thermique de ce phosphate, sa faible solubilité

et sa capacité d'échanger ses ions calcium avec de nombreux ions métalliques ⁹⁴⁻⁹⁸. Les recherches réalisées dans ce cadre, ont fait preuve de l'habileté de ce phosphate à immobiliser les ions Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} et Ni^{2+} ^{94,95,99-101}.

V. Rétention des ions métalliques par les phosphates de calcium

V.1 Motivation de l'étude de rétention des ions métalliques.

La pollution générée par un rejet démesuré de déchets impacte inévitablement l'environnement. Dans les zones d'activités industrielles intenses, cette pollution est produite aussi bien par les émissions de gaz que par les déversements de déchets liquides chargés en matières organique et inorganique.

Si la pollution par certains déchets organiques liquides peut être relativement peu percutante, dans la mesure où ces derniers sont susceptibles de subir une conversion naturelle (biodégradation, photo-dégradation...), celle provoquée par les déchets inorganiques est d'un impact fortement intense. Lorsqu'ils sont chargés de métaux, ces déchets relativement stables et mobiles ont tendance à s'accumuler progressivement jusqu'à atteindre des teneurs très nocifs. Il est donc normal de voir se développer de nombreux matériaux, technologies et méthodes dédiés à l'épuration des liquides et eaux usées chargés de métaux avant de les rejeter dans le milieu naturel. Les principaux procédés d'épuration employés reposent sur des traitements physiques (décantation, filtration membranaire...), des traitements physico-chimiques (précipitation chimique, coagulation-floculation, adsorption...) ou biologiques (filtres biologiques, boues activées...) ⁹⁻¹⁶. Parmi ces voies de traitement, les procédés d'adsorption connaissent un essor important ^{9,17,102}. Les études réalisées ont porté sur des matériaux d'origine naturelle ou synthétique accessibles, disponibles et peu coûteux. Il s'agit en particulier des argiles, des silices, des zéolites, des phosphates de calcium ou d'autres matériaux recyclés ou issus de la biomasse ¹⁰³. Le charbon actif reste un adsorbant envisageable ¹⁰³, cependant, son exploitation souffre principalement des coûts relativement élevés. Il s'avère donc naturel que

les recherches s'orientent vers l'exploration de matériaux alternatifs peu coûteux pour permettre d'immobiliser les ions métalliques et éviter ainsi leur accumulation dans l'environnement ^{18-21,23,104,105}.

Les phosphates de calcium en tant que matériaux disponibles, peu coûteux et faciles à préparer se sont révélés être d'excellents candidats pour une utilisation dans les procédés de dépollution des eaux et également de stockage de produits radioactifs ^{37,41,42,44}. Les études réalisées sur de tels matériaux ont mis en évidence leur potentiel d'assurer le traitement des solutions contaminées par les métaux lourds ^{94,95,100,106}. Comme mentionné précédemment, l'hydroxyapatite a eu le privilège d'être le premier composé phosphaté testé en raison de sa solubilité relativement faible ($K_s=10^{-116,8}$) ²⁹ qui traduit sa stabilité dans un large intervalle de pH, mais aussi de son aptitude à supporter diverses substitutions cationiques et/ou anioniques¹⁰⁷⁻¹¹⁴. Les premiers résultats relatifs à l'utilisation de l'hydroxyapatite pour la rétention des ions métalliques en solutions aqueuses ont été rapportés par Suzuki et al., ⁸.

Les mécanismes évoqués dans les processus d'immobilisation des ions métalliques par l'hydroxyapatite correspondent à :

- a) Une complexation des ions métalliques à la surface du phosphate solide.
- b) Un échange ionique entre les ions calcium du phosphate solide et les ions métalliques des solutions qui s'opèrent sans aucun changement de la structure du phosphate.
- c) Un processus de dissolution du phosphate qui engendre le passage en solution des ions calcium et des ions phosphates du solide suivi immédiatement de la précipitation d'un nouveau phosphate moins soluble renfermant des ions métalliques de la solution. Cette précipitation se produit par nucléation homogène (impliquant la solution uniquement) ou hétérogène (impliquant la solution et le solide résiduel) ^{115,116}.

Par comparaison à l'hydroxyapatite, tous les autres phosphates de calcium de rapports atomiques Ca/P inférieurs à 1,67 sont peu solubles et moins stables en solution. C'est le cas

particulier du phosphate tricalcique amorphe, du phosphate tricalcique apatitique ou encore du phosphate dicalcique dihydraté. Ces phosphates placés dans un espace humide ou introduits en solutions aqueuses, subissent des changements chimiques et structuraux importants et se transforment spontanément en hydroxyapatite^{66,117-121}. Cette différence de réactivité entre ces phosphates et l'hydroxyapatite incite à découvrir dans quelle mesure elle peut les avantager ou au contraire les désavantager, lorsqu'ils sont employés pour éliminer des ions métalliques présents en solutions aqueuses.

Ce travail consiste à suivre le comportement du phosphate tricalcique amorphe, du phosphate tricalcique apatitique et du phosphate dicalcique dihydraté, lorsqu'ils sont exposés à des solutions aqueuses renfermant des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} . Il véhicule plusieurs objectifs notamment :

- ✓ L'évaluation de l'habileté des phosphates étudiés à retenir les ions considérés.
- ✓ L'identification des mécanismes qui interviennent dans ces processus de rétention.
- ✓ La mise en évidence d'éventuelles différences dans le comportement des phosphates vis-à-vis des ions considérés.
- ✓ La clarification des éventuels contrastes par rapport à l'hydroxyapatite.

Dans l'optique de situer ce travail par rapport aux études réalisées par ailleurs, il paraît utile de décrire succinctement les principaux résultats des recherches présentées dans la littérature sur la rétention des ions métalliques par les phosphates.

V.2 Rétention des ions métalliques par les phosphates de calcium

Les différentes études de la littérature se sont focalisées sur la compréhension des mécanismes réactionnels à l'interface solide-liquide entre les ions métalliques et les phosphates de calcium^{8,122-126}. En effet, la maîtrise de tels mécanismes oriente le choix des composés et des conditions qui offrent l'efficacité optimale en termes de rétention des ions métalliques à partir des solutions. De ces études, il se dégage que les processus de rétention par les phosphates de

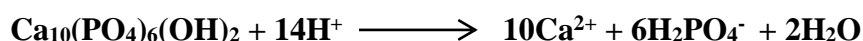
calcium des ions métalliques en solution sont gouvernés par plusieurs paramètres, en particulier la nature du phosphate considéré, les ions métalliques concernés, le pH de la solution renfermant ces ions, le temps de mise en contact entre le phosphate et la solution et la température^{100,101,112,127,128}.

Bien que l'effet de chacun des paramètres précités soit relativement bien élucidé, le rôle des groupements fonctionnels à la surface des phosphates dans le processus de rétention des ions métalliques ne semble pas être bien défini.

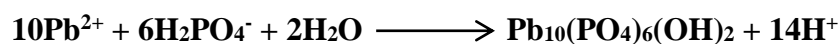
Plusieurs mécanismes physico-chimiques interviennent au cours du transfert des ions métalliques de la phase liquide vers la phase solide notamment l'échange ionique, la dissolution-précipitation, l'adsorption ou la complexation à la surface^{129,130}. Dans certains cas, il a été mentionné, l'intervention simultanée de plus d'un mécanisme¹¹, mais avec la dominance de la contribution des interactions des ions métalliques avec la surface du phosphate.

Des études menées sur la rétention des métaux par les phosphates de calcium, celles consacrées à l'hydroxyapatite stœchiométrique s'avèrent être les plus répondues et portent surtout sur son comportement vis-à-vis des ions de plomb et de cadmium. Dans ces cas particuliers, il a été constaté que le taux d'élimination des ions Pb^{2+} par l'hydroxyapatite dépasse de loin ceux de tous les autres ions métalliques testés. Le mécanisme de rétention évoqué correspond à un processus de dissolution de l'hydroxyapatite et la précipitation de l'hydroxypyromorphite : $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, où tous les ions Ca^{2+} de l'hydroxyapatite sont substitués par les ions Pb^{2+} ^{122,123,131,132}.

Globalement, ce mécanisme est considéré comme étant le résultat d'un premier processus relatif à la dissolution du phosphate initial se produisant à pH relativement acide :



Suivi d'un processus de précipitation :



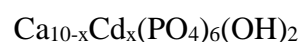
En suivant l'évolution du pH de la solution des ions Pb^{2+} traitée par la poudre d'hydroxyapatite, il a été constaté une nette diminution du pH dès les premières minutes de mise en contact entre le solide et la solution. Cette étape qui semble être associée à une réaction de complexation du plomb à la surface de l'hydroxyapatite est immédiatement suivie par une légère augmentation du pH due à la dissolution l'apatite et la précipitation de l'hydroxypyromorphite.

Marchat et al., ¹¹² ont étudié le mécanisme d'absorption du cadmium par l'hydroxyapatite synthétique stœchiométrique en solution aqueuse à 10°C et 50°C à l'aide d'expériences par lots. Ils ont démontré que la cinétique d'immobilisation du cadmium est scindée en deux étapes :

✓ La première étape concerne la substitution des ions Ca^{2+} par les ions Cd^{2+} à la surface de l'hydroxyapatite.

✓ La deuxième porte sur l'incorporation des ions cadmium dans la masse d'hydroxyapatite¹¹².

Srinivasan et al., ¹⁰⁰ ont montré que la quantité maximale de Cd^{2+} échangée avec les ions calcium correspond à 0,71 mmol/g d'hydroxyapatite. Un échange qui a été décrit par l'établissement de solutions solides représentées par la formule chimique :



Des travaux étendus au comportement de l'hydroxyapatite vis-à-vis des ions Cu^{2+} , montrent l'intervention de deux étapes :

✓ La première étape durant laquelle les ions cuivriques se lient à la surface de l'hydroxyapatite en formant un complexe de surface.

✓ La seconde étape au cours de laquelle un échange d'ions s'opère avec le calcium^{22,104,115}.

Ce type d'élimination a été observé également dans le cas des ions Ni^{2+} ¹³² et Zn^{2+} ²². L'interaction des ions métalliques avec les autres phosphates de calcium n'a pas été trop abordée par comparaison à l'hydroxyapatite. Sugiyama et al., ¹³³ ont utilisé le phosphate monocalcique et le phosphate dicalcique dihydraté ainsi que le phosphate tricalcique β pour l'élimination du Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} . Ils ont conclu que l'immobilisation des ions Pb^{2+} par ces phosphates de calcium s'effectue de la même manière qu'avec l'hydroxyapatite, c'est à dire par un mécanisme de dissolution-précipitation. La rétention des ions par le phosphate tricalcique β ne se produit que très faiblement (des taux de rétention plus faibles que 1% ont été enregistrés). Pour ce qui concerne le phosphate monocalcique, il n'a pas été possible de mettre en évidence de processus de rétention des ions métalliques en raison de la dissolution totale de ce phosphate lorsqu'il est exposé aux solutions considérées⁸⁸. Dans le cas du phosphate dicalcique dihydraté, le processus d'élimination des ions divalents conduit à des composés peu cristallisés et parfois à des composés définis comme le phosphate $\text{Cd}_5\text{H}_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ produit en présence des ions Cd^{2+} ¹³³.

Dans un travail consacré à l'élimination des ions métalliques Pb^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} présents dans des solutions aqueuses par l'hydroxyapatite, Suzuki et al., ⁸ ont montré que le transfert des ions de la solution vers le phosphate est dû non seulement à un effet d'adsorption mais aussi à une réaction d'échange ionique entre les cations en solution et les ions Ca^{2+} de l'apatite. Ils ont montré aussi que l'ordre d'élimination des ions en termes de quantités échangées se fait dans l'ordre suivant : $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mn}^{2+} = \text{Co}^{2+}$. La sélectivité des apatites pour les ions étudiés a été attribuée aux rayons et au pouvoir d'électronégativité de ces ions ¹²².

Hmimou et al., ^{6,7} ont étudié l'adsorption des ions Cu^{2+} et Zn^{2+} par le phosphate dicalcique dihydraté dans des solutions aqueuses diluées. Ils ont montré que cette adsorption est conditionnée par le temps de contact, le pH et la concentration initiale de l'ion métallique et ont prouvé que l'équilibre de rétention de ces ions est rapide. Dans les conditions retenues par

ces auteurs, il a été constaté qu'après 45 minutes de contact entre le phosphate solide et la solution de Cu^{2+} et qu'après 75 minutes de contact entre le même phosphate et la solution de Zn^{2+} , les taux de rétention de ces deux ions ne dépassent pas 35%.

CHAPITRE II :
METHODES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION

Plusieurs méthodes et techniques ont été retenues pour l'analyse et la caractérisation des phosphates de calcium étudiés. Certaines sont d'utilisation courante, notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption infrarouge et l'analyse thermogravimétrique. Ces techniques seront décrites succinctement et les conditions de leur mise en œuvre seront présentées brièvement. Tirant grand avantage de la puissance de la spectroscopie de photoélectrons X dans l'identification simple et rapide de la composition chimique des phosphates solides préparés et aussi dans la mise en évidence des changements qui s'opèrent sur ces solides après leurs expositions aux solutions des ions métalliques considérés, cette technique a été appliquée à l'analyse de solides sélectionnés. D'utilisation peu courante, le principe de cette technique et les conditions expérimentales fixées dans son exploitation seront explicités exhaustivement.

I. Spectroscopie de photoélectrons X « XPS »

I.1 Principe

La spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) consiste à irradier un échantillon par un rayonnement monochromatique de longueur d'onde se trouvant dans le domaine des rayons X et à mesurer l'énergie cinétique des électrons émis par effet photoélectrique.

Conformément à ce principe, le photon d'énergie $h\nu$ suffisamment élevée, dirigé vers un atome isolé, arrache un électron de cet atome se trouvant au niveau caractérisé par l'énergie de liaison E^v_l et lui confère l'énergie cinétique E^v_c (Figure (II.1)). Le principe de conservation de l'énergie permet alors d'écrire¹³⁴:

$$h\nu = E^v_l + E^v_c$$

Où E^v_l et E^v_c , représentent respectivement l'énergie de liaison et l'énergie cinétique mesurées par rapport au niveau du vide (niveau de référence correspondant à l'électron libre d'énergie nulle).

A partir de l'énergie du photon incident $h\nu$, et par la mesure de l'énergie cinétique du photoélectron E^v_c , réalisée à l'aide d'un analyseur, il est possible d'atteindre l'énergie de liaison E^l . Cette dernière, étant une caractéristique de l'atome considéré, la technique XPS permet alors d'effectuer l'analyse qualitative de tous les éléments de la classification périodique sauf l'hydrogène.

En appliquant la même approche à l'atome dans un solide, il est possible de montrer, en considérant le niveau de Fermi comme référence (Figure (II.1)) et en assurant le contact électrique entre le solide et l'analyseur (même niveau de Fermi), que l'égalité précédente devient :

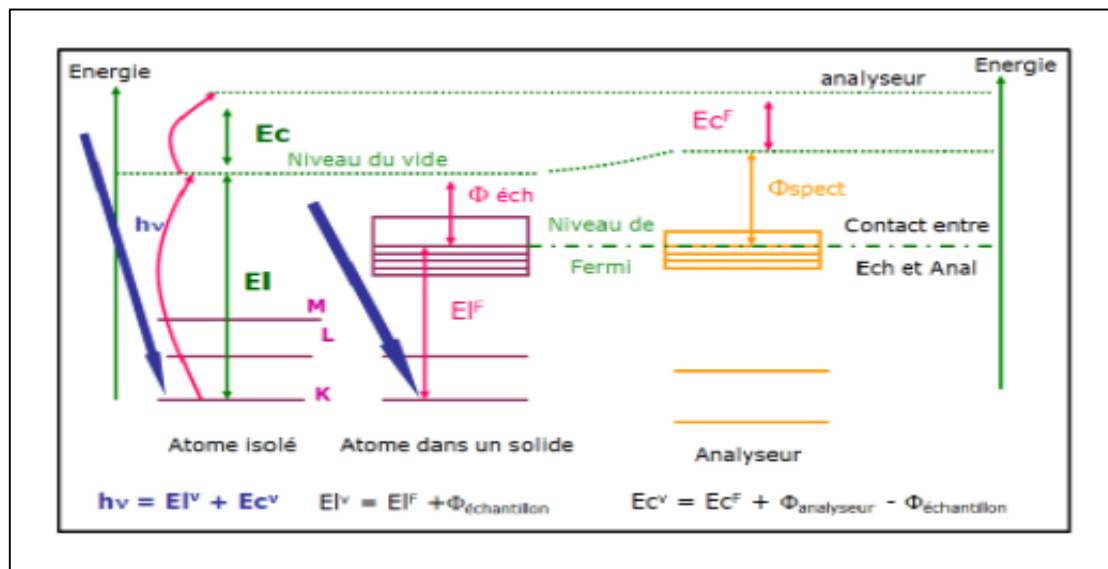


Figure II. 1: Diagramme énergétique schématisant le principe de l'XPS

$$h\nu = E^F_1 + E^F_c + \Phi_{analyseur}$$

Avec $\Phi_{analyseur}$ et $\Phi_{echantillon}$ sont respectivement, le travail de sortie de l'analyseur et de l'échantillon. Ce travail est par définition, l'énergie qu'il faut fournir pour porter l'électron du niveau d'énergie le plus élevé liant jusqu'au niveau du vide.

Par la mesure de l'énergie cinétique et moyennant l'étalonnage préalable du spectromètre (opération nécessaire pour connaître le travail de sortie de l'analyseur), on détermine l'énergie de liaison qui est une caractéristique de chaque élément chimique.

Un spectre XPS correspond donc au nombre d'électrons détectés par unité de temps (courant détecté ou compte par seconde) pour une énergie donnée (énergie cinétique E_c ou énergie de liaison E_l) qui représente l'énergie de passage fixée au niveau de l'analyseur. Un balayage de l'énergie de passage sur l'étendue $h\nu$, offre le spectre global de l'échantillon « survey scan spectrum ». Au niveau de ce spectre, la photoémission d'électron se traduit par l'apparition d'un pic d'intensité I et d'énergie E .

1.2 Phénomène de relaxation en XPS : électrons Auger

La photoémission d'un électron d'une couche électronique interne (niveau de cœur), ionise cette couche (exemple : couche K) et crée systématiquement un trou positif proche du noyau. Le système déstabilisé, subit une relaxation qui se produit suivant deux processus compétitifs. L'émission de photons ou fluorescence X générée par la transition d'un électron d'une couche de niveau supérieur (exemple couche L) jusqu'à la couche ionisée avec l'émission de photons d'énergie (Figure (II.2)) :

$$h\nu' = E_K - E_L$$

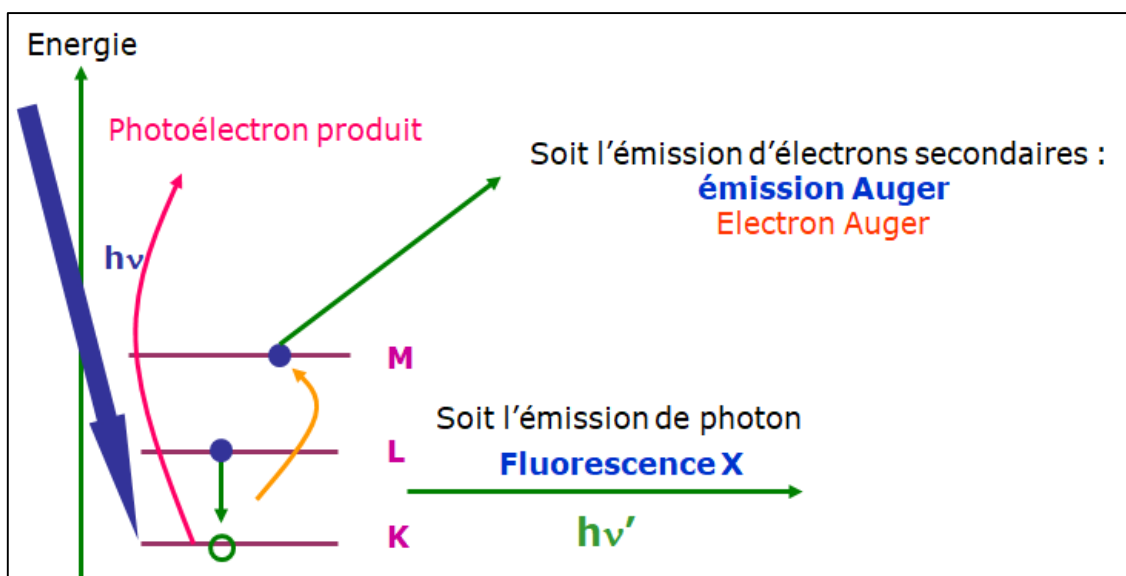


Figure II. 2: Processus de relaxation en XPS

L'émission d'un électron secondaire désigné électron Auger produite par l'interaction entre le photon d'énergie $h\nu'$ et l'électron de l'atome d'une couche de niveau supérieur (couche

M par exemple). En effet, dans ce cas le photon $h\nu'$ produit n'est pas émis mais arrache l'électron de la couche qui est éjecté de l'atome avec une énergie cinétique :

$$E_c (\text{Auger}) = E_K - E_L - E_M$$

L'énergie cinétique des électrons secondaires qui correspond, en première approximation, à la différence des niveaux d'énergie KLM est aussi une caractéristique de l'atome d'où émane l'électron. Sa mesure permet d'identifier tous les éléments de la classification périodique sauf l'hydrogène et l'hélium.

Lors de l'analyse par XPS, les photoélectrons et les électrons Auger sont tous détectés. Un spectre XPS peut alors renfermer en plus de l'empreinte des photoélectrons, les pics associés aux électrons Auger. Pour pouvoir distinguer les pics Auger des pics XPS, il suffit de changer la source des photons incidents (donc l'énergie incidente $h\nu$). Alors que l'énergie cinétique des photoélectrons est fonction de l'énergie incidente, celle relative aux électrons secondaires n'est fixée que par la différence des énergies des niveaux impliqués dans la transition Auger. En enregistrant le nombre d'électrons par unité de temps qui atteignent le détecteur en fonction de l'énergie cinétique, la position en énergie cinétique des photons change alors que celle des électrons Auger reste inchangée.

1.3 Structure des pics XPS

Les pics de photoémission relèvent directement de la structure électronique de l'atome excité. Un électron dans un niveau fondamental donné est caractérisé par le nombre quantique principal, n , le moment angulaire l et le moment de spin s . L'interaction entre l'onde électromagnétique associée au photon et cet électron induit un couplage spin-orbite défini par le moment j :

$$\mathbf{j} = \mathbf{l} + \mathbf{s} = \mathbf{l} \pm \frac{1}{2}$$

Les niveaux électroniques relatifs à l'orbitale ns , caractérisés par les nombres quantiques n , $l = 0$ et $j = 1/2$) sont révélés par un pic unique de photoémission noté ns . Les

niveaux électroniques relatifs à l'orbitale p seront alors caractérisés par les nombres n , $l=1$ et $j=3/2$ et $j=1/2$. Ces niveaux seront alors dédoublés (levée de dégénérescence) en $np_{1/2}$ et $np_{3/2}$ et de multiplicités respectives ($M = 2j+1$) de **2** et **4** et d'énergie $E(np_{1/2})$ et $E_p(np_{3/2})$. Ces niveaux seront révélés par deux pics distincts dans le cas où l'écart des énergies $E(np_{1/2}) - E_p(np_{3/2})$ dépasse le pouvoir de résolution du spectromètre. Dans le cas contraire, les deux pics ne seront pas résolus et donneront une seule composante relativement large (cas courant des éléments de faibles numéros atomiques, exemple du phosphore, **P(2p)**). Pour les niveaux **nd** et **nf**, la levée de dégénérescence produite par le couplage spin-orbite mène au dédoublement de ces niveaux en composantes **nd_{3/2}** et **nd_{5/2}** de multiplicités respectives **4** et **6** dans le cas de l'orbitale d et en composantes **nf_{5/2}** et **nf_{7/2}** de multiplicités respectives **6** et **8** pour l'orbitale **nf**. Dans un spectre XPS, les photoélectrons issus des orbitales **d** (ou **f**) se révèlent généralement par deux composantes d'énergie et d'intensité différentes ($E_{d_{3/2}} > E_{d_{5/2}}$ et $I_{d_{3/2}} < I_{d_{5/2}}$).

1.4 Pics satellites en XPS

Les pics satellites en XPS résultent de processus multiélectroniques, dont les plus répondus (probables) concernent les transitions à **2** électrons. En effet, durant le processus de photoémission d'un photoélectron, un second électron excité par ce photoélectron pourra alors subir une transition d'un niveau totalement ou partiellement occupé vers un autre niveau qui peut être discret « processus shake-up » ou bien représentatif d'un continuum d'énergie « processus shake-off). Ces processus à deux électrons induisent une structure satellite dans le spectre XPS. Puisque l'excitation du second électron se fait au détriment de l'énergie cinétique du photoélectron primaire, les pics satellites vont toujours accompagner le pic principal mais vont apparaître du côté des énergies cinétiques plus faibles (donc aux énergies de liaison apparentes élevées) par rapport à celles normalement observées pour le photoélectron principal (les exemples des pics satellites seront présentés dans le cadre d'analyse de solides étudiés dans ce travail).

1.5 Déplacements chimiques en XPS

L'énergie de liaison d'un électron dans un niveau donné est fortement influencée par l'environnement chimique de l'atome porteur de cet électron. En effet, lorsque l'atome considéré est lié à un autre atome plus électronégatif, les électrons de valence qui participent à la liaison chimique se trouvent alors attirés par ce dernier. Les électrons de cœur de l'atome plus électropositif deviendront alors plus liés au noyau et leurs énergies de liaison augmentent légèrement. Ces variations des énergies de liaison de l'ordre de quelques eV, mises en évidence par XPS sont désignées par déplacements chimiques. Les deux exemples schématisés sur la figure (II.3) pour deux atomes **A** et **B**, illustrent l'effet de l'environnement sur les positions des pics XPS dans les cas de figures où les déplacements chimiques sont positifs (effet d'un élément électronégatif) et dans le cas contraire où ces déplacements sont négatifs (effet d'un élément électropositif). En général, les déplacements chimiques sont exploités pour apprécier la nature des liaisons engagées par l'atome considéré ou bien son degré d'oxydation.

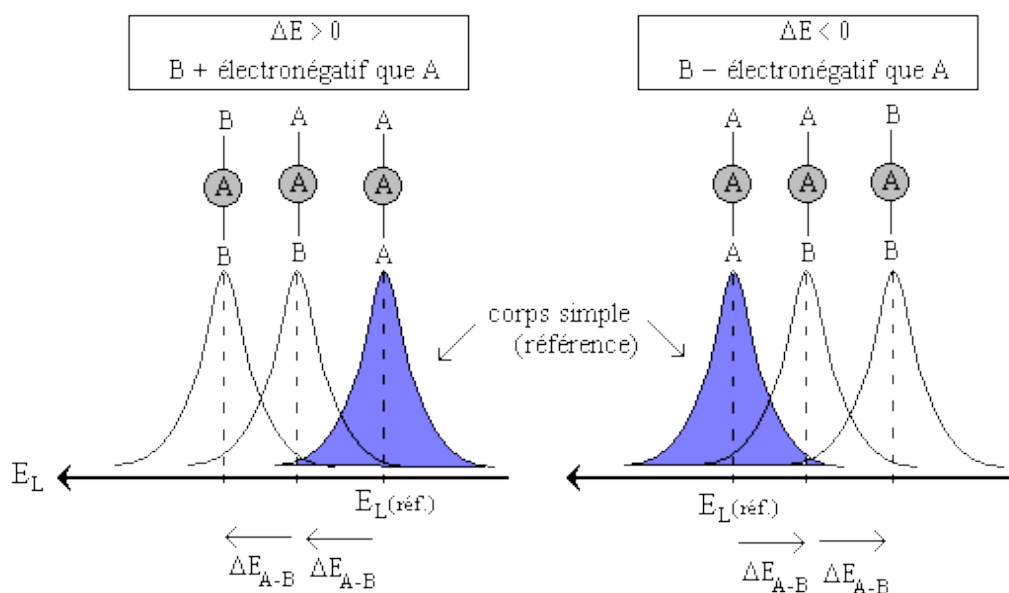


Figure II. 3: Schéma représentatif des déplacements chimiques en XPS

1.6 Spectromètre XPS et conditions d'analyse

Dans le présent travail, les spectres XPS ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre **Kratos Axis ultra**, installé à l'Université d'Ottawa. Ce spectromètre est monté sur un dispositif

à vide doté d'une chambre d'introduction et équipé de plusieurs autres techniques d'analyse de surface (Figure II.4). La chambre d'introduction de faible volume, est le premier endroit qui reçoit le solide à analyser après l'avoir fixé sur un porte échantillon approprié. Ce dernier va d'ailleurs transporter le solide jusqu'à l'enceinte à vide où sont installés le tube des rayons X et l'analyseur hémisphérique. Bien évidemment, la chambre d'introduction et le système de déplacement sont conçus de manière à minimiser l'altération de l'ultra haut vide de l'enceinte d'analyse. Pour tous les échantillons de phosphate analysés, la fixation est réalisée sur un support en cuivre à l'aide d'un ruban adhésif à double face.

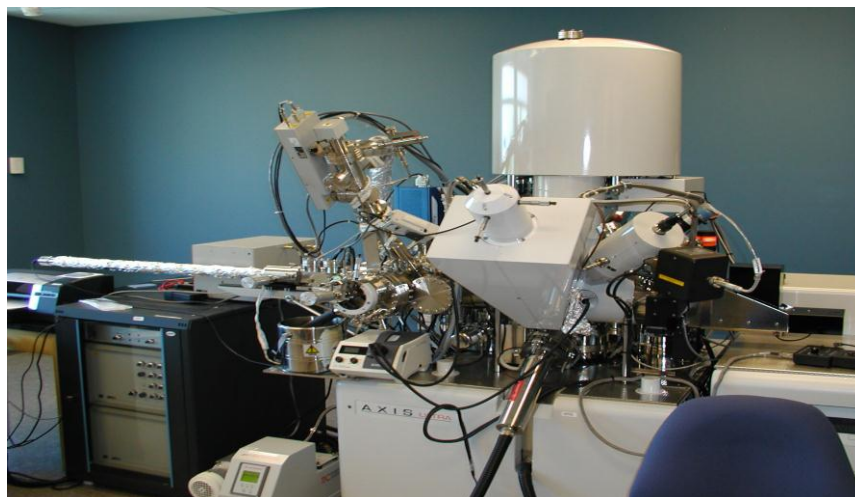


Figure II. 4: Photo du dispositif à vide et du spectromètre XPS

Les spectres sont obtenus en utilisant la raie $K\alpha$ de l'aluminium monochromatique ($1486,6 \text{ eV}$) avec une puissance de photoionisation de 150 W . Les spectres globaux (*survey scan spectra*) sont enregistrés avec une énergie de passage de l'analyseur de 160 eV et une résolution de 1 eV . Les échantillons de phosphate sont soumis durant l'analyse à un faisceau d'électrons de faible énergie (de l'ordre de 5 eV) et de courant d'émission relativement faible. En effet, les phosphates étudiés étant des isolants, les processus de photoémission ont pour effet de provoquer l'accumulation de charge positive à leur surface (charge non neutralisée par le contact électrique entre le phosphate et l'analyseur). Si aucune précaution n'est prise à l'égard de cette charge, son accumulation à la surface aura pour effet de freiner les photoélectrons. Le

nombre de photoélectrons qui seront alors détectés au cours de l'analyse diminuera progressivement et leur énergie cinétique subira une décroissance progressive. Les analyses par la technique seront alors fortement altérées. L'injection pendant l'analyse d'électrons de faible énergie issus d'une source d'émission d'électrons placée à l'opposé de la direction des photons incidents, permet alors de neutraliser cet effet de charge. Une telle procédure offre l'avantage d'obtenir des spectres plus faciles à exploiter avec des pics dont les intensités et les positions en énergies ne sont que peu perturbées. Lors de l'exploitation des spectres obtenus dans l'analyse des solides, les positions des pics de photoémissions sont mesurées par référence à l'énergie de liaison du pic **C(1s)** du carbone à 284,6eV.

II. Diffraction des rayons X

II.1 Introduction

Les rayons X ont été découverts en **1895** par le physicien allemand Röntgen et sont à la base de différentes techniques d'analyse comme la radiographie, la spectroscopie et la diffractométrie. Ces radiations électromagnétiques présentant des longueurs du même ordre de grandeur que les distances réticulaires dans les solides cristallisés (de l'ordre de l'Ångström, **1Å = 10⁻¹⁰ m**), constituent des outils privilégiés pour l'étude de leur diffraction par ces solides.

En 1913, W. L. Bragg et W. H. Bragg utilisèrent les radiations X pour déterminer la structure cristalline de NaCl puis celles de nombreux autres sels métalliques. Ils reçurent conjointement le prix Nobel de Physique en 1915 pour leurs contributions à l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X.

II.2 La loi de Bragg

Un cristal parfait est considéré comme étant la répétition périodique tridimensionnelle d'une maille cristalline de forme géométrique bien déterminée (contenant) renfermant des éléments qui peuvent être des atomes, des ions ou des molécules (contenus). Ces éléments sont repérés par leurs positions spatiales au niveau de la maille et par leurs répartitions au niveau de

plans réticulaires de même famille (h,k,l) décrits par les distances $d(h,k,l)$ (Figure (II.5)). Lorsqu'un tel cristal est irradié par un rayonnement de longueur d'onde λ se trouvant dans le domaine des rayons X, sous un angle d'incidence θ , une interférence constructive des rayons réfléchis se produit dans toutes les directions où ces rayons sont en phase. Une telle condition se traduit par une différence de marche spatiale qui doit être un multiple entier de la longueur d'onde λ . Il s'agit en fait de la loi de Bragg qui s'écrit :

$$2d \sin(\Theta) = n \lambda$$

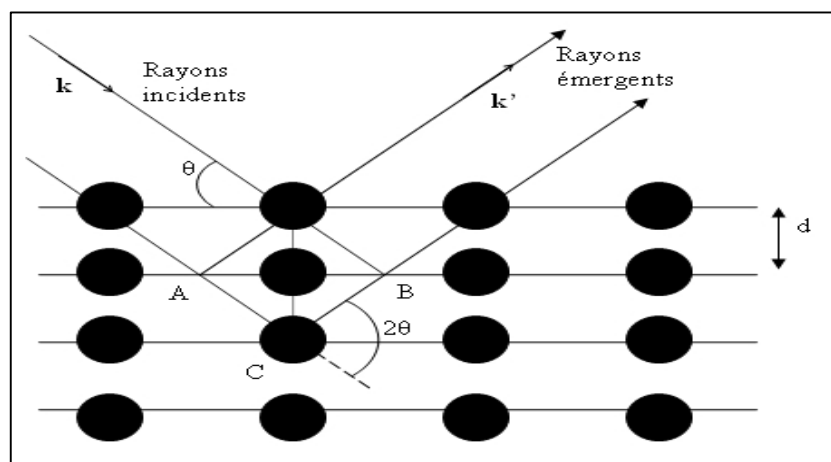


Figure II. 5: Schéma représentatif de la condition de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

Dans une analyse par diffraction des rayons X, la connaissance de la longueur d'onde λ du rayonnement incident et le repérage des directions de diffraction par la position angulaire des raies de diffraction (direction définies par l'angle 2Θ), permettent de remonter aux distances réticulaires $d(h,k,l)$ des familles des plans responsables des raies observées. Ces dernières étant caractéristiques de la structure de chaque solide cristallisé d'où l'identification structurale de l'échantillon soumis à l'analyse.

II.3 Production des rayons X

Les rayons X sont produits dans des tubes à rayons X également appelés tubes de Coolidge ou tubes à cathode chaude (Figure (II.6)).

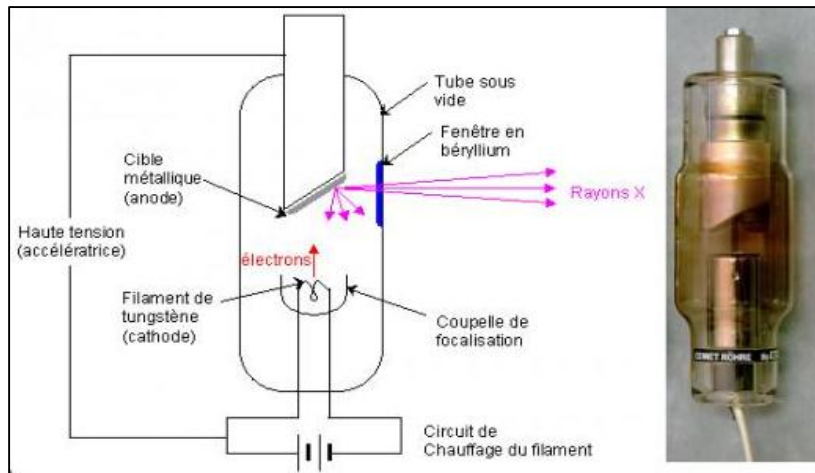


Figure II. 6: Tube à rayons X

Le principe de ces tubes consiste à porter à haute température un filament réfractaire, le plus souvent en tungstène, à l'aide d'un courant électrique (chauffage par effet joule) qui émet des électrons. Ces derniers sont ensuite accélérés à haute tension vers une anticathode métallique. Pour des tensions d'accélération bien déterminées, une émission de rayonnement est générée par deux mécanismes :

- a) Le freinage des électrons par les atomes de l'anticathode qui crée un rayonnement continu (rayonnement de freinage ou Bremsstrahlung) dont une partie se situe dans le domaine des rayons X.
- b) L'ionisation des couches profondes des atomes de l'anticathode (couche K), qui suite à un phénomène de relaxation, émettent selon le processus de fluorescence décrit dans la partie relative à la spectroscopie XPS, un rayonnement discontinu de longueur d'onde λ se situant dans le domaine des rayons X (cas des raies $K\alpha$) (Figure (II.7)).

En général, seule une faible portion, 1% environ de l'énergie cinétique cédée par les électrons contribuent à la production des rayons X, 99 % de l'énergie résiduelle est convertie en énergie thermique. D'où la nécessité de procéder au refroidissement systématique de l'anticathode.

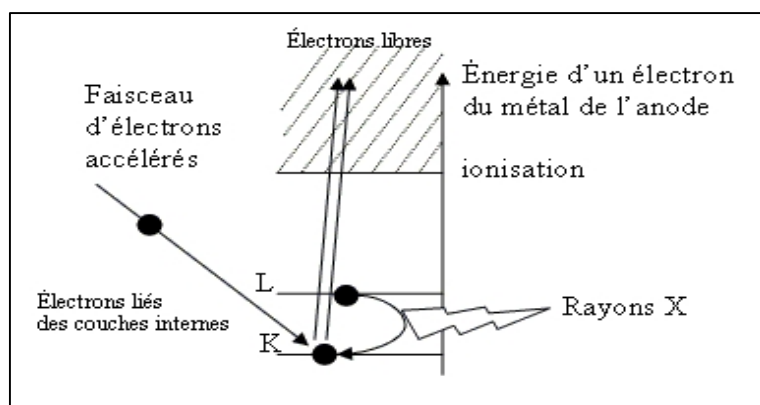


Figure II. 7 : Transitions électroniques responsables de la production des rayons X

Les rayons X peuvent être également produits à partir du rayonnement synchrotron. La génération de ce rayonnement consiste à accélérer des électrons sur des distances rectilignes importantes puis leur faire subir ensuite un mouvement circulaire. Aux endroits de changement de la direction des électrons, se produit une émission de rayonnement continu (le rayonnement synchrotron) couvrant une large gamme de fréquence de l'ultraviolet lointain au rayon X. Dépendamment de la nature du rayonnement produit, il peut être exploité pour diverses applications analytiques telles que la diffraction des rayons X, la spectroscopie de photoélectrons, la spectroscopie Raman etc... En général, l'intensité du rayonnement synchrotron dépasse largement celle des autres sources et offre ainsi des avantages précieux au niveau de la résolution et de la sensibilité de l'analyse.

II.4 Conditions expérimentales de l'analyse par diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction de rayons X des solides étudiés dans ce travail ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre **Brucker D8 Advanced**, utilisant une anticathode en cuivre ($\lambda_{(K\alpha)Cu} = 1,5405 \text{ \AA}$; soumise à une tension d'accélération de 50 keV et à un courant d'émission de 40 mA. Les diagrammes XRD sont enregistrés dans des plages de 2θ de 10 à 80 degrés avec un pas de 0,02 degré et un temps d'acquisition de 14 secondes. Toutes les analyses ont été effectuées sur des échantillons pulvérulents dans les conditions normales de pression et de température.

III. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

III.1 Principe

Les énergies portées par des rayonnements infrarouges sont équivalents en valeurs aux énergies développées lors des vibrations moléculaires. L'interaction entre de tels rayonnements et les molécules, correspond donc à l'excitation de modes vibrationnels relatifs aux liaisons chimiques portées par ces molécules. En termes d'activité d'absorption, une liaison chimique liant deux atomes A et B irradiée par un rayonnement infrarouge incident donnera naissance à une bande d'absorption lorsque sa vibration déformera asymétriquement le nuage électronique des atomes A et B. Cette liaison est soit source d'un moment dipolaire permanent quand les deux atomes concernés sont d'électronégativités différentes ou bien d'un moment dipolaire induit par l'onde électromagnétique associée au rayonnement infrarouge, lorsque les deux atomes sont identiques ou d'électronégativités similaires. Le domaine de l'infrarouge moyen dont le nombre d'onde est compris entre 4000 et 400 cm^{-1} est couramment utilisé car la plupart des fréquences de vibration caractéristiques des groupements chimiques fonctionnels sont contenues dans cet intervalle.

Théoriquement, la fréquence de vibration d'une liaison est donnée par :

$$\nu(\text{Hz}) = 1/(2\pi)\sqrt{f/m}$$

Avec :

ν : Fréquence de vibration de la liaison A-B (en s^{-1})

f : Constante de force de la liaison A-B ($\text{kg}^{-1}.\text{s}^{-2}$)

m_A : Masse de l'atome A

m_B : Masse de l'atome B

m : Masse réduite donnée par : $m = \frac{m_A+m_B}{m_A \times m_B}$

La fréquence de vibration entre deux atomes dépend de la force de la liaison chimique liant les deux atomes et de leur masse atomique respective (m_A et m_B). C'est donc une caractéristique de chaque liaison, faisant ainsi de la spectroscopie infrarouge une technique d'analyse qualitative. L'intensité du rayonnement absorbé étant fonction du nombre de liaisons soumises à l'excitation vibrationnelle, d'où la possibilité de réaliser des analyses quantitatives par simple mesure de l'intensité absorbée.

III.2 Appareillage et conditions de mise en œuvre

L'appareillage utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier de type **Nicolet** dont la gamme spectrale s'étend de 4000 cm^{-1} à 250 cm^{-1} avec une résolution pouvant atteindre $0,125\text{ cm}^{-1}$.

Dans les conditions expérimentales adoptées, les spectres infrarouges des produits solides ont été obtenus selon deux modes différents. Soit en mode de transmission en utilisant comme spectre de référence une pastille de KBr pur et en enregistrant le spectre du solide après sa dilution à 1% dans du KBr. Soit en mode de réflexion totale atténuée (ATR) où le solide pur est déposé directement sur le diamant et le spectre de référence est enregistré à l'air en l'absence de solide. Dans chaque mode, le spectre retenu correspond au rapport entre le spectre brut du produit obtenu après accumulation de 32 balayages effectués à une résolution de 4 cm^{-1} et le spectre de référence enregistré dans les mêmes conditions en termes de nombre de balayage et de résolution. Dans les analyses réalisées par cette technique, c'est le mode de réflexion atténué qui a été généralement adopté. Les cas où les analyses sont réalisées suivant le mode par transmission seront alors précisés.

IV. Analyse thermogravimétrique

Le principe consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'appareil utilisé est de type **Shimadzu DTG modèle 60H**. L'échantillon est placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance et

l'ensemble est introduit dans l'enceinte de température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température qui a été fixée à une vitesse de 5°C/min.

V. Analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique par balayage

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie « EDS » (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) est une faculté analytique qui peut être couplée avec plusieurs applications, dont la microscopie électronique à balayage « SEM » (*Scanning Electron Microscopy*), la microscopie électronique par transmission « TEM » (*Transmission Electron Microscopy*) et la microscopie électronique en transmission par balayage (STEM). Combinée à ces outils d'imagerie, l'EDS peut donner l'analyse élémentaire sur des surfaces aussi petites que la taille du nanomètre. L'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon produit des rayons X qui sont caractéristiques des éléments présents sur l'échantillon. L'analyse peut servir à déterminer la composition élémentaire de points individuels ou à faire ressortir par cartographie la distribution latérale d'éléments issus de la zone numérisée sous forme d'image. L'observation de la morphologie et la détermination de la composition des matériaux étudiés ont été effectuées à l'aide d'un microanalyseur Bruker **XFLASH 6/10-MEB** couplé au spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie. Les observations ont été faites au microscope **HITACHI S570**. Les phosphates solides étudiés étant des isolants, ils ont été systématiquement recouverts d'un dépôt de carbone pour éviter les effets de charge d'espace. Les paramètres utilisés correspondent à une tension d'accélération de **20 kV**, une distance de travail de 35 mm, d'un courant incident de $0,4 \cdot 10^{-10}$ A et d'une inclinaison nulle. Le temps d'acquisition a été fixé à 0,6 seconde par point.

VI. Analyse chimique

VI.1 Dosage du calcium

Le dosage du calcium dans les phosphates solides préparés au laboratoire a été réalisé par volumétrie en retour en présence d'un excès du sel de sodium de l'éthylène diamine tétraacétique (E.D.T.A) en milieu ammoniacal et en présence de l'indicateur coloré, noir d'ériochrome (N.E.T). L'excès de l'E.D.T.A est dosé par une solution de zinc. Par contre, le dosage du calcium dans les solides résiduels récupérés après traitement des solutions des ions métalliques et dans les solutions traitées a été effectué par la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif.

VI.2 Dosage des ions orthophosphates

Le dosage du phosphore a été effectué par colorimétrie. Cet élément est dosé à l'état d'ions orthophosphates à partir de la mesure de la densité optique du complexe jaune phosphovanadomolybdique à la longueur d'onde 430 nm.

VI.3 Dosage par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif à couplage

La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif « ICP-AES » (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*) est une technique analytique permettant de réaliser le dosage de nombreux éléments chimiques en solution.

La spectroscopie ICP fonctionne à l'aide de plasma d'argon dans lequel un échantillon liquide atomisé est injecté. L'échantillon est ionisé dans le plasma et les ions émettent de la lumière à différentes longueurs d'onde caractéristiques qui sont ensuite mesurées. Cette technique a été utilisée pour quantifier les teneurs en ions métalliques Ni^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} présents dans les solutions et les solides résiduels.

Dans ce travail, l'appareil utilisé est de type **Varian**. L'échantillon liquide est nébulisé et séché en aérosols solides, à l'aide d'un nébuliseur, sous un flux d'argon qui le transporte

directement au cœur de la torche à plasma de telle sorte que les éléments présents y soient atomisés. L'étalonnage en concentration est effectué avec des solutions de références préparées à partir de solutions étalons.

CHAPITRE III :
ETUDE DE LA RETENTION DES IONS Ni²⁺, Cu²⁺ ET Co²⁺ PAR LES
PHOSPHATES TRICALCIQUES AMORPHE ET APATITIQUE

Ce chapitre décrit les principaux résultats de l'étude de la rétention, par le phosphate tricalcique amorphe et le phosphate tricalcique apatitique, des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} présents en solutions aqueuses ainsi que leur interprétation. Ces résultats sont obtenus à travers la mise en œuvre d'analyses par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge et par spectroscopie de photoélectrons X, appliquées aux phosphates solides considérés et complétés par des dosages étendus aux solides et aux solutions. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de la méthode adoptée dans la synthèse des deux phosphates tricalciques et à la présentation des résultats de leur caractérisation.

I. Synthèse et caractérisation du phosphate tricalcique

1.1 Synthèse du phosphate tricalcique

Le phosphate tricalcique employé dans l'étude de la rétention des ions métalliques nickel, cuivre et cobalt est préparé par la méthode de double décomposition développée par Heughebaert et al.,⁶⁶. Cette méthode consiste à introduire rapidement une solution de nitrate de calcium dans une solution de phosphate de di-ammonium ajustée à $\text{pH} = 9$ avec de l'ammoniac ($d = 0,92$). Après précipitation, le solide est filtré, lavé par une solution alcaline d'ammoniac ($\text{pH} = 10$) puis séparé en deux parties. La première partie qui se présente sous forme de phosphate pâteux est immédiatement introduite dans les solutions aqueuses d'ions métalliques soumises à l'étude et l'autre partie est séchée à 80°C pendant 48 heures avant d'être exposée aux solutions d'ions métalliques étudiées. Selon les résultats obtenus par Heughebaert et al.,⁶⁶ le phosphate de calcium fraîchement préparé dans ces conditions et celui séché à 80°C correspondent respectivement au phosphate tricalcique amorphe $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6$ et au phosphate tricalcique apatitique $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$ (les molécules d'eau qui entrent dans la composition des phosphates sont volontairement omises).

1.2 Caractérisation du phosphate tricalcique préparé

Toutes les analyses destinées à la caractérisation du phosphate préparé ont été réalisées sur le solide fraîchement préparé puis séché à l'étuve à 80°C. Cette procédure a l'avantage d'éviter les éventuels effets des quantités relativement importantes d'eau que contiennent les phosphates non séchés. De tels effets peuvent altérer ou rendre inaccessibles certaines analyses ; le cas notamment de l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X. En effet, les conditions de manipulation de solides non séchés sont incompatibles avec les exigences de cette technique. D'une part, la fixation de tels solides sur le support du porte échantillon au moment de l'analyse s'avère pratiquement impossible à réaliser. D'autre part, le pompage adéquat de la chambre d'introduction et le maintien des conditions de vide nécessaire à la mise en œuvre de la technique XPS deviennent fortement compromis, lorsqu'il s'agit de manipuler ces solides. En conséquence et sauf indication explicitée au préalable, les résultats rapportés dans cette partie concerneront principalement le phosphate séché à 80°C.

1.2.1 Analyse chimique du phosphate synthétisé puis séché à l'étuve

Les dosages chimiques du calcium et du phosphore effectués sur le phosphate fraîchement préparé puis séché à l'étuve à 80°C pendant 24 heures conduisent aux résultats consignés dans le tableau (III.1).

Tableau III. 1 : Résultats des dosages du calcium et du phosphore du phosphate séché à 80°C.

Elément	Pourcentage pondérale
Calcium (Ca)	37,9 ± 0,1
Phosphore(P)	19,5 ± 0,1
Rapport atomique Ca / P	1,50 ± 0.01

Ces résultats indiquent que le phosphate préparé présente le rapport atomique Ca/P égale à 1,5 caractéristique du phosphate tricalcique.

La validité de la valeur obtenue a été également vérifiée en effectuant la calcination à 900°C, d'une faible quantité du phosphate préparé puis en procédant ensuite à son analyse par diffraction des rayons X du solide calciné. L'apparition dans le diffractogramme de ce dernier (annexe 1), des seules raies caractéristiques du phosphate tricalcique $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, autrement dit l'absence dans le diagramme de raies associées à de l'hydroxyapatite ou bien à du pyrophosphate de calcium, confirme la valeur 1,5 du rapport Ca/P du solide. En effet, l'hydroxyapatite et le pyrophosphate sont les produits de décomposition qui se formeraient, en plus du phosphate tricalcique $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, si le phosphate initial est de rapport atomique Ca/P supérieur à 1,5 dans le cas de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) ou inférieur à 1,5 pour le pyrophosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

1.2.2 Caractérisation par XPS du phosphate séché à l'étuve

Le spectre XPS du phosphate séché à 80°C reproduit sur la figure (III.1), montre tous les pics de photoélectrons caractéristiques d'un phosphate de calcium (Tableau III.2) avec les contributions du calcium, du phosphore et de l'oxygène à l'exception d'un signal de faible intensité observé à 284,6 eV qui est attribué aux photoélectrons (1s) du carbone, C(1s)¹³⁵. Ce pic, dont l'intensité varie d'une analyse à l'autre, par simple changement du porte-échantillon, serait dû à une contribution du carbone associé au ruban adhésif employé pour fixer le phosphate sur le support d'analyse plutôt qu'à d'éventuelles impuretés que renfermerait le solide préparé¹³⁶.

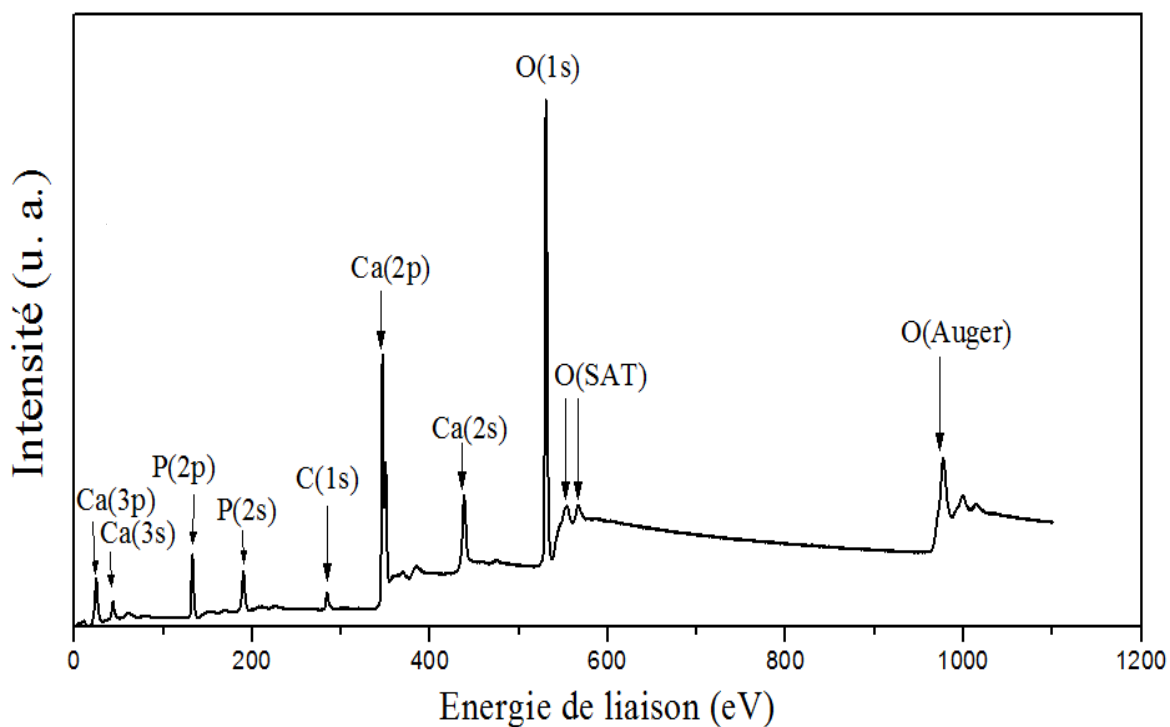


Figure III. 1: Spectre XPS du phosphate préparé puis séché à 80°C.

Tableau III. 2: Energies de liaison et attributions des pics XPS du phosphate préparé puis séché à 80°C ¹³⁶

Energie de liaison (eV)	Attribution	Energie de liaison (eV)	
25,4	Ca(3p)	346,2	Ca(2p)
43,0	Ca(3s)	438,7	Ca(2s)
132,9	P(2p)	531,5	O(1s)
189,1	P(2s)	553,8	O(SAT)
		567,5	
284,6	C(1s)	977,6	O(KLL)*

*Contribution du pic Auger de l'oxygène à 509eV

1.2.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge du phosphate séché à l'étuve

Le spectre d'absorption infrarouge du phosphate fraîchement préparé puis séché à l'étuve à 80°C est représenté sur la figure (III.2). Ce spectre fait apparaître des bandes

relativement fines et bien résolues où on distingue facilement les bandes caractéristiques des groupements PO_4^{3-} vers 1089, 1020, 962, 600 et 560 cm^{-1} , l'épaulement à 1200 cm^{-1} et la bande à 880 cm^{-1} dus au groupement HPO_4^{2-} et les bandes vers 3570 et 632 cm^{-1} associées aux groupements OH^- .

Les attributions de l'ensemble de ces bandes sont résumées dans le tableau (III.3). Par la position des bandes observées dans ce spectre et par leurs formes, elles se comparent parfaitement à celles mises en évidence dans le spectre du phosphate tricalcique de structure apatitique décrit dans la littérature ^{66,67}.

Toutefois, il est à préciser qu'en plus des bandes caractéristiques du phosphate, le spectre fait apparaître des bandes d'intensités très faibles situées entre 1370 et 1480 cm^{-1} qui sont caractéristiques des ions carbonates. La présence des ions carbonates dans les phosphates préparés à basse température est inévitable. Ils sont la conséquence du contact entre le phosphate et le gaz carbonique de l'air pendant les opérations de synthèse, de filtration et éventuellement de lavage.

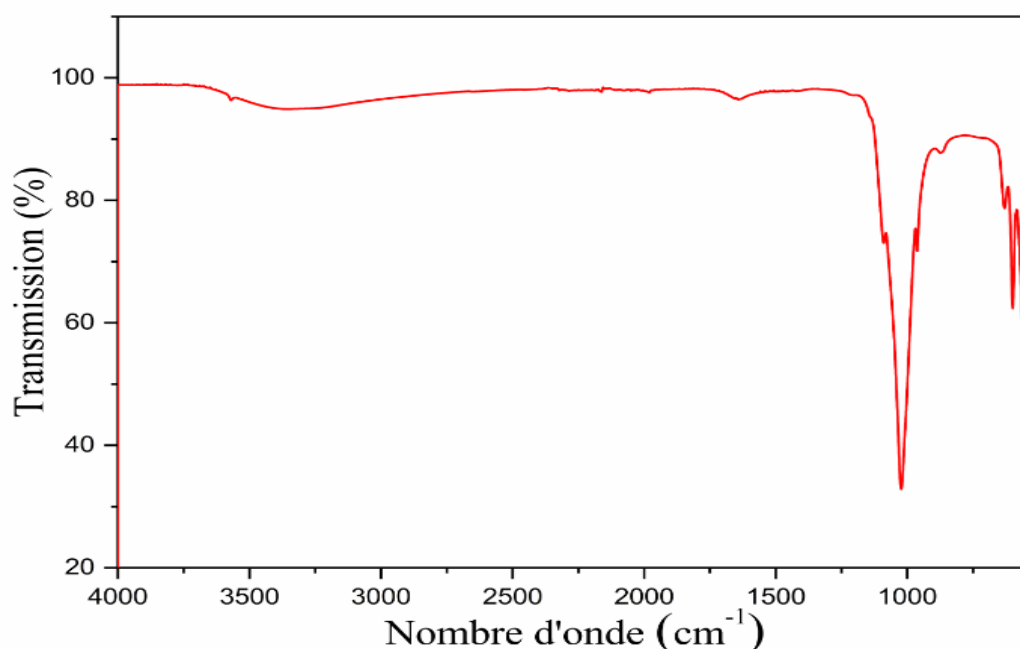


Figure III. 2: Spectre infrarouge du phosphate séché à l'étuve à 80°C .

Tableau III. 3: Position et attribution des bandes d'absorption infrarouge du phosphate fraîchement préparé puis séché à l'étuve.

Position des bandes en cm^{-1}	Attribution
560-600	PO_4^{3-} déformation antisymétrique
632	OH^- vibration
880	HPO_4^{2-} élongation P-OH
962	PO_4^{3-} élongation symétrique
1020	PO_4^{3-} élongation antisymétrique
1089	PO_4^{3-} élongation antisymétrique
3570	OH^- élongation symétrique

I.2.4 Caractérisation par diffraction des rayons X du phosphate séché à l'étuve

Le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate préparé puis séché à 80°C est reproduit sur la figure (III.3). Il montre que le phosphate élaboré dans ces conditions expérimentales est cristallisé.

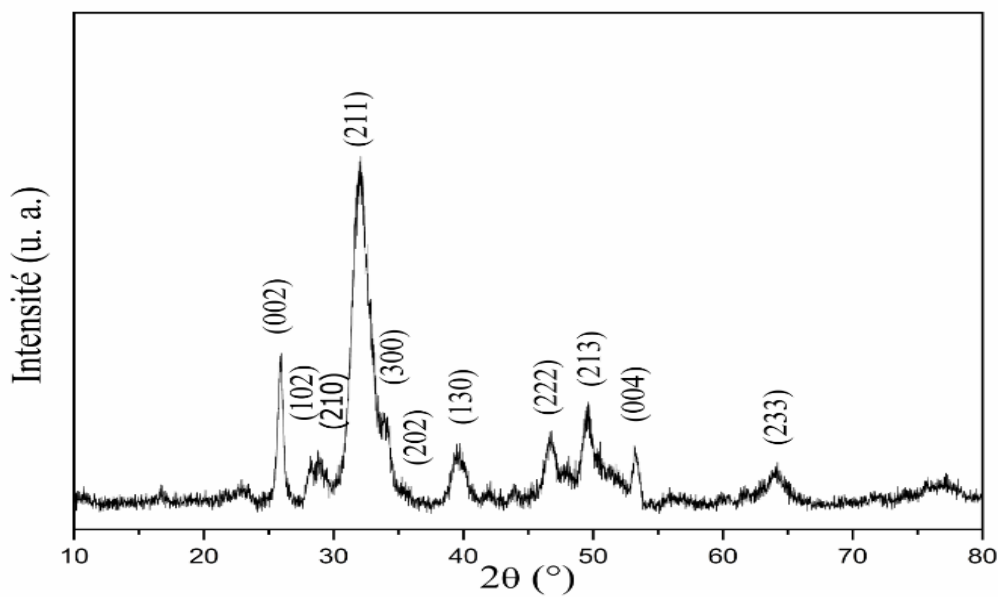


Figure III. 3 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate tricalcique séché à 80°C .

L'identification des raies observées sur ce diagramme révèle qu'il présente une structure apatitique. Il est important de mentionner que les faibles intensités de ces raies et leurs largeurs, similaires à celles mises en évidence par ailleurs dans le diagramme du phosphate tricalcique apatitique synthétique ⁶⁶ traduisent un état de cristallisation relativement médiocre par comparaison à l'apatite stœchiométrique.

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus par les dosages chimiques et par les analyses complémentaires réalisées par différentes techniques de caractérisation du phosphate préparé puis séché à l'étuve à 80°C affirment sans réserve, qu'il s'agit bien du phosphate tricalcique de structure apatitique et de formule $\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_5(\text{HPO}_4)(\text{OH})$.

1.3 Caractérisation du phosphate préparé puis lyophilisé

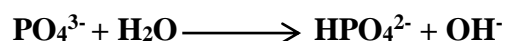
Dans l'objectif de s'assurer de la nature du phosphate fraîchement préparé puis exposé immédiatement aux solutions d'ions métalliques, une partie de ce dernier a été isolée, lyophilisée sous vide pendant 72 heures puis analysée par spectroscopie infrarouge et par diffraction des rayons X. L'analyse de ce solide par XPS peut être compromise par les quantités d'eau qu'il renferme.

1.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge du phosphate lyophilisé

Le spectre infrarouge du phosphate fraîchement synthétisé puis lyophilisé pendant 72 heures (Figure (III.4)) (le spectre est obtenu en mode transmission) montre des bandes larges et diffuses qu'on identifie aisément aux groupements PO_4^{3-} entre 1100 et 900 cm^{-1} et entre 550 et 600 cm^{-1} .

Cependant, contrairement au cas du phosphate séché à l'étuve, ce spectre ne révèle ni les bandes à 1200 cm^{-1} et à 880 cm^{-1} ni les bandes à 3560 cm^{-1} et à 632 cm^{-1} qui sont caractéristiques des groupements HPO_4^{2-} et OH^- des phosphates apatitiques. L'absence de ces bandes ainsi que la forme de la bande entre 550 et 600 cm^{-1} qui manifeste une seule composante, permettent d'affirmer que le phosphate lyophilisé n'est pas cristallisé. Cette affirmation est

fondée sur les résultats de l'étude très élaborée sur la transformation à l'état solide du phosphate tricalcique amorphe en phosphate apatitique réalisée par Heughebaert et al., ⁶⁶. En effet, ces auteurs ont montré que la transformation à l'état solide du phosphate amorphe en phosphate apatitique est thermiquement activée. Elle correspond à l'hydrolyse interne des ions PO_4^{3-} selon la réaction :



Cette réaction s'accompagne de la formation conjointe des ions HPO_4^{2-} et OH^- . Dès que le taux d'hydrolyse atteint 50%, le phosphate acquiert une structure apatitique mise en évidence par la diffraction des rayons X et se traduit au niveau des spectres infrarouge par le dédoublement de la bande entre 550 et 600 et l'établissement des bandes associées aux groupements HPO_4^{2-} et OH^- .

L'absence dans le spectre étudié des bandes associées aux groupements HPO_4^{2-} et OH^- indique la non intervention de la réaction d'hydrolyse dans ce cas. Cette observation corrobore les résultats obtenus par ailleurs, qui montrent que la lyophilisation sous vide du phosphate fraîchement préparé, élimine les molécules d'eau labiles au niveau de ce dernier et inhibe en conséquence la réaction d'hydrolyse des groupements PO_4^{3-} .

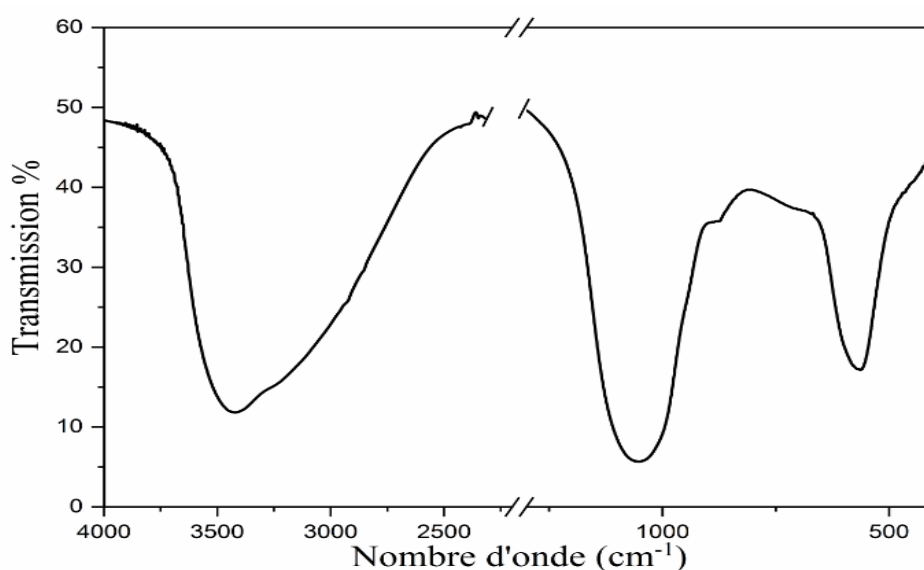


Figure III. 4: Spectre infrarouge du phosphate précipité puis lyophilisé.

I.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X du phosphate lyophilisé

Le diffractogramme du phosphate lyophilisé (Figure (III.5)) fait apparaître deux halos diffus centrés à des angles de diffraction (2θ) voisins de 30 et 47 degrés qui témoignent de l'état amorphe du solide analysé. Ces halos qui rappellent ceux observés dans les diffractogrammes des phosphates amorphes et qui ne sont couplés à aucune raie fine de diffraction susceptible d'être attribuée à une phase cristalline donnée, fait preuve de la pureté du phosphate préparé.

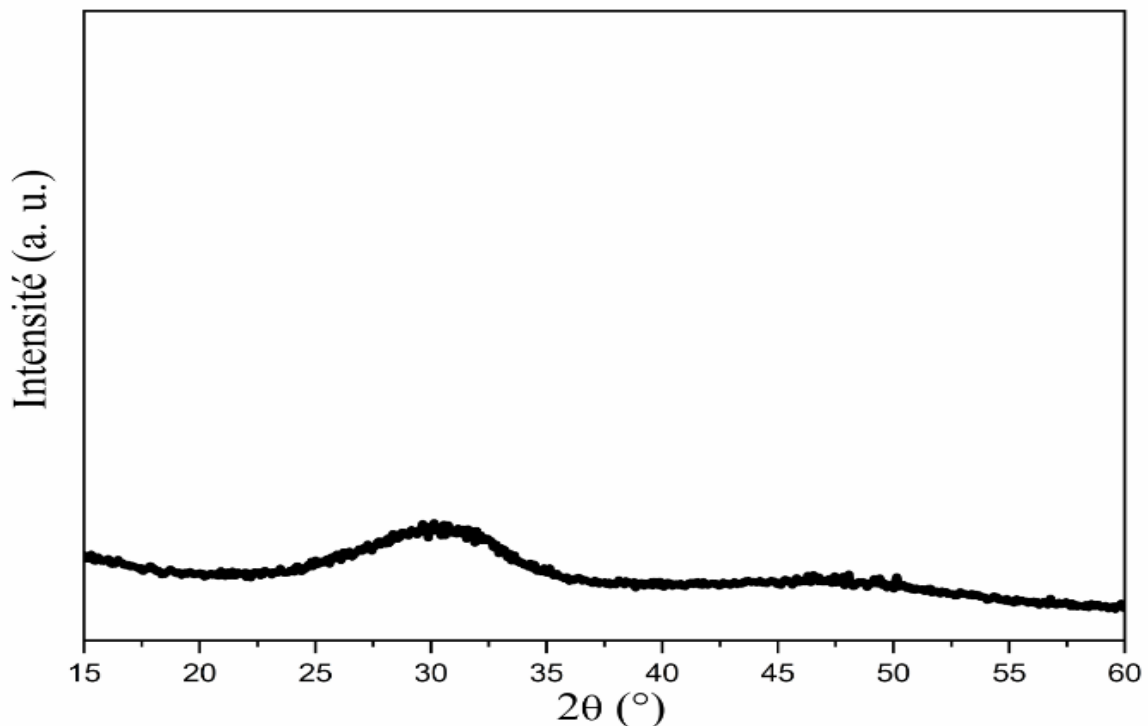


Figure III. 5: Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate précipité puis lyophilisé.

En s'appuyant sur les résultats des analyses du phosphate préparé puis séché à l'étuve ou lyophilisé sous vide, il y a lieu d'affirmer qu'il s'agisse bien du phosphate tricalcique. Fraichement préparé, ce phosphate est amorphe et conserve cet état lorsqu'il est lyophilisé sous vide. Par contre, son séchage à l'étuve à 80°C, le transforme en une apatite par l'hydrolyse interne des groupements PO_4^{3-} .

II. Etude de la rétention des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par le phosphate tricalcique amorphe

II.1 Protocole expérimental

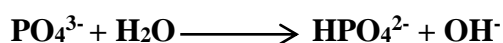
Les expériences testant l'aptitude du phosphate tricalcique amorphe à retenir et à immobiliser les ions métalliques en solutions aqueuses ont été réalisées en introduisant 3,2 g de phosphate fraîchement synthétisé qui se présente sous forme de pâte dans 150 ml des solutions d'ions Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Co^{2+} de molarité 0,02 M prises séparément et préparées à partir de sels de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ par dissolution dans de l'eau distillée et dégazée. Le mélange ainsi préparé est ensuite maintenu sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. A la fin du traitement, les solides résiduels sont séparés des solutions par filtration, lavés avec 250 ml d'eau distillée et dégazée, séchés à 80°C pendant 14 heures, puis analysés par la spectroscopie de photoélectron induits par des rayons X, par diffraction des rayons X, par spectroscopie à plasma à couplage inductif et par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

II.2 Etude de la rétention de Ni^{2+} par le phosphate amorphe

Lorsque le phosphate de calcium amorphe est introduit dans la solution de nickel de pH initial égal à 4,54, le pH du mélange subit d'importantes fluctuations rendant difficile la relevée d'une valeur exacte pendant toute la phase de stabilisation solide-liquide. Après 10 minutes d'exposition, le pH atteint une valeur de 7,04. Après 100 minutes, cette valeur décroît légèrement et atteint 6,63 puis ensuite augmente jusqu'à 6,75 et reste stable à cette valeur pendant le reste de l'expérience. Après 48 heures d'exposition, le solide résiduel est séparé de la solution, séché à 80°C pendant 14 heures puis analysé par les techniques retenues.

II.2.1 Analyse par spectroscopie infrarouge du solide résiduel après exposition à la solution de Ni²⁺

Le spectre IR du solide résiduel reproduit sur la figure (III.6) révèle deux bandes non résolues centrées à 1050 et 620 cm⁻¹ parfaitement comparables à celles observées dans le spectre du phosphate amorphe. Un petit épaulement observé à 875 cm⁻¹ et attribué aux groupes HPO₄ indique que lors de l'exposition, le phosphate solide subit une légère hydrolyse de ses ions PO₄³⁻ selon la réaction d'hydrolyse présentée précédemment :



En principe, cette réaction devrait produire des groupements hydroxyles. Les difficultés de mise en évidence d'une telle bande dans ce cas seraient tout simplement la conséquence de la présence de la bande large associée à l'eau et qui pourrait masquer la bande vers 3560 cm⁻¹ caractéristique de ces groupements.

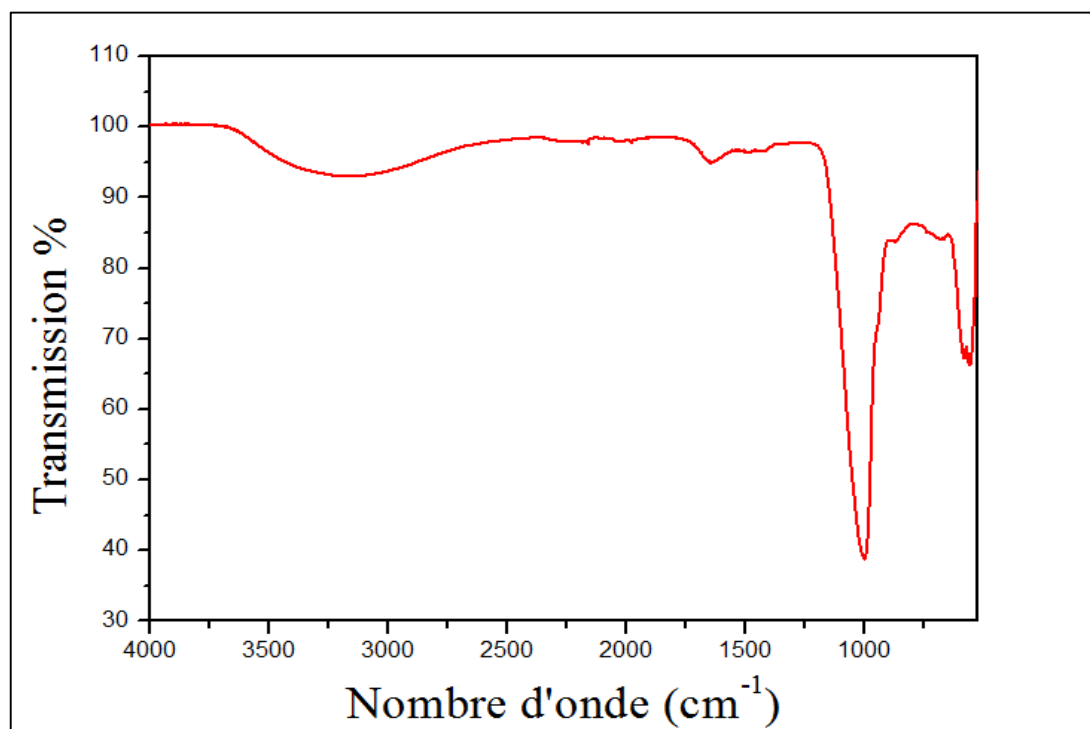


Figure III. 6: Spectre infrarouge du solide résiduel isolé après exposition à la solution de Ni²⁺.

II.2.2 Analyse par diffraction des rayons X du solide résiduel après exposition à la solution de Ni²⁺

Le diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel ne montre que deux raies larges et diffuses semblables à celles observées dans les phosphates de calcium amorphes (Figure (III.7))⁶⁶.

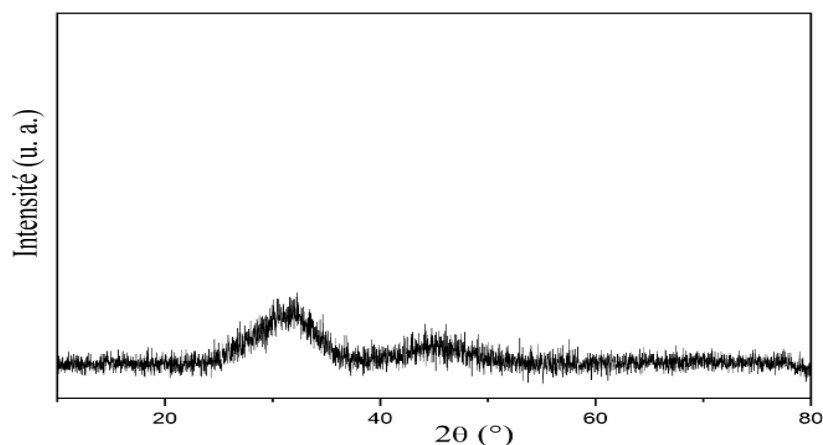


Figure III. 7: Diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel retiré de la solution de Ni²⁺.

II.2.3. Analyse par spectroscopie de photoélectron X du solide résiduel isolé après exposition à la solution de Ni²⁺

Le spectre XPS du solide résiduel représenté sur la figure (III.8) montre, en plus des pics associés aux éléments calcium, oxygène et phosphore, de nouveaux pics XPS et Auger qui sont attribués aux ions nickel (Figure (III.8b))^{137,138}. Par rapport au spectre XPS du phosphate initial (Figure (III.8a)), il apparaît que, contrairement aux pics d'oxygène et de phosphore dont les intensités ne sont que peu affectées, les pics dus aux ions calcium subissent une réduction significative. Liés aux quantités de calcium et de nickel présentes dans les solides examinés, les changements qui affectent les intensités des pics du nickel et du calcium suggèrent que, lors de son exposition à la solution de nickel, le phosphate subit une diminution de sa teneur en calcium. Un processus qui semble se produire en parallèle avec un transfert du nickel de la solution au

solide, comme en témoigne l'apparition des pics du nickel dans le spectre XPS du solide résiduel.

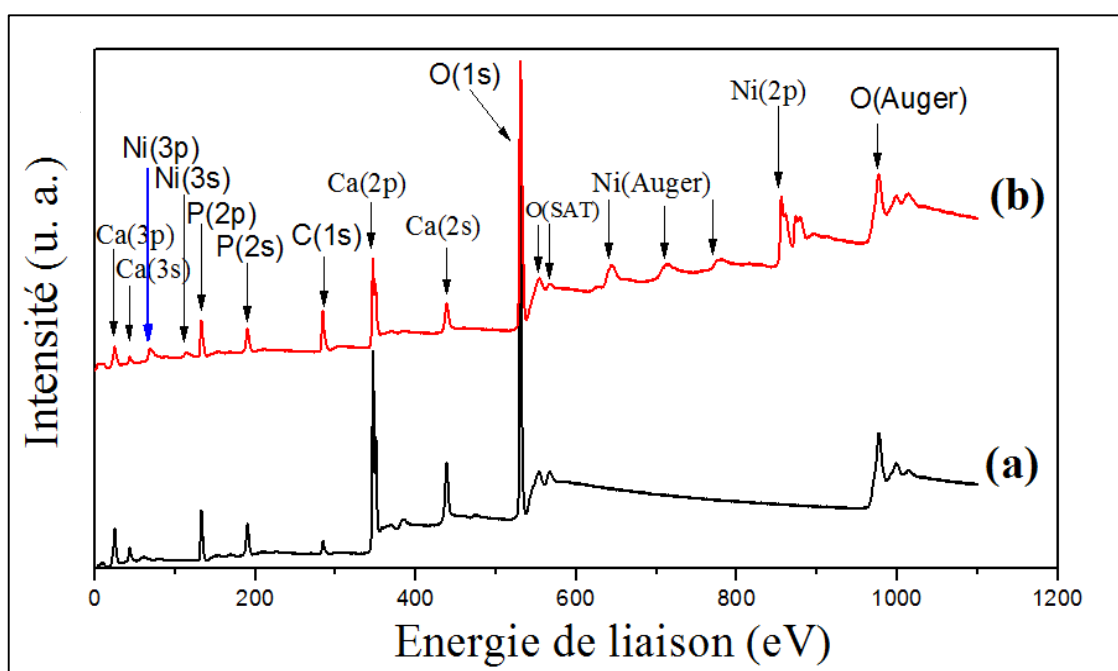


Figure III. 8: Spectres XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel retiré de la solution de nickel (b).

II.2.4 Détermination du taux de rétention des ions nickel par le phosphate amorphe.

Dans l'objectif de confirmer les observations relevées par l'analyse XPS, notamment le transfert des ions nickel au phosphate solide, la quantité de nickel dans la solution traitée pendant 48 heures par le phosphate est déterminée par spectrométrie à plasma à couplage inductif. Comme le montre la figure (III.9) qui représente le changement de la teneur du nickel par rapport à la quantité initiale, un taux de réduction de 46% est enregistré au niveau de cette solution après l'exposition au phosphate. Ce résultat confirme donc le transfert des ions nickel vers le solide et montre sans ambiguïté, l'habilité du phosphate étudié à retenir les ions Ni^{2+} .

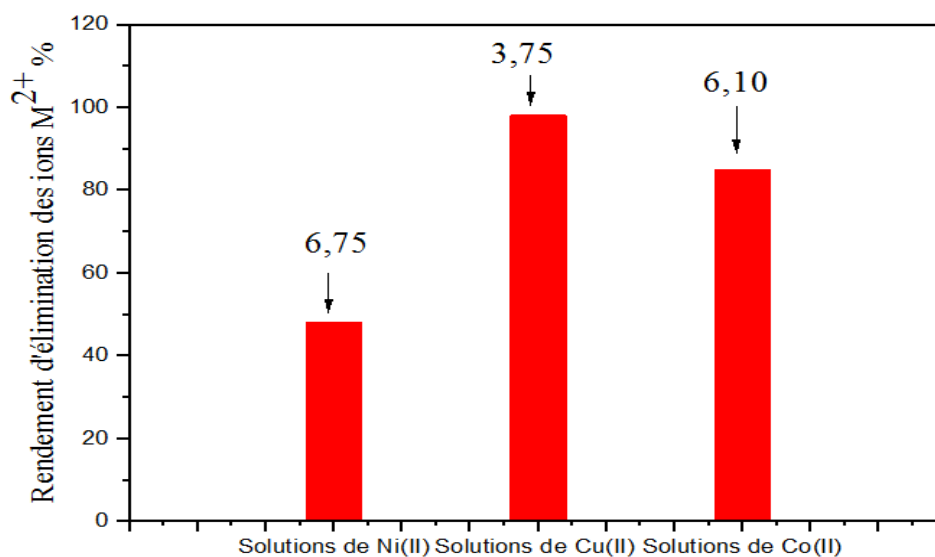


Figure III. 9: Taux de rétention des ions métalliques Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par le phosphate amorphe (les valeurs indiquées représentent le pH mesuré à la fin de chaque traitement).

II.3 Etude de la rétention des ions Cu^{2+} par le phosphate amorphe

Lorsque le phosphate tricalcique amorphe est introduit dans la solution de cuivre de pH initial 2,82, des fluctuations significatives du pH s'opèrent pendant les premières étapes du mélange compromettant sa mesure. Après 10 minutes d'exposition, le pH augmente légèrement, atteint la valeur 4,00 puis décroît lentement et se stabilise à 3,75 pendant le reste de l'expérience. Après 48 heures de traitement, le solide résiduel est séparé de la solution par filtration, lavé par 250 ml d'eau distillée et dégazée, séché à 80°C pendant 14 heures puis analysé par spectroscopie infrarouge, par diffraction des rayons X et par spectroscopie de photoélectrons X.

II.3.1 Analyse par spectroscopie infrarouge du solide résiduel après exposition à la solution de cuivre

Le spectre IR du solide résiduel extrait de la solution de cuivre (Figure (III.10)) montre des bandes qui se distinguent de celles mises en évidence aussi bien dans le phosphate amorphe que dans le phosphate apatitique. L'identification poussée de ce spectre montre qu'il renferme

toutes les bandes caractéristiques de $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ décrites par Farmer et al.,¹³⁹ et par Martens et al.,¹⁴⁰ (Tableau (III.4)).

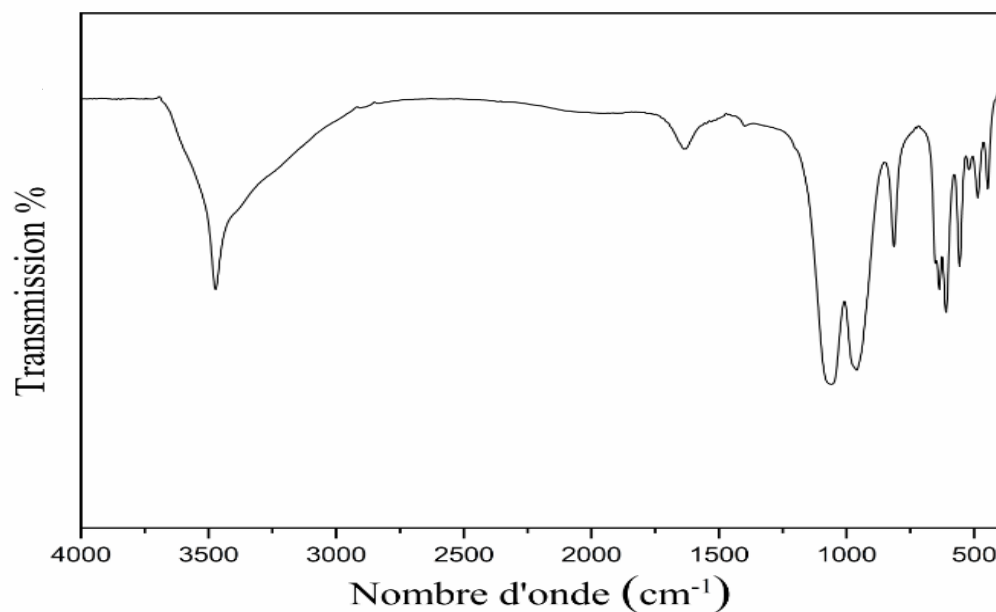


Figure III. 10: Spectre infrarouge du solide résiduel retiré après exposition à la solution des ions Cu^{2+} .

Tableau III. 4: Les bandes IR observées dans le spectre du solide résiduel retiré après exposition à la solution des ions Cu^{2+} et leurs attributions.

Bandes observées (cm^{-1})	Bandes présentées par Farmer et al., ¹³⁹	Bandes présentées par Martens et al., ¹⁴⁰	Attributions
3470 (m)	3465	3471	OH Elongation symétrique
1066 (F)	1050	1093	$\nu_3\text{PO}_4$ Elongation antisymétrique
961 (F)	960	955	$\nu_1\text{PO}_4$ Elongation symétrique
811 (m)	815	810	OH Vibration de flexion
637 (m)	637	648	$\nu_4\text{PO}_4$ Déformation hors plan
487 (f)	480		
610 (m)	618	610	$\nu_4\text{PO}_4$ Torsion hors plan
559 (m)	555	555	
441 (f)	445	448	$\nu_2\text{PO}_4$ Torsion symétrique

F : forte ; m : moyenne et f : faible

II.3.2 Caractérisation par diffraction des rayons X du solide résiduel récupéré après exposition à la solution de Cu^{2+}

L'analyse par diffraction des rayons X montre que contrairement au cas précédent du nickel, le solide résiduel récupéré après exposition à la solution de cuivre n'est pas amorphe (Figure(III.11)). Sa structure ne s'apparente à aucun phosphate apatitique connu. Conformément aux données cristallographiques PDF standard N° #00-033-0481#¹⁴¹, cette structure s'identifiée à celle de $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (Tableau III.5).

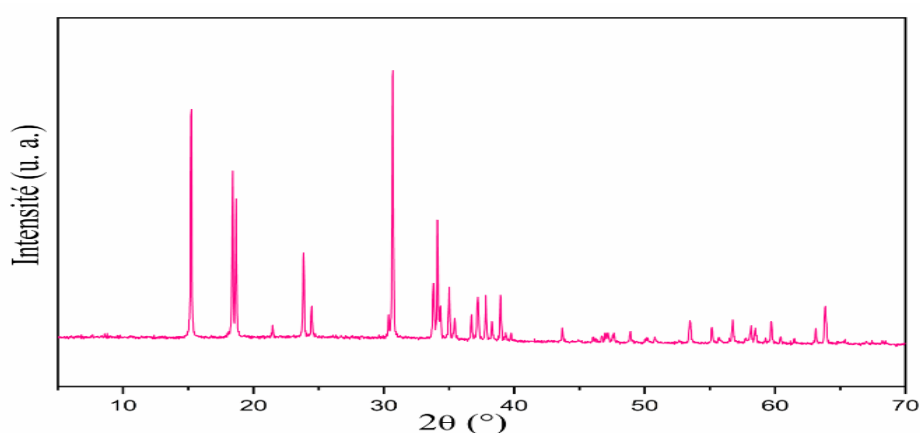


Figure III. 11: Diagramme de diffraction des rayons X du solide récupéré après exposition à la solution des ions Cu^{2+} .

Tableau III. 5 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel ($\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$).

Position $2\theta(^{\circ})$	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]	Position $2\theta(^{\circ})$	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]
15,21	5,820	85	35,00	2,562	19
18,39	4,819	62	36,71	2,446	9
18,66	4,751	51	37,17	2,417	14
23,84	3,729	31	37,81	2,378	17
24,45	3,638	12	38,29	2,349	7
30,35	2,942	9	38,94	2,311	17
30,67	2,913	100	53,47	1,712	8
33,79	2,650	21	56,76	1,621	9
34,11	2,626	45	59,70	1,548	8
34,34	2,609	12	63,83	1,457	13

II.3.1 Analyse par spectroscopie de photoélectron (XPS) du solide résiduel récupéré après exposition à la solution de cuivre.

Le spectre XPS du solide résiduel reproduit dans la figure (III.12) montre en plus des photopics attribués aux éléments calcium, oxygène et phosphore, des pics XPS et Auger attribués à Cu(II) ¹⁴². En se concentrant sur les différences d'intensité entre le spectre XPS du phosphate initial (Figure (III.12a)) et celui du solide résiduel (Figure (III.12b)), il est facile de constater que le développement des composants XPS et Auger du cuivre s'accompagne d'une réduction significative des pics de calcium. Ces changements, plus prononcés que ceux observés pour le nickel, suggèrent que le processus de transfert du cuivre de la solution au phosphate solide est plus intense dans ce cas.

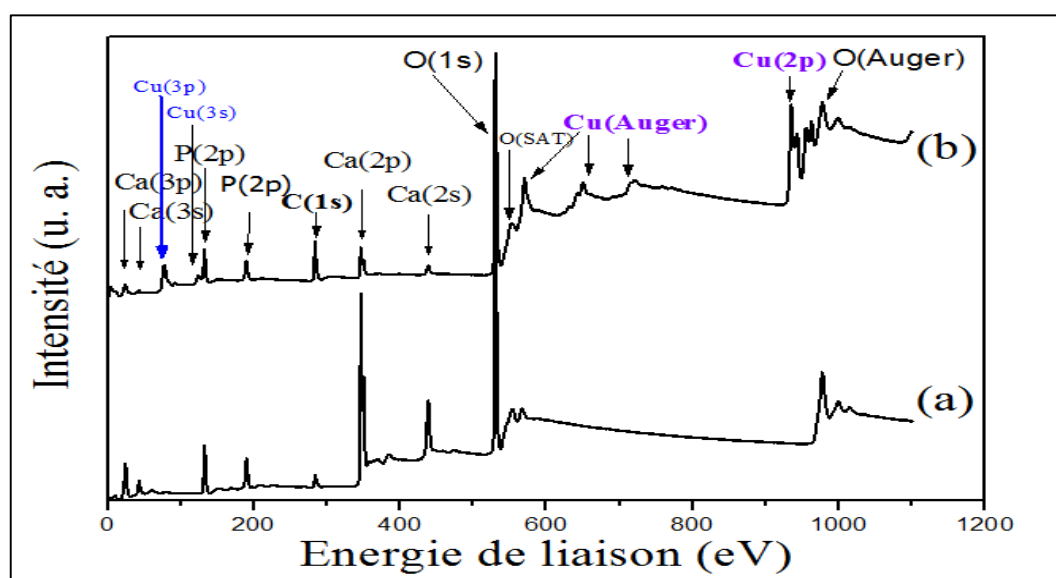


Figure III. 12: Spectre XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel extrait de la solution de cuivre (b).

II.3.2 Détermination du taux de rétention du cuivre par le phosphate amorphe.

L'analyse de la solution traitée pendant 48 heures par le phosphate amorphe montre qu'elle subit une réduction de 96% de ses ions Cu²⁺ (Figure (III.9)). Une telle réduction ne peut s'expliquer que par l'intervention d'un processus de transfert des ions considérés de la solution vers le solide. Elle confirme donc les observations réalisées par XPS.

II.4 Etude de la rétention des ions Co^{2+} par le phosphate tricalcique amorphe

Pendant la première étape d'ajout du phosphate amorphe dans la solution de cobalt de pH initial 3,55, le pH du mélange subit des fluctuations importantes puis atteint une valeur de 6,8. La valeur du pH diminue ensuite légèrement et se stabilise vers 6,10 pendant le reste de l'expérience. Après 48 heures d'exposition, le solide résiduel est séparé de la solution, lavé par 250 ml d'eau distillée et dégazée, séché à 80°C pendant 14 heures puis ensuite analysé.

II.4.1 Analyse par spectroscopie infrarouge du solide résiduel extrait après exposition à la solution de cobalt

Comme dans le cas de l'expérience réalisée avec le cuivre, le spectre IR du solide résiduel (Figure (III.13)) ne s'apparente ni au spectre du phosphate amorphe ni à celui d'un phosphate apatitique (l'acquisition du spectre est effectuée suivant le mode de transmission). L'identification de ce spectre montre qu'il renferme toutes les bandes caractéristiques du phosphate de cobalt $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, Tableau (III.6)).

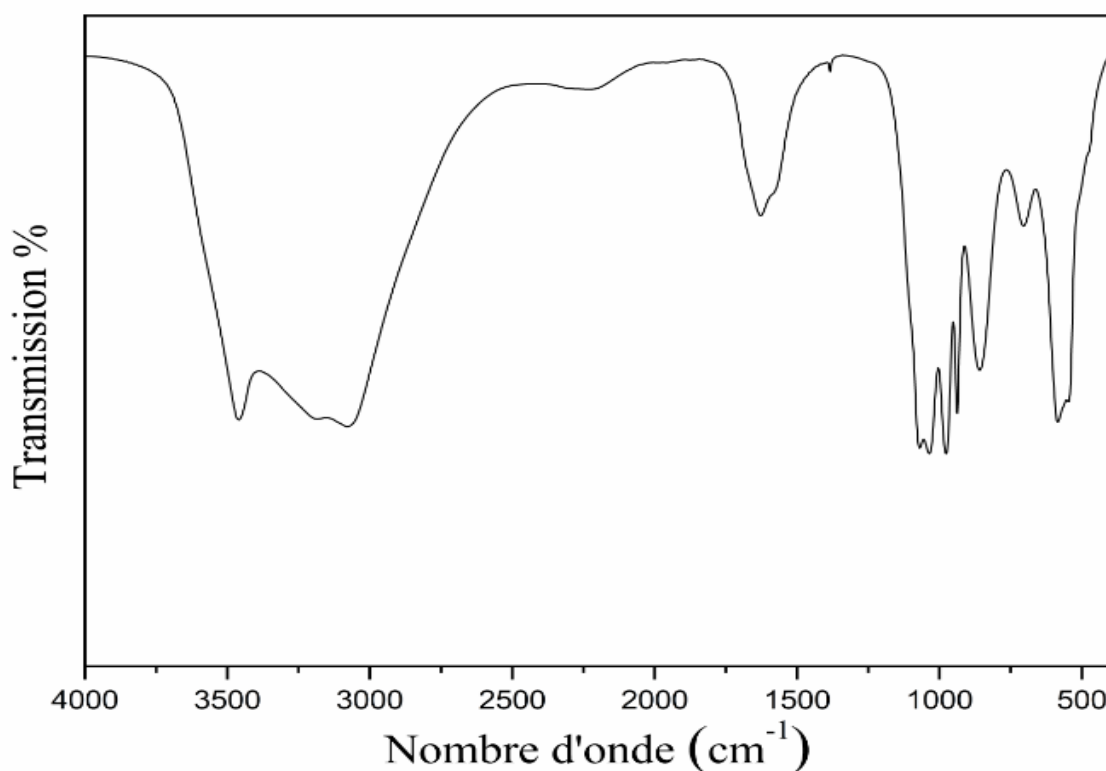


Figure III. 13: Spectre infrarouge du solide résiduel isolé de la solution de cobalt.

Tableau III. 6: Les bandes IR observées dans le spectre du solide résiduel isolé de la solution de cobalt et leurs attributions

Bandes IR observées (cm ⁻¹)	Bandes IR données par Viter et al ¹⁴³	Attributions
3460 (F)	3400	H ₂ O Etirement anti-symétrique
3197-3067 (F)	3200-3000	H ₂ O Etirement symétrique
1066-1033 (F)	1080-1010	ν ₃ PO ₄ Etirement anti-symétrique
975-936 (F)	990-940	ν ₁ PO ₄ Etirement symétrique
858(m)	840	ν ₄ PO ₄ Torsion hors du plan
610(m) 559(m)	600-540	ν ₄ PO ₄ Torsion hors du plan

F : forte et m : moyenne

II.4.2 Analyse par diffraction des rayons X du solide après son exposition aux ions

Co²⁺

Dans ce cas aussi, le diffractogramme des rayons X montre que le solide résiduel (Figure (III.14)) n'est pas amorphe et ne peut être identifié à aucun phosphate apatitique. L'indexation de ses raies indique qu'il s'agit d'un système ayant la structure de Co₃(PO₄)₂.8H₂O conformément aux données standard PDF N° #00-033-0432# ¹⁴⁴ (Tableau III.7).

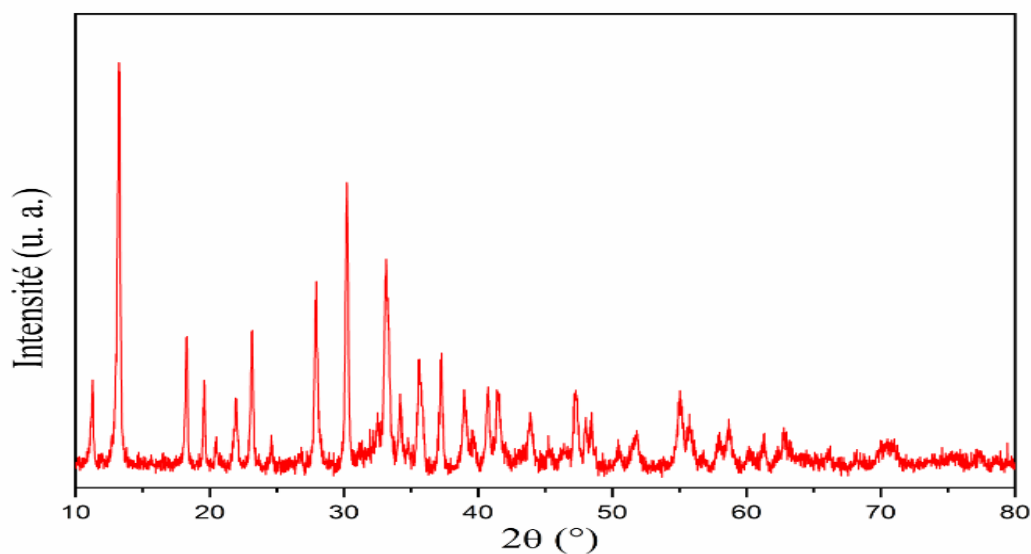


Figure III. 14: Diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel séparé de la solution de cobalt.

Tableau III. 7: Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$).

Position 2θ (°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]	Position 2θ (°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]
11,23	7,871	25	33,14	2,701	22
13,22	6,694	100	34,23	2,618	7
18,25	4,858	27	35,61	2,519	11
19,57	4,531	12	35,97	2,495	10
21,95	4,047	15	37,25	2,412	12
23,15	3,839	19	39,03	2,306	14
25,56	3,482	7	40,03	2,250	14
26,37	3,377	61	40,73	2,213	9
27,94	3,191	22	47,33	1,919	11
28,52	3,128	10	49,22	1,850	14
30,18	2,959	60	52,99	1,727	12
32,46	2,756	18	55,10	1,665	8
32,81	2,727	25			

II.4.3 Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS du solide résiduel après exposition à la solution de cobalt

Le spectre XPS du solide séparé de la solution après 48 heures d'exposition reproduit dans la figure III.15b, montre en plus des pics associés aux éléments calcium, phosphore et oxygène, des pics XPS et Auger attribués à Co(II) ¹⁴⁵.

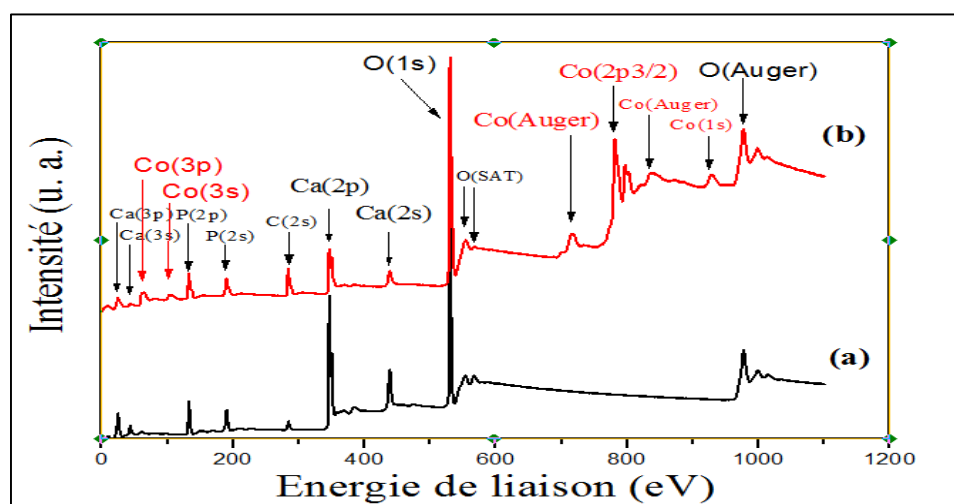


Figure III. 15: Spectre XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel après exposition séparé à la solution de cobalt (b).

Comme observé précédemment dans le cas du nickel et du cuivre, l'établissement des pics de cobalt s'accompagne d'une réduction significative des intensités des pics associés aux

ions calcium (Figure (III.15a)). Cette observation indique que pendant l'exposition, le phosphate s'enrichit en ions cobalt et s'appauvrit en ions calcium. Un résultat qui témoigne du transfert des ions cobalt de la solution au phosphate solide pendant le traitement.

II.4.4 Détermination du taux de rétention du cobalt par le phosphate amorphe

L'analyse de la solution de cobalt montre que son traitement par le phosphate engendre une réduction de 86% de sa teneur en ions métallique (Figure (III.9)). Ce résultat qui corrobore les observations effectuées par XPS, fait preuve de l'intervention d'un processus de transfert des ions Co^{2+} de la solution au phosphate solide et témoigne de l'habilité de ce dernier à immobiliser ces ions.

A la lumière de l'ensemble des résultats obtenus, il y a lieu d'affirmer sans aucune réserve que le phosphate tricalcique amorphe introduit dans des solutions séparées de Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Co^{2+} , retient des quantités importantes mais variables de ces ions. Cette rétention se fait par le biais d'un processus de transfert des ions métalliques de la solution au phosphate solide et d'un transfert des ions calcium du phosphate à la solution.

Dans l'objectif d'illustrer d'éventuelles analogies et différences dans le comportement du phosphate amorphe par comparaison au phosphate cristallisé, l'étude du traitement des mêmes solutions par le phosphate tricalcique apatitique a été réalisée. La partie suivante présentera les principaux résultats de cette étude.

III. Etude de la rétention des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par le phosphate tricalcique apatitique

III.1 Protocole expérimental

La rétention des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par le phosphate tricalcique apatitique a été menée en adoptant le même protocole que celui retenu précédemment, mais avec deux différences fondamentales. Contrairement au cas du phosphate fraîchement préparé qui est introduit à l'état de pâte dans les solutions considérées, le phosphate apatitique est tout d'abord

broyé, tamisé puis exposée aux solutions d'ions métalliques. Tenant compte de l'effet de séchage à 80°C du phosphate préparé, en particulier dans l'élimination de l'eau labile, la masse du solide employée dans ce cas a été ramenée à 0,32 g. En effet, il est évident que l'emploi d'une même masse que pour le phosphate pâteux (3,2g) aurait la conséquence d'augmenter de façon démesurée la quantité de matière active dans ce cas, et pourrait alors laisser croire à une différence intrinsèque de réactivité entre les deux phosphates.

III.2 Etude de la rétention des ions Ni^{2+} par le phosphate apatitique

Lorsque le phosphate tricalcique apatitique est introduit dans la solution de nickel de pH initial 5,77, le pH global subit, comme cela a été observé en présence du phosphate amorphe, d'importantes fluctuations pendant les premières minutes du mélange. Dépassée cette première période, la valeur du pH diminue légèrement et se stabilise vers 5,4 pendant tout le reste de l'expérience. Après 48 heures d'exposition, le solide est séparé de la solution, lavé, séché puis analysé.

III.2.1 Analyse par diffraction des rayons X du phosphate apatitique après exposition à la solution de Ni^{2+}

L'analyse par diffraction des rayons X du solide résiduel isolé de la solution de nickel montre que le phosphate conserve la structure apatitique (Figure (III.16b)) après exposition pendant 48 heures à la solution de Ni^{2+} . Toutes les raies mises en évidence dans le diffractogramme du phosphate de départ sont présentes et aucune raie supplémentaire qui témoignerait de la présence d'une phase étrangère n'est observée (Figure (III.16a)).

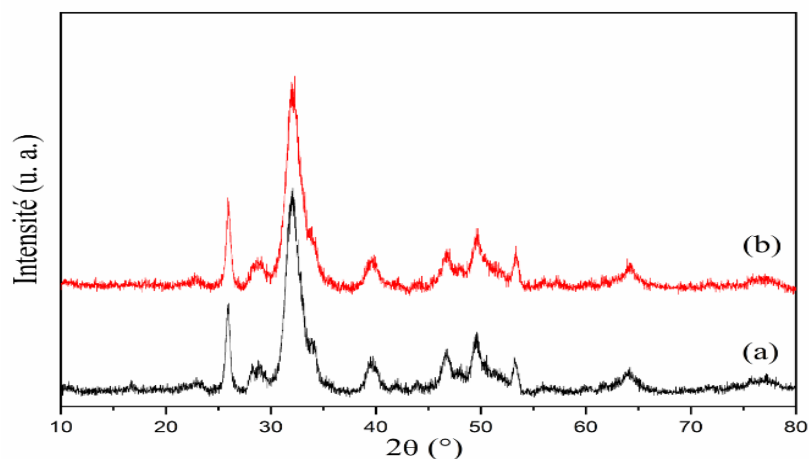


Figure III. 16: Diagramme de diffraction X du phosphate initial (a) et du phosphate résiduel séparé de la solution de nickel (b)

III.2.2 Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS du solide résiduel après exposition à la solution de Ni^{2+}

Le spectre XPS du solide résiduel montre, en plus des pics associés aux éléments calcium, oxygène et phosphore, des pics XPS et Auger attribués au nickel (Figure (III.17b)). Comme observé dans le cas du phosphate amorphe, le développement des pics de nickel s'accompagne d'une diminution des intensités de photopics associés aux ions calcium (Figure (III.17a)).

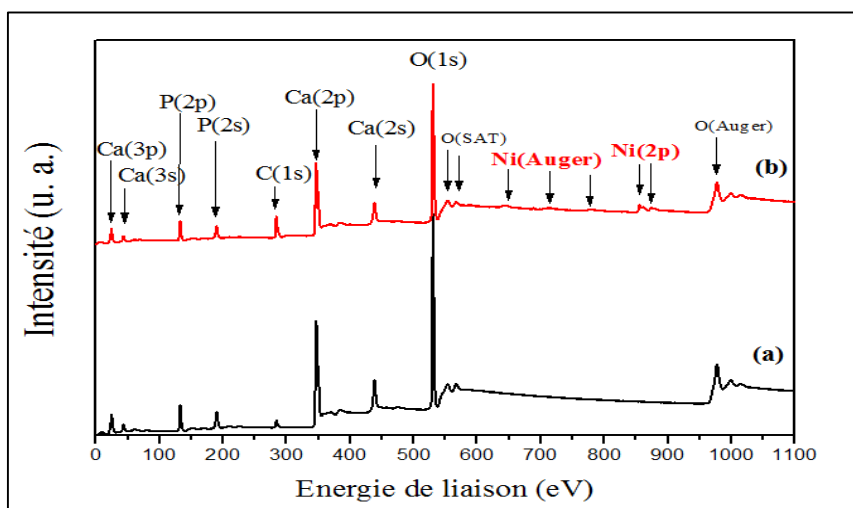


Figure III. 17: Spectres XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel séparé de la solution de $Ni(II)$ (b)

Ce résultat suggère qu'au cours du traitement de la solution, le phosphate tricalcique perd ses ions calcium et incorpore des ions nickel. Cependant, il est important de constater que dans ce cas, les changements des intensités des pics associés au calcium sont relativement moins accentués que dans le cas du phosphate amorphe et que les pics attribués au nickel apparaissent avec des intensités plus faibles. Une telle observation laisse suggérer que l'ampleur du transfert d'ions entre le phosphate apatitique et la solution se trouve moins importante que dans le phosphate amorphe.

III.2.3 Détermination du taux de rétention des ions Ni^{2+} par le phosphate apatitique.

Le dosage de la solution de nickel retirée après son traitement par le phosphate tricalcique apatitique révèle un taux de rétention des ions Ni^{2+} de 11% (Figure (III.18)). Ce taux largement inférieur à celui évalué dans le cas du phosphate amorphe corrobore les observations établies à partir de l'examen des spectres XPS.

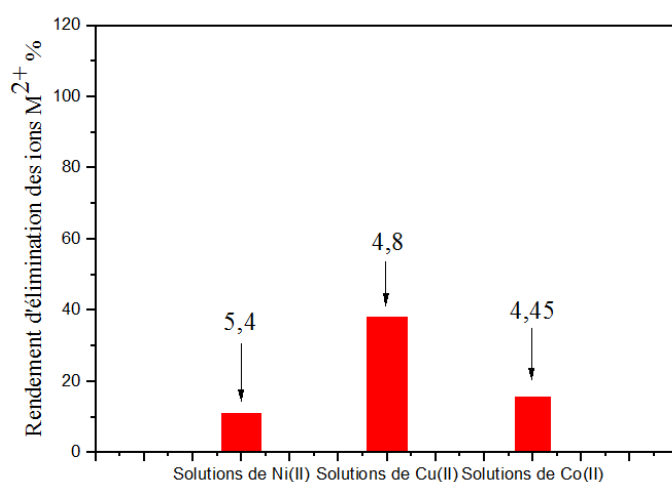


Figure III. 18: Taux de rétention des ions métalliques Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par le phosphate apatitique (les valeurs indiquées représentent le pH mesuré à la fin de chaque traitement).

III.3 Rétention des ions Cu^{2+} par le phosphate apatitique

Comme dans le cas des autres expériences, l'introduction du phosphate dans la solution de cuivre s'accompagne d'importantes fluctuations du pH et on relève, après quelques minutes de mise en suspension, une valeur de pH égale à 5,36. Cette valeur diminue ensuite légèrement

puis se stabilise à environ 4,8 pendant le reste de l'exposition. A la fin du traitement, le solide est lavé, séché puis analysé.

III.3.1 Analyse par diffraction des rayons X du solide résiduel séparé de la solution de cuivre.

Le diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel est reproduit sur la figure (III.19). L'identification des raies observées dans ce diagramme, montre que le solide est composé d'un mélange de système apatitique et d'une phase de structure $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ (phase indexée conformément aux standards de diffraction des rayons X PDF N° #00-033-0481#)¹⁴¹ (Figure (III.19b)). Par ailleurs, il y a lieu de constater que par comparaison au diagramme du phosphate initial, l'apparition des raies attribuées à la phase de type $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, se produit conjointement à une dégradation apparente des raies associées au système apatitique. Le développement de cette nouvelle phase se fait alors au détriment du phosphate apatitique. En effet, la réduction des intensités des raies associées à l'apatite et leurs élargissements, contrastés par l'établissement des raies relativement fines du phosphate métallique sont donc la conséquence de la transformation du phosphate apatitique en phosphate de cuivre.

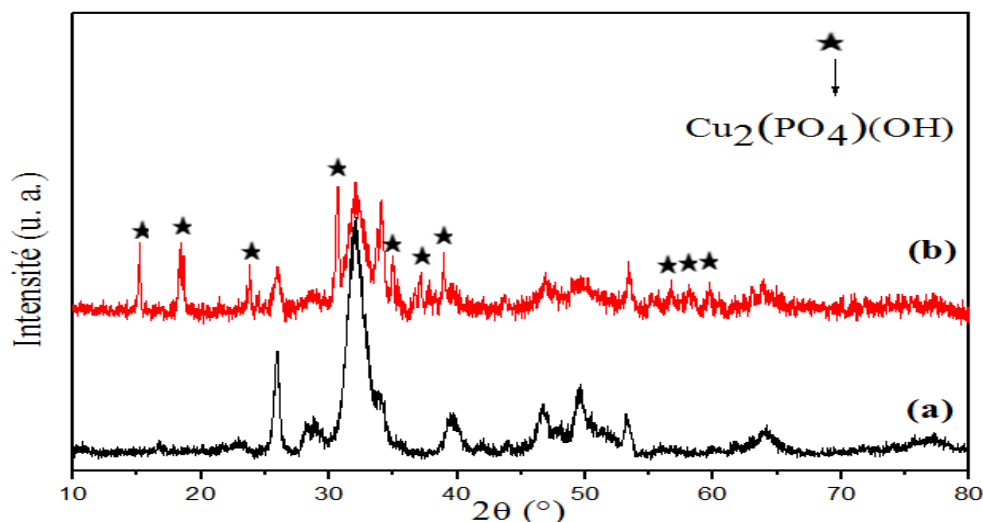


Figure III. 19: Diagrammes de diffraction X du phosphate apatitique (a) et du solide résiduel séparé de la solution de cuivre (b).

III.3.2 Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS du solide résiduel

Le spectre XPS du solide résiduel montre en plus des pics associés aux éléments calcium, oxygène et phosphore, les pics XPS et Auger de Cu(II) (Figure (III.20b)). Dans ce cas aussi, on constate que l'établissement des pics attribués au cuivre s'accompagne d'une légère chute des intensités des pics dus au calcium par comparaison au spectre XPS du phosphate initial. Un processus d'enrichissement du phosphate solide en cuivre et de son appauvrissement en calcium est alors responsable des changements de ces intensités. Le fait que la diminution des pics des ions Ca^{2+} soit moins importante que celle enregistrée dans le cas du phosphate amorphe, révèle que la portée de ce processus est moins importante dans cas.

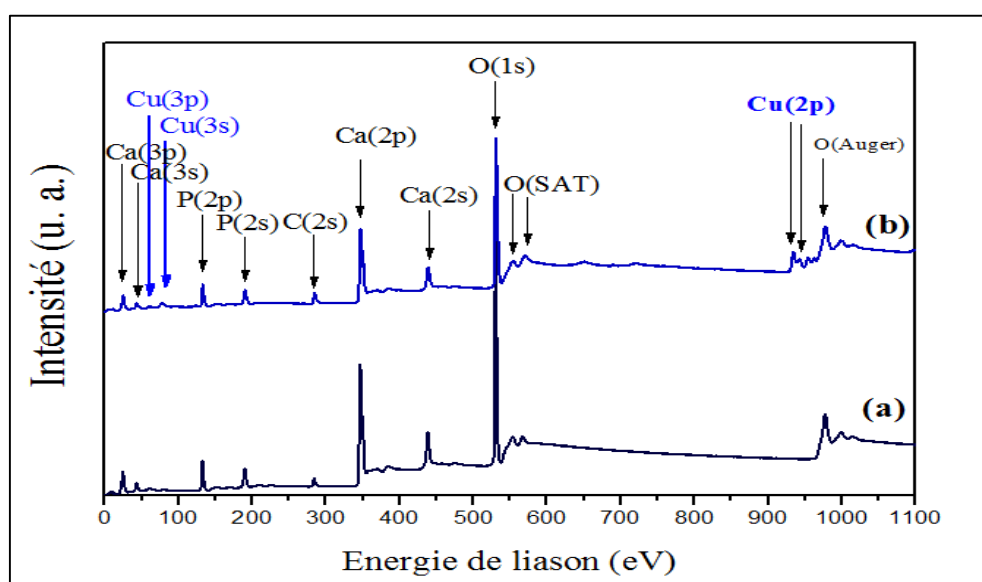


Figure III. 20: Spectres XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel isolé de la solution de Cu(II) (b).

III.3.3 Détermination du taux de rétention des ions Cu^{2+} par le phosphate apatitique

L'analyse de la solution après son traitement par le phosphate apatitique indique que le taux de rétention des ions Cu^{2+} atteint dans ce cas 38%. Ce taux relativement très faible par comparaison à celui enregistré avec le phosphate amorphe corrobore les observations émanant des analyses par XPS.

III.4 Etude de la rétention des ions Co^{2+} par le phosphate apatitique

Lorsque le phosphate tricalcique apatitique est introduit dans la solution des ions cobalt, la valeur du pH mesurée après 10 minutes de traitement atteint 4,10. Cette valeur augmente à 4,66, puis diminue et se stabilise à 4,45 pendant le reste de l'expérience. Après 48 heures d'exposition, le solide résiduel est filtré, séché puis analysé.

III.4.1 Analyse par diffraction des rayons X du solide résiduel isolé après exposition à la solution de Co^{2+}

Cette analyse montre que le solide issu de l'exposition du phosphate cristallisé à la solution de cobalt, se compose d'un mélange d'un système apatitique et d'une phase de structure isomorphe à $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (l'identification est réalisée conformément aux données standard de diffraction des rayons X PDF n° #00-033-0432#¹⁴⁴ (Figure(III.21b)). Il est à noter que là aussi, l'établissement des raies attribuées à la nouvelle phase se produit conjointement à une chute des intensités et à un élargissement des raies associées au phosphate apatitique. Une telle observation mène à affirmer que la formation de la phase isomorphe au phosphate de cobalt se fait au détriment du phosphate apatitique.

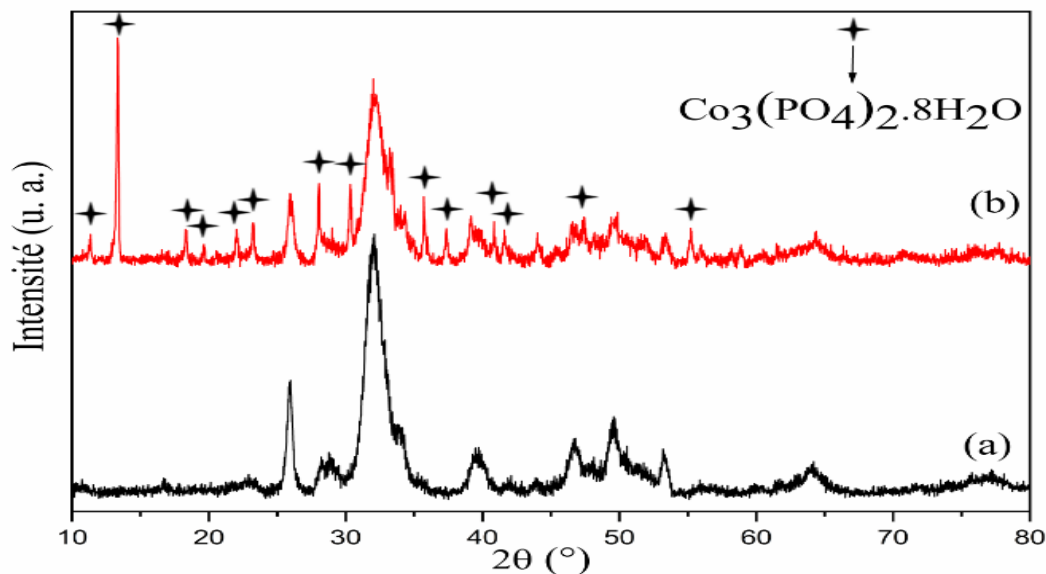


Figure III. 21: Diagrammes de diffraction X du phosphate séché (a) et du phosphate résiduel séparé de la solution de cobalt (b).

III.4.2 Analyse par spectroscopie de photoélectron XPS du solide résiduel

En plus des contributions relatives aux éléments calcium, oxygène et phosphore, le spectre XPS du solide résiduel montre des pics XPS et Auger de Co(II) (Figure (III.22b)). Par comparaison au spectre du phosphate initial, l'apparition des pics du cobalt se produit conjointement à une légère diminution des signaux du calcium. Dans cas aussi, il y a lieu de suggérer l'intervention d'un processus qui engendre l'enrichissement du solide en cobalt et son appauvrissement en calcium. Puisqu'il est aisé de constater que les intensités des pics attribués au calcium ne sont que faiblement affectées dans ce cas, par comparaison à la situation relevée dans le cas du phosphate amorphe, le processus suggéré est alors moins accentué avec le phosphate cristallisé.

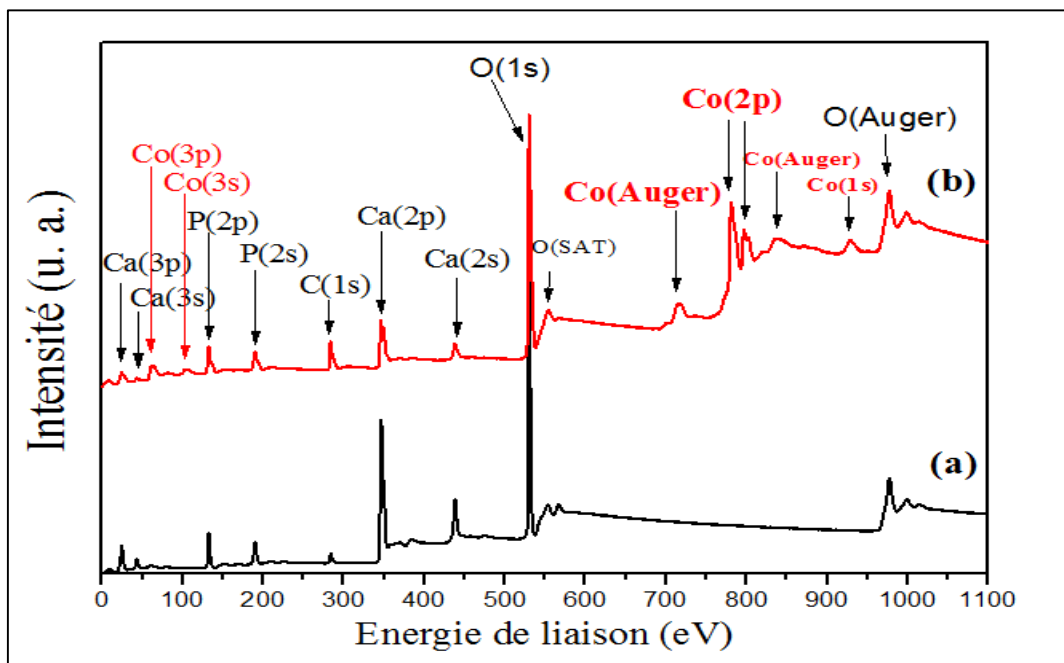


Figure III. 22: Spectres XPS du phosphate tricalcique (a) et du solide résiduel isolé de la solution de Co(II) (b).

III.4.3 Détermination du taux de rétention des ions cobalt par le phosphate apatitique

Le dosage de la solution de cobalt récupéré après traitement par le phosphate apatitique montre un taux de rétention de 16%. Ce taux bien plus faible que son équivalent obtenu lorsque

la solution est traitée par le phosphate amorphe réconforte les confirmations avancées sur la base des résultats des analyses XPS.

Les résultats obtenus dans l'étude de la rétention des ions Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} par le phosphate apatitique, confirme l'habilité de ce phosphate à retenir les ions considérés ¹⁴⁶. Dépendamment de la solution traitée, les quantités d'ions retenues changent mais restent relativement faibles par comparaison à celles mises en évidence lors de l'utilisation du phosphate amorphe. Toutefois, il est important de remarquer que parmi les trois solutions traitées, la solution de cuivre exposée au phosphate amorphe ou bien au phosphate apatitique manifeste les taux de rétention les plus élevés. Le traitement de cette solution par le phosphate amorphe assure la rétention de 96% de la quantité initiale d'ions Cu^{2+} (pratiquement la quasi-totalité des ions Cu^{2+} présents dans la solution) alors que le traitement réalisé par le phosphate cristallisé dans des conditions similaires, ne permet d'immobiliser que 38% de ces ions. Bien que le contraste de réactivité entre les deux phosphates vis-à-vis des ions Cu^{2+} soit facilement perceptible, compte tenu essentiellement de leur différence structurale, il paraît judicieux de savoir dans quelle mesure, le changement de certains paramètres expérimentaux offre la possibilité de contourner cet éventuel effet de structure. Des paramètres qui peuvent remplir un tel rôle, deux paramètres pertinents sont à considérer. Le premier concerne la durée fixée pour le traitement de la solution. En effet, dans les conditions expérimentales retenues, il est facile de concevoir que le changement de la durée de contact entre le phosphate solide et la solution devrait avoir une influence sur les changements structuraux qui peuvent s'opérer sur ce phosphate mais aussi sur la composition chimique de la solution traitée. Le second paramètre porte sur la masse du phosphate solide mis en contact de la solution. En effet, la rétention des ions étant assurée par le phosphate, il est donc aisé de comprendre que toute variation de la quantité de ce support de rétention aurait un impact direct sur les phénomènes qui peuvent se produire pendant le traitement. Dans la partie suivante de ce travail, on se propose d'examiner

l'effet de ces deux paramètres sur la réactivité du phosphate apatitique vis-à-vis de la solution de cuivre.

IV. Effet des paramètres expérimentaux sur la réactivité du phosphate tricalcique apatitique

Comme mentionné précédemment, le traitement de la solution de cuivre par le phosphate amorphe pendant 48 heures assure la rétention de la quasi-totalité des ions Cu^{2+} et s'accompagne de la transformation totale du phosphate initial en un phosphate de cuivre de structure $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ ¹⁴⁶. Par contre, le traitement de la même solution par le phosphate tricalcique apatitique pendant la même durée ne permet d'immobiliser que 38% de la quantité initiale de Cu^{2+} et n'engendre qu'une transformation partielle du phosphate initial en phosphate de cuivre. A la lumière de ces observations, il est donc possible de suivre la réactivité du phosphate apatitique vis-à-vis de la solution de cuivre par simple évaluation de l'ampleur de sa conversion en phosphate de cuivre. Selon des considérations purement qualitatives, une réactivité accrue devrait alors se traduire par la conversion totale du phosphate. Pour évaluer l'effet des deux paramètres considérés, il suffira alors de définir le degré de transformation du phosphate initial après le traitement.

IV.1 Effet de la masse initial du phosphate

Les expériences réalisées pour évaluer l'effet de ce paramètre sur la réactivité du phosphate ont été menées en opérant avec deux masses de solide, $m_1 = 0,16$ gramme et $m_2 = 3,2$ grammes, dont les valeurs ont été choisies pour cadrer la masse retenue dans l'étude précédente. Dans les deux cas considérés, les traitements sont effectués pendant 48 heures et les solides résiduels sont séparés, lavés, séchés puis analysés. Des résultats obtenus, on retient essentiellement que le traitement de la solution de cuivre par une masse de 0,16 gramme de phosphate apatitique s'accompagne de la conversion totale de ce dernier en phosphate de cuivre, comme le prouve les analyses par diffraction des rayons X (Figure (III.23))

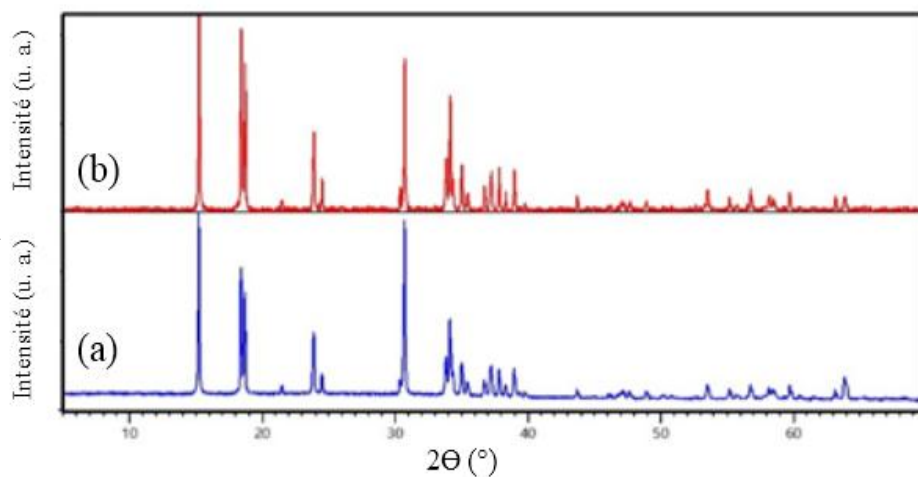


Figure III. 23 : Diagrammes de diffraction des rayons X des solides résiduels isolés après traitements des solutions de cuivre réalisés par une masse initiale de 0,32 g traitée pendant 120 heures (a) et une masse de 0,16 g traitée pendant 48 heures (b).

On retient aussi que lorsque la masse initiale du phosphate de départ est augmentée à 3,2 grammes, le phosphate conserve la structure apatitique de départ. Un résultat attendu dans la mesure où il a été montré précédemment, qu'avec une masse plus faible (0,32 grammes) la conversion du phosphate n'est que partielle.

IV.2 Effet de la durée de traitement

L'effet de la durée de traitement est examiné en traitant la solution de cuivre par la même masse que celle exploitée dans l'étude précédente ($m=0,32$ gramme) mais en étendant la durée de traitement à 120 heures. Dans ces conditions, l'analyse par diffraction des rayons X du solide résiduel révèle la transformation totale du phosphate apatitique (Figure III.23a). Une prolongation de la durée de contact entre le phosphate apatitique et la solution de cuivre offre suffisamment de temps au processus responsable de la conversion du phosphate d'être mené à terme.

Dans le but d'obtenir des informations analytiques complémentaires sur le phosphate de cuivre ainsi obtenu, il a été soumis à l'analyse chimique et à l'analyse par spectroscopie de photoélectrons X. L'analyse chimique montre que le solide a un rapport atomique Cu/P=2 et

une teneur en calcium nulle, confirmant ainsi la composition chimique $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$. L'analyse par spectroscopie de photoélectrons X donne le spectre présenté sur la figure (III.24). On y retrouve tous les pics XPS et Auger relatifs au phosphate de cuivre avec en plus, la composante vers 284,6 eV qui représente la contribution inévitable du carbone C(1s) émanant du porte échantillon ¹³⁶. Aucun pic n'est observé dans les régions relatives aux énergies de liaison du calcium, en particulier vers 350 eV où apparaissent généralement les composantes $2p_{3/2}$ et $2p_{1/2}$ les plus intenses du calcium, faisant alors preuve de l'absence de calcium dans ce phosphate. Cette observation corrobore les résultats de l'analyse chimique et confirme ainsi la conversion totale du phosphate apatitique dans ces conditions expérimentales.

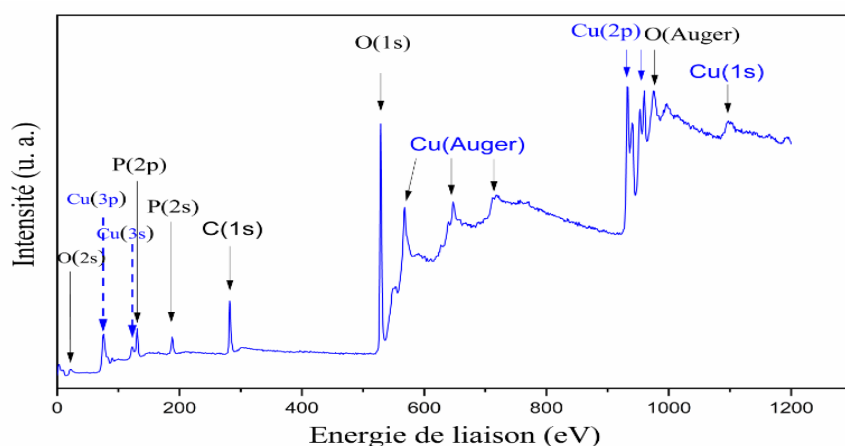


Figure III. 24 : Spectre XPS du solide résiduel récupéré après traitement de la solution de cuivre pendant 120 heures.

Saisissant l'opportunité de pouvoir élaborer par un tel traitement, le phosphate de cuivre pur, il était judicieux de pousser l'exploitation des présents résultats délivrés par son analyse par XPS. En effet, les travaux présentés récemment par Jiao et al., ¹⁴⁷ traitent le cas d'analyse par XPS d'hydroxyapatite de cuivre préparé par auto-assemblage sur une surface de cuivre. Dans telles conditions, l'information analytique s'est trouvée altérée par la contribution de cuivre métallique. Ainsi l'examen minutieux du spectre du phosphate obtenu, montre que les pics relatifs aux photoélectrons Cu(2p) manifestent quatre composantes (Figure (III.25)) dont

les énergies correspondent à 935,6 eV, 955,6 eV, 942,6 et 962,6 eV. Les deux premières présentant les énergies 935,6 eV et 955,6 eV sont à attribuer aux photoélectrons Cu(2p_{3/2}) et Cu(2p_{1/2}). Ces attributions s'appuient sur les valeurs des énergies de liaison communément retenues pour les photoélectrons Cu(2p) et sur la différence en énergie de 20 eV qui séparent cette paire de composantes et qui se trouve dans l'intervalle admis comme écart entre les pics relatifs aux photoélectrons 2p_{3/2} et 2p_{1/2} du cuivre ¹⁴².

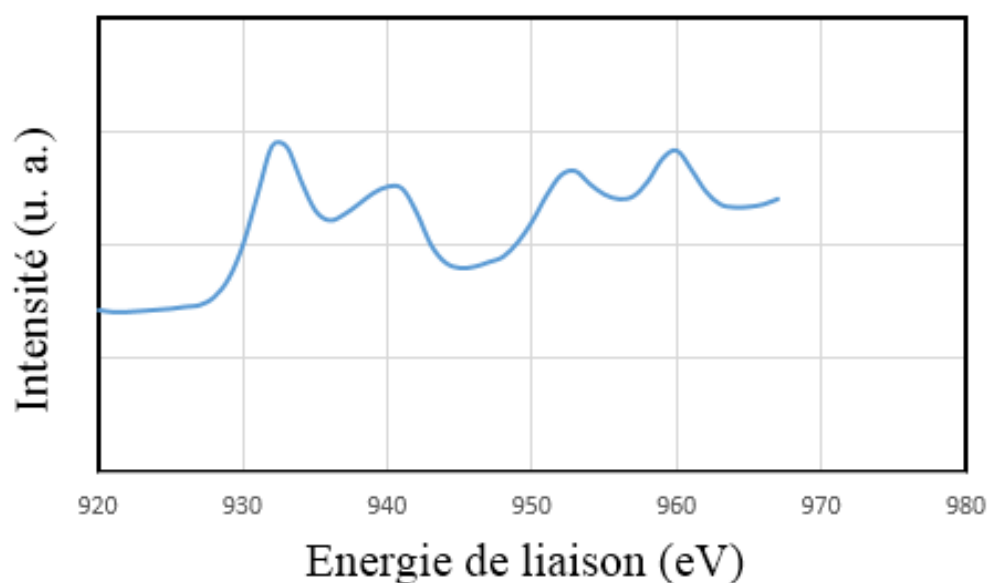


Figure III. 25 : Spectre XPS du solide résiduel récupéré après traitement de la solution de cuivre pendant 120 heures [région [920-970] Cu(2p)].

A défaut de disposer dans la littérature, de données relatives à l'analyse par XPS du phosphate de cuivre Cu₂(PO₄)(OH), il devient indispensable de définir l'origine des composantes observées à des énergies de 942,6 et 962,6 eV. Notons que par comparaison aux autres composantes, l'énergie de chacun de ces pics manifeste un écart de 8 eV par rapport à son voisin. Deux effets peuvent être à l'origine de l'établissement de ces deux composantes. Il s'agirait d'une conséquence de différence d'environnement chimique entre les ions cuivre dans la structure de Cu₂(PO₄)(OH). En effet, si au niveau de la structure de ce phosphate, les atomes de cuivre se trouvent dans deux sites non équivalents, il serait possible d'assister dans ce cas, à

un dédoublement des pics $\text{Cu}(2p_{3/2})$ et $\text{Cu}(2p_{1/2})$ comme conséquence de la différence d'environnement chimique avec un déplacement chimique de 8 eV qui néanmoins, reste relativement élevé. A ce propos, il y a lieu de préciser que d'après les travaux réalisés par Schmitt et al.,^{148,149} sur l'étude des propriétés du phosphate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, ce phosphate cristallise dans un système orthorhombique offrant deux sites non équivalents au cuivre. Des sites de type I où les atomes de cuivre sont liés à six oxygènes formant un octaèdre distordu où 2 liaisons Cu-O sont de longueur 2,39 Å, deux autres sont de longueur 1,96 Å et enfin les deux autres de longueur 1,98 Å. Des sites de type II où les atomes de cuivre sont liés à cinq oxygènes constituant une bipyramide à base triangulaire avec deux liaisons Cu-O de longueur 1,95 Å et trois liaisons à 2,04 Å (Figure III. 26). Sur la base de ces données structurales, il serait possible d'attribuer les composantes d'énergie de liaison élevées 942,6 et 962,6 eV aux atomes de cuivre occupant les sites de type I et les composantes 935,6 eV et 955,6 eV aux atomes de cuivre de type II^{149,150}.

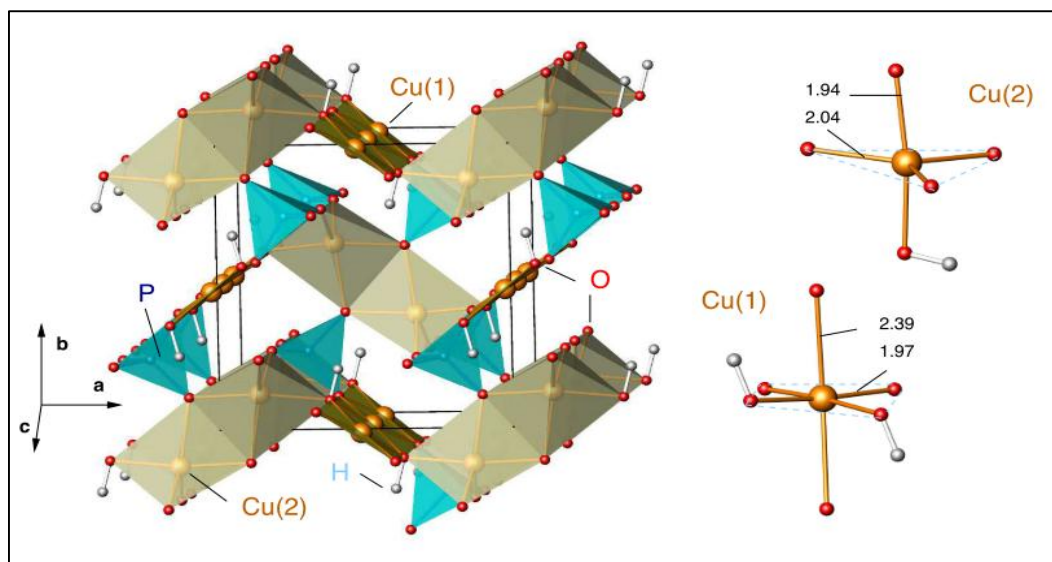


Figure III. 26 : Représentation des sites de type I (Cu-O octaèdre) et de type II (Cu-O bipyramide)¹⁴⁹

L'autre effet qui peut être à l'origine de l'établissement des deux composants supplémentaires est le processus multiélectronique. Les composantes ainsi observées seraient

des pics satellites (Shake-up et Shake-off) relatifs respectivement aux photoélectrons $\text{Cu}(2p_{3/2})$ pour le pic à 942,6 eV et $\text{Cu}(2p_{1/2})$ pour le pic à 962,4 eV. Un effet similaire est observé dans le cas de l'analyse par XPS du phosphate $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et sera décrit ultérieurement. Des études plus détaillées devraient permettre de préciser de façon certaine l'origine de ces composantes.

V. Discussion et interprétation

Les analyses réalisées par spectroscopie de photoélectron X sur les phosphates de départ et sur les solides récupérés après traitement des solutions d'ions Ni^{2+} , Cu^{2+} et Co^{2+} font preuve du transfert de ces ions des solutions au phosphate solide. Les analyses chimiques effectuées sur les solutions traitées montrent que leurs teneurs en ions métalliques sont systématiquement réduites après traitement. Ces résultats témoignent donc de l'habilité du phosphate tricalcique amorphe et du phosphate tricalcique apatitique à immobiliser les ions étudiés. Cependant, les comportements distingués des deux phosphates vis-à-vis de ces ions indiquent que les mécanismes qui régissent leur transfert ne sont pas simples. Dans le cas des ions nickel, les phosphates amorphe et apatitique perdent du calcium et incorporent du nickel sans changement de leurs structures initiales. Pour les solutions de cuivre et de cobalt, le phosphate amorphe retient ces ions métalliques et se transforme en nouvelles phases décrites par les structures de $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ et de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Pendant le même temps d'exposition, les phosphates apatitiques ne se transforment que partiellement en ces phases.

Pour tenter de clarifier ces différences, un phosphate de calcium amorphe fraîchement préparé est exposé à de l'eau pure pendant 48 heures puis séparé par filtration, lavé, séché et analysé par spectroscopie de photoélectrons X et par diffraction des rayons X. Son spectre XPS (Figure (III.27)) montre une légère augmentation des intensités des pics attribués aux ions calcium et une faible diminution des pics dus au phosphore. En associant ces changements d'intensités aux quantités respectives de calcium et de phosphore dans le solide, il est possible

d'affirmer qu'un tel traitement induit une légère augmentation du rapport atomique Ca/P du solide. Par ailleurs, le diagramme de diffraction des rayons X (Figure (III.28b)) de ce solide révèle la cristallisation du phosphate amorphe en un système apatitique.

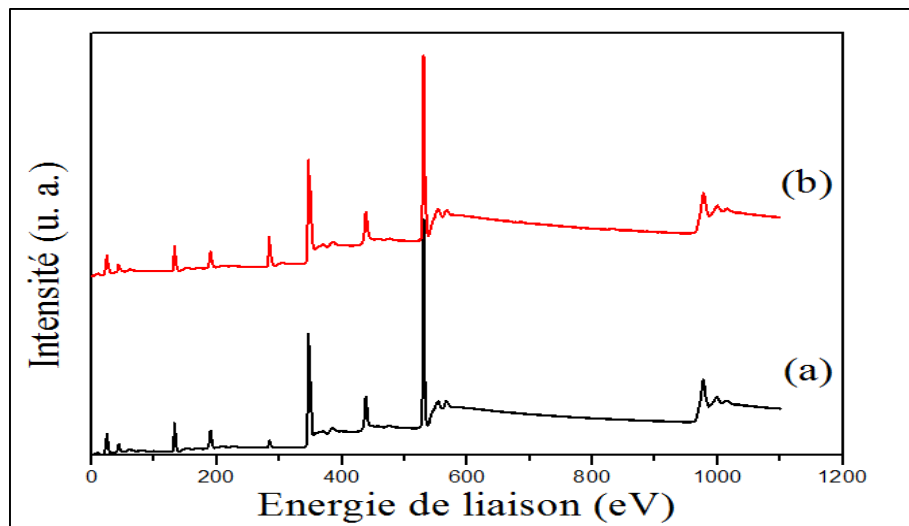


Figure III. 27: Spectre XPS du phosphate tricalcique (a) et du phosphate résiduel isolé après traitement dans de l'eau pure (b)

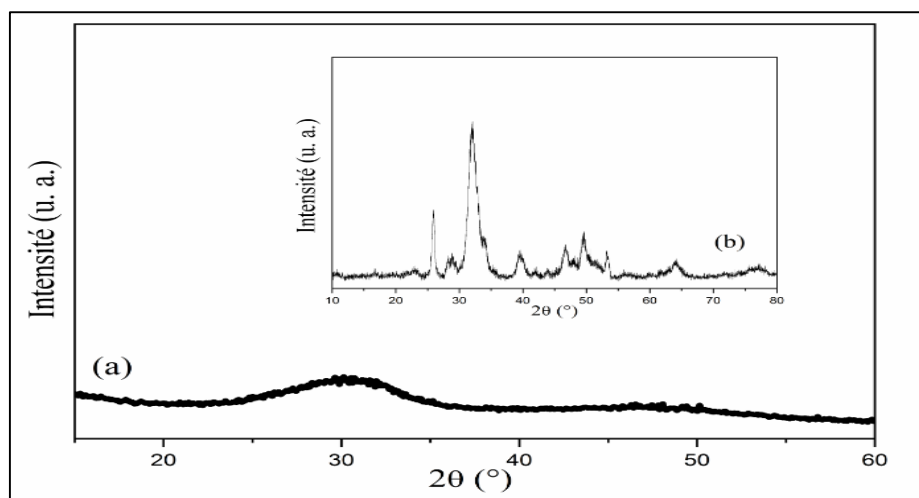
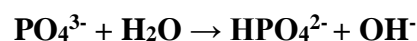


Figure III. 28: Diagrammes de diffraction des rayons X du phosphate tricalcique amorphe (a) et du phosphate résiduel isolé après traitement dans de l'eau pure (b)

Deux mécanismes peuvent être évoqués quant à la transformation du phosphate tricalcique amorphe en phosphate apatitique. Le premier ne se produit qu'en solution et correspond au processus de dissolution-précipitation. Au cours de ce processus, la dissolution

du phosphate tricalcique amorphe relativement soluble conduit à la précipitation d'un phosphate cristallisé insoluble ayant une stœchiométrie correspondant à un rapport atomique Ca/P>1,5. Ce mécanisme est influencé par plusieurs paramètres et devient important à faibles pH¹⁵¹. Le second mécanisme correspond à l'hydrolyse interne des groupes PO₄³⁻ décrite par la réaction :



Comme mentionné précédemment, cette réaction se produit lorsque le phosphate amorphe est séché entre 20 et 120°C et laisse inchangé le rapport atomique Ca/P⁶⁶.

En se focalisant sur les résultats obtenus avec les phosphates amorphe et apatitique lorsqu'ils sont exposés à des solutions de nickel, ces deux mécanismes ne peuvent en aucun cas expliquer la conservation de la structure des phosphates après leur traitement en solution et leur séchage ultérieur. Un processus impliquant un simple échange entre les ions calcium du solide et les ions nickel de la solution peut être considéré comme mécanisme dominant dans ce cas. La conservation de la structure du phosphate amorphe même après séchage à 80°C indique que la présence de nickel inhibe l'hydrolyse interne des groupes PO₄³⁻ et retarde sa cristallisation. Un effet similaire a été d'ailleurs mis en évidence par Guerra-Lopez et al.,¹⁵² dans l'étude des effets du nickel sur la formation de phosphate de calcium. Cette étude montre que la présence des ions Ni²⁺ dans la solution mère lors de la précipitation du phosphate, inhibe le développement de la phase apatitique.

Pour les traitements des solutions de cuivre et de cobalt, les changements de structure qui affectent les phosphates solides ne peuvent pas être attribués à un simple échange entre les ions calcium et les ions considérés. En tenant compte des conditions expérimentales dans lesquelles ces traitements s'opèrent, notamment les pH des solutions qui restent dans l'intervalle des pH acides (pH<7, dans les différents essais), il est possible d'envisager dans ces cas, la dissolution des phosphates. Le transfert des ions Cu²⁺ ou des ions Co²⁺ se déroule alors suivant un mécanisme qui correspond à la dissolution des phosphates de calcium et à la

précipitation de nouvelles phases de phosphate de cuivre ou de phosphate de cobalt. Bien évidemment, l'intervention d'un tel mécanisme devrait être fortement influencée par la solubilité des phosphates solides. Une solubilité élevée devrait intensifier le mécanisme et par voie de conséquence contribuer à l'augmentation du taux de rétention des ions.

Puisque les résultats de cette étude montrent que dans le cas des solutions de cuivre comme dans celles des ions cobalt, les taux de rétention obtenus avec le phosphate amorphe sont largement supérieurs à ceux atteints en utilisant le phosphate cristallisé, il est donc possible d'attribuer ces différences au contraste des solubilités des deux phosphates. En effet, il est bien établi que dans des conditions de pH, de température et de force ionique similaires, la solubilité d'un phosphate amorphe ($K_{ps} = 10^{-32}$) est beaucoup plus accrue que celle d'un phosphate apatitique ($K_{ps} = 10^{-85}$)^{88,91}. Ainsi, il est possible d'attribuer la réactivité accrue du phosphate amorphe vis-à-vis du processus de rétention des ions Cu^{2+} et Co^{2+} (taux de rétention très élevée), à sa faible solubilité et donc à son aptitude à subir la dissolution.

Les résultats obtenus dans la présente étude méritent d'être comparés à ceux rapportés avec l'hydroxyapatite stœchiométrique, lorsqu'elle est employée pour immobiliser les ions Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ou Pb^{2+} ^{112,153-156}. Dans ces cas, il a été montré que les processus de rétention des ions métalliques étudiés se produisent sans aucun changement de la structure de l'hydroxyapatite, ce qui n'est pas favorable à l'intervention du mécanisme de dissolution-précipitation comme processus dominant. Un tel comportement est prévisible compte tenu de la faible solubilité de l'hydroxyapatite ($K_{ps} = 10^{-116,8}$) et sa grande stabilité⁹¹.

En s'appuyant sur des études cinétiques portant sur le suivi de la réactivité de l'hydroxyapatite vis-à-vis des ions précédents, les mécanismes proposés correspondent à une complexation rapide de ces ions sur des sites spécifiques de la surface de l'hydroxyapatite, suivie d'un échange d'ions entre le calcium du phosphate et les ions métalliques de la solution.

Par rapport aux phosphates amorphe et apatitique, le mécanisme d'échange d'ions ne semble se produire qu'avec le nickel. Si la divergence entre le comportement des deux phosphates vis-à-vis du cuivre et du cobalt est due à la différence de solubilité entre les deux phosphates, on ne voit pas comment elle peut rendre compte de l'exception observée avec le nickel.

Pour expliquer les effets observés avec le nickel, il est important de préciser que les ions Ni^{2+} de petites tailles par comparaison aux ions Co^{2+} et Cu^{2+} , auraient une capacité relativement importante à s'associer aux molécules d'eau et subir une forte hydratation. Placés en solution en présence du phosphate amorphe, ces ions auraient tendance à s'associer aux molécules d'eau libres localisées à la surface du phosphate. Ces dernières deviendraient alors moins labiles et ne seraient plus disponibles pour participer à la réaction d'hydrolyse des ions PO_4^{3-} . En rendant défavorable le déroulement de cette réaction, qui est responsable de la conversion du phosphate amorphe en phosphate apatitique, les ions nickel inhiberaient alors la cristallisation du phosphate amorphe. D'ailleurs, il est bien établi que la méthode à adopter pour préserver la structure amorphe du phosphate fraîchement préparé est de le lyophiliser à basse température. Cette opération élimine les molécules d'eau labiles et bloque la réaction d'hydrolyse. En effet, c'est cette opération qui a été réalisée au cours de ce travail pour maintenir l'état amorphe du phosphate préparé et rendre ainsi possible sa caractérisation.

En considérant la taille des ions nickel, comme facteur déterminant dans l'inhibition de la conversion du phosphate amorphe, il peut paraître aisé de concevoir son effet sur le comportement du phosphate apatitique. Dans le processus d'échange ionique qui gouverne la rétention du nickel par ce phosphate, le faible rayon ionique de Ni^{2+} (0,69 nm) par rapport à celui de Ca^{2+} (1 nm) devrait en principe, favoriser l'échange et donner lieu à un taux de rétention élevé. Or les résultats expérimentaux montrent que la quantité de nickel immobilisée par le phosphate apatitique est la plus basse par rapport à tous les tests de rétention réalisés. Cette

divergence ne peut s'expliquer, encore une fois, que par le pouvoir d'hydratation des ions nickel. De faibles tailles, ces ions auraient tendance :

- a) Soit à développer des sphères d'hydratation de rayons électrochimiques tellement élevés que leur échange par les ions calcium devient difficilement tolérable par le réseau cristallin de l'apatite ;
- b) Soit former des couches d'hydratation à la surface du phosphate apatitique, limitant ainsi l'accessibilité des autres ions nickel aux sites de substitution.

La formation de couches d'hydratation a été d'ailleurs évoquée pour expliquer l'échange non équimolaire entre le calcium et des ions Cu^{2+} ou Zn^{2+} mis en évidence dans le cas d'une hydroxyapatite carbonatée non stœchiométrique exposée à des solutions aqueuses séparées de cuivre ou de zinc ⁸.

Par ailleurs, il est important de préciser que les résultats de l'étude des effets de la masse et de la durée de traitement sur la réactivité du phosphate tricalcique apatitique vis-à-vis de la solution de cuivre confirment sans ambiguïté, l'intervention du mécanisme de dissolution-précipitation comme processus de rétention des ions cuivriques. En effet, puisque l'étude réalisée montre que la conversion du phosphate apatitique en phosphate de cuivre devient totale par simple réduction de la masse du phosphate ou par augmentation de la durée de traitement, cela signifie que tous les paramètres qui augmentent la solubilité du phosphate apatitique ou qui favorisent sa dissolution, activent donc sa transformation. Ce processus est donc contrôlé par la dissolution du phosphate le plus soluble et la précipitation du phosphate métallique moins insoluble. Il est important aussi de mentionner que cette étude a permis l'obtention du phosphate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ pur et a offert l'opportunité d'acquérir son spectre XPS. Ce spectre révèle la présence de deux composantes qui accompagnent les photoélectrons $\text{Cu}(2p_{3/2})$ et $\text{Cu}(2p_{1/2})$ et qui manifestent un écart en énergie de 7eV. Ces composantes pourraient être les contributions respectives des atomes de cuivre se trouvant dans des environnements chimiques

non équivalents. Elles pourraient également être la conséquence d'un processus multiélectronique. Des études plus poussées devraient permettre d'identifier de façon certaine l'origine de ces composantes.

L'identification par spectroscopie infrarouge, par diffraction des rayons X et par spectroscopie de photoélectrons X du phosphate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, constituent les premières preuves expérimentales de la formation de ce phosphate métallique par conversion du phosphate amorphe ou du phosphate apatitique. Elle consolide fortement les études réalisées par Oliva et al.,¹⁵⁷ sur une hydroxyapatite non stœchiométrique de formule $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ ($x < 1$), exposée à des solutions d'ions Cu^{2+} . En effet, sur la base d'observations réalisées par microscopie électronique sur cette apatite de nature biologique après son exposition à une solution de cuivre et sur la base des valeurs des concentrations des ions Ca^{2+} , PO_4^{3-} et Cu^{2+} , déterminées dans les solutions résiduelles puis comparées aux valeurs théoriques de la solubilité du phosphate de cuivre, ces auteurs suggèrent la formation de $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ comme produit de rétention du cuivre par cette apatite.

VI. Conclusion

La présente étude fait preuve de la capacité du phosphate tricalcique amorphe et du phosphate tricalcique apatitique à immobiliser les ions nickel, cuivre et cobalt qui sont présents en solutions aqueuses. Ses résultats revêtent plus d'un intérêt. Ils permettent d'identifier les mécanismes qui interviennent dans le transfert des ions considérés entre les solutions et les phosphates tricalciques. Ces mécanismes correspondent à un simple échange dans le cas des ions nickel. Ils font intervenir un processus de dissolution-précipitation dans le cas du cuivre et du cobalt. Ce processus conduit à la formation d'une nouvelle phase isomorphe du phosphate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ lorsque les phosphates sont exposés aux solutions de cuivre. Il engendre l'établissement d'une phase isomorphe du phosphate de cobalt $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, lorsque les phosphates sont mis au contact des solutions de cobalt.

CHAPITRE IV :
ETUDE DE LA CONVERSION DU PHOSPHATE TRICALCIQUE
AMORPHE EN PRESENCE DES IONS Co^{2+}

Les résultats de l'étude de la rétention des ions cobalt par le phosphate tricalcique amorphe montrent que le transfert des ions cobalt de la solution au solide s'effectue à travers un processus de dissolution du phosphate amorphe et la précipitation d'un phosphate cristallisé de structure identifiée à celle du phosphate de cobalt $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ce mécanisme est d'ailleurs confirmé par les résultats mis en évidence lorsque le phosphate tricalcique apatitique est exposé pendant la même durée à la solution de cobalt ¹⁴⁶. Dans ce cas, le transfert des ions cobalt ne s'accompagne que d'une conversion partielle du phosphate apatitique. L'édification de la structure du phosphate de cobalt au détriment de la structure apatitique du phosphate initial semble alors être plus exigeante que celle impliquant le phosphate amorphe ¹⁴⁶. Cette différence subtile au niveau de la réactivité des deux phosphates incite à étudier en détail les changements qui s'opèrent sur le phosphate tricalcique amorphe à différentes étapes de son évolution au contact de la solution de cobalt.

I. Protocole expérimental adopté

Cette étude est réalisée dans les mêmes conditions expérimentales adoptées précédemment ¹⁴⁶. Il s'agit d'introduire une masse de 3,2 grammes de la pâte de phosphate amorphe fraîchement préparé dans 150 ml de la solution d'ions cobalt à $2 \cdot 10^{-2}$ M et de maintenir l'ensemble sous agitation à la température ambiante pendant des durées de traitement déterminées. Différents essais ont été réalisés et chaque fois, les solides résiduels obtenus sont séparés de la solution, lavés chacun par 250 ml d'eau distillée et dégazée puis séchés à l'étuve à 80 °C pendant 14 heures. Dans le but d'obtenir des informations analytiques aussi bien sur les solides résiduels récupérés après les différents traitements que sur les solutions, ils ont systématiquement fait l'objet d'analyses appropriées. Dans la partie suivante de ce chapitre, on décrira les principaux résultats des analyses réalisées.

II. Résultats de l'analyse des solutions résiduelles récupérées après différents traitements

La détermination des teneurs en calcium et en cobalt dans les solutions résiduelles retirées après différentes durées de traitement, qui s'étendent jusqu'à 48 heures (2880 minutes) exprimées en termes de pourcentage de cobalt éliminé de la solution (pourcentage calculé à partir de la quantité de cobalt dosée dans la solution puis soustraite de la quantité initiale et enfin ramenée à cette dernière) et de pourcentage de calcium libéré par le phosphate solide conduit aux résultats représentés sur la figure (IV.1) (le pourcentage des ions calcium est calculé à partir du nombre de moles déterminés dans la solution ramené au nombre de moles de calcium obtenu par dosage du phosphate solide). L'examen de ces résultats mène à établir deux remarques essentielles. La première concerne les ions cobalt dont le processus de transfert de la solution au phosphate solide, mis en évidence par la diminution de la teneur de ces ions en solution (ou encore par l'augmentation de leur pourcentage de rétention), se déclenche dès la première heure de traitement de la solution. Ce processus s'intensifie ensuite progressivement comme en témoigne l'augmentation du pourcentage d'ions cobalt extraits de la solution puis se stabilise à environ 86% après 10 heures de traitement. On rappelle que ce pourcentage est celui obtenu lorsque la durée de contact entre le phosphate solide est étendue jusqu'à 48 heures ¹⁴⁶.

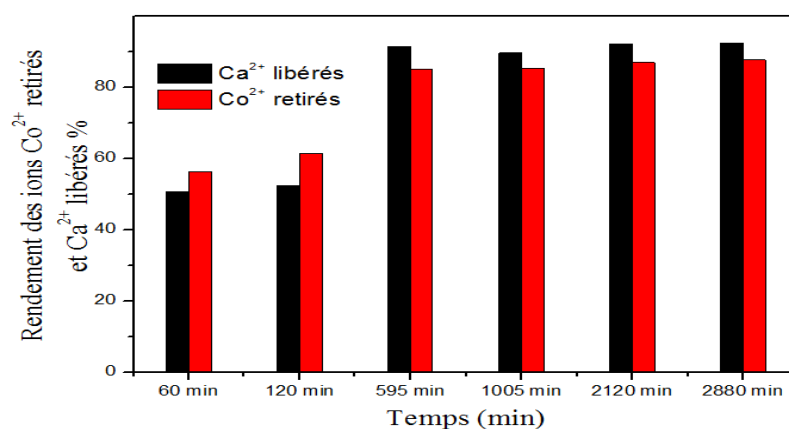


Figure IV. 1 : Evolution en fonction du temps du pourcentage d'ions Co^{2+} retirés de la solution et du pourcentage d'ions Ca^{2+} libérés dans la solution.

La seconde remarque porte sur l'évolution de la quantité d'ions calcium libérés dans la solution. Il apparaît clairement que le processus de transfert des ions cobalt s'accompagne de l'enrichissement de la solution en ions calcium comme le prouve l'augmentation de la quantité de ces ions dans la solution. Toutefois, il est surprenant de constater que cette augmentation s'effectue de manière tout à fait équivalente à la variation de la quantité d'ions cobalt retiré de la solution. Dans ce cas aussi, la quantité d'ions calcium libérés en solution se stabilise immédiatement après dix heures de traitement. Comme le montre le graphique reproduit sur la figure (IV.2) qui représente les quantités d'ions cobalt retirés de la solution rapportées aux quantités d'ions calcium libérées dans la même solution, à l'exception des traitements réalisés pendant les deux premières heures où les quantités de cobalt retirées dépassent légèrement celles des ions calcium libérés, tous les autres traitements ont pour effet de produire des quantités voisines (rapport proche de l'unité). Le fait de ne pas observer d'écart excessif entre ces quantités pour l'une des durées de ces traitements, indique que le processus responsable de la rétention des ions cobalt et le processus gouvernant la libération des ions calcium sont corrélés. Dans des situations simples, l'existence d'une telle corrélation pourrait être révélatrice de processus impliquant un simple échange ionique entre les ions calcium et les ions cobalt. Des processus qui ne semblent pas être cohérents avec l'ensemble des résultats de l'étude présentés dans le chapitre précédent. Il paraît donc indispensable de clarifier cette ambiguïté en explorant des informations analytiques complémentaires et pertinentes par l'analyse des solides résiduels.

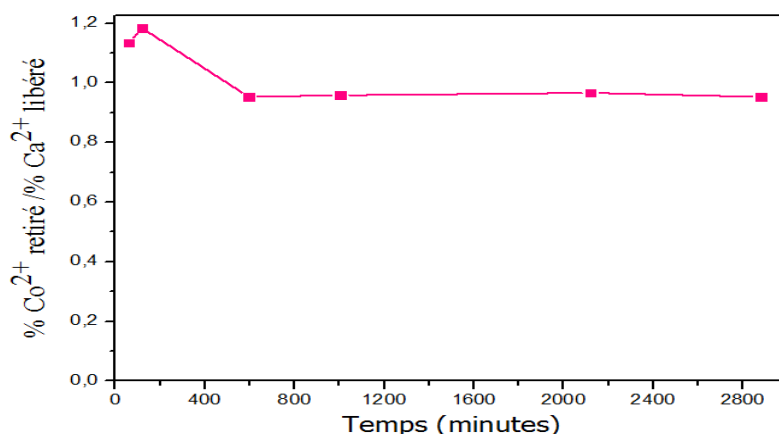


Figure IV. 2 : Evolution en fonction du temps de traitement de la quantité de cobalt retiré par rapport à la quantité de calcium.

III. Analyse par diffraction des rayons X des solides résiduels

Les diagrammes de diffraction des rayons X des solides résiduels isolés après différentes durées de traitement sont reproduits sur la figure (IV.3.) Ces diagrammes révèlent qu'après seulement une heure de traitement, le phosphate initialement amorphe se transforme en une phase cristallisée. L'attribution des raies de cette phase permet de l'identifier sans ambiguïté à la structure du phosphate de cobalt de structure $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ^{143,146,158}.

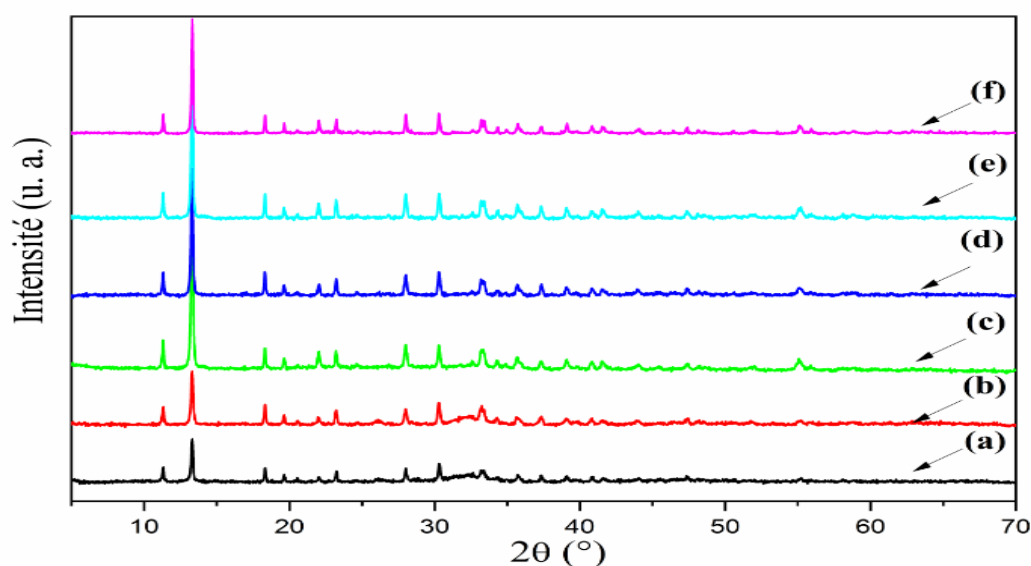


Figure IV. 3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des solides résiduels récupérés après des durées de traitement de 60 minutes (a), de 120 minutes (b), de 595 minutes (c), de 1005 minutes (d), de 2120 minutes (e) et de 2880 minutes (f).

Ces mêmes diagrammes montrent que dans les solides résiduels produits à l'issu des traitements de la solution de cobalt pendant des durées qui s'étendent jusqu'à 48 heures, la phase cristalline de structure isomorphe au phosphate de cobalt se maintien et ne subit aucune altération¹⁵⁸.

Cependant, il est important de préciser que l'examen minutieux de l'ensemble des diagrammes obtenus montrent que le halo diffus caractéristique du phosphate amorphe persiste et disparaît complétement dans le diagramme des solides récupérés au-delà de deux heures de traitement. Par ailleurs, il est judicieux de constater que l'évolution de l'intensité de cet halo dans les diagrammes des solides générés pendant les premières étapes de traitement, ne s'accompagne de l'apparition d'aucune raie susceptible d'être attribuée à une phase de structure apatitique. De plus, en se focalisant sur les raies les plus intenses de la phase associée au phosphate métallique, il est surprenant de constater qu'aucun changement au niveau de la position de ces raies n'est mis en évidence sur aucun des diagrammes des solides isolés (Figure (IV.4)).

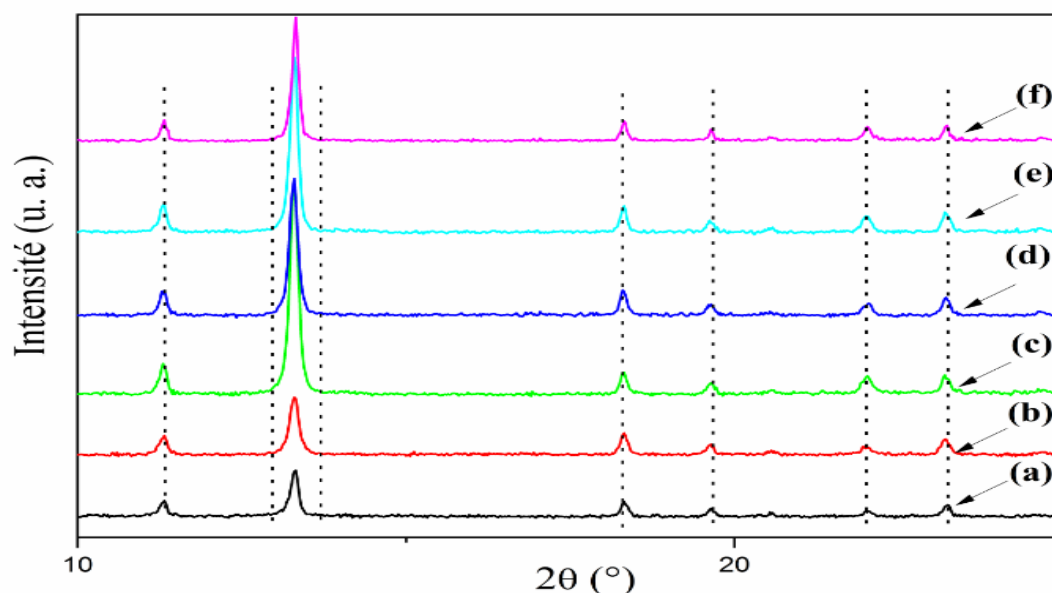


Figure IV. 4 : Présentation des raies intenses des diagrammes de diffraction des rayons X des solides résiduels récupérés après des durées de traitement croissantes.

Ces observations regroupées indiquent que le processus de rétention des ions cobalt s'accompagne de la transformation du phosphate de calcium amorphe dès les premières étapes de traitement. Cette transformation produit le phosphate de cobalt et s'effectue sans l'intervention d'aucun intermédiaire apatitique. Enfin, le maintien des positions des raies de diffraction associées au phosphate de cobalt observé dans les diagrammes de diffraction des solides résiduels est signe que le phosphate considéré conserve sa stœchiométrie et ne fait l'objet d'aucun processus de substitution ionique entre ses ions cobalt et les ions calcium.

IV. Analyse par spectroscopie infrarouge des solides résiduels

Les spectres infrarouges des solides résiduels retirés après différentes durées de traitement de la solution de cobalt sont représentés sur la figure (IV.5). Des changements importants s'opèrent sur le spectre du phosphate dès la première heure de traitement. En effet, la bande large centrée vers 1100 cm^{-1} associée aux groupements PO_4^{3-} du phosphate amorphe devient fine et fait apparaître une composante vers 1060 cm^{-1} et des épaulements vers 980 et 860 cm^{-1} ¹⁴⁶. Dans le spectre relatif au solide isolé après deux heures de traitement, la bande fine et les épaulements apparaissent scindés en composantes moyennement intenses qui s'identifient facilement aux bandes caractéristiques du phosphate de cobalt ^{143,146}. Ces changements s'opèrent d'ailleurs au niveau des spectres sans pour autant faire apparaître des bandes caractéristiques d'un phosphate apatitique, notamment les bandes associées aux groupements hydroxyles OH^- à 3560 et 630 cm^{-1} . Dans les cas étudiés, il se trouve que la détection de telles bandes ne devrait pas poser de difficultés car leurs nombres d'onde se positionnent dans des zones dégagées des spectres, contrairement au cas des modes vibrationnels associés aux groupements PO_4^{3-} . Le maintien du contact entre la solution de cobalt et le phosphate amorphe pendant environ 10 heures, produit un solide résiduel dont le spectre infrarouge est parfaitement comparable à celui du phosphate métallique en termes de structures des bandes et de leurs intensités. Pour des durées de traitement plus prolongées, les spectres

infrarouges des solides résiduels restent inchangés sans aucune modification apparente au niveau des nombres d'onde des bandes et de leurs intensités.

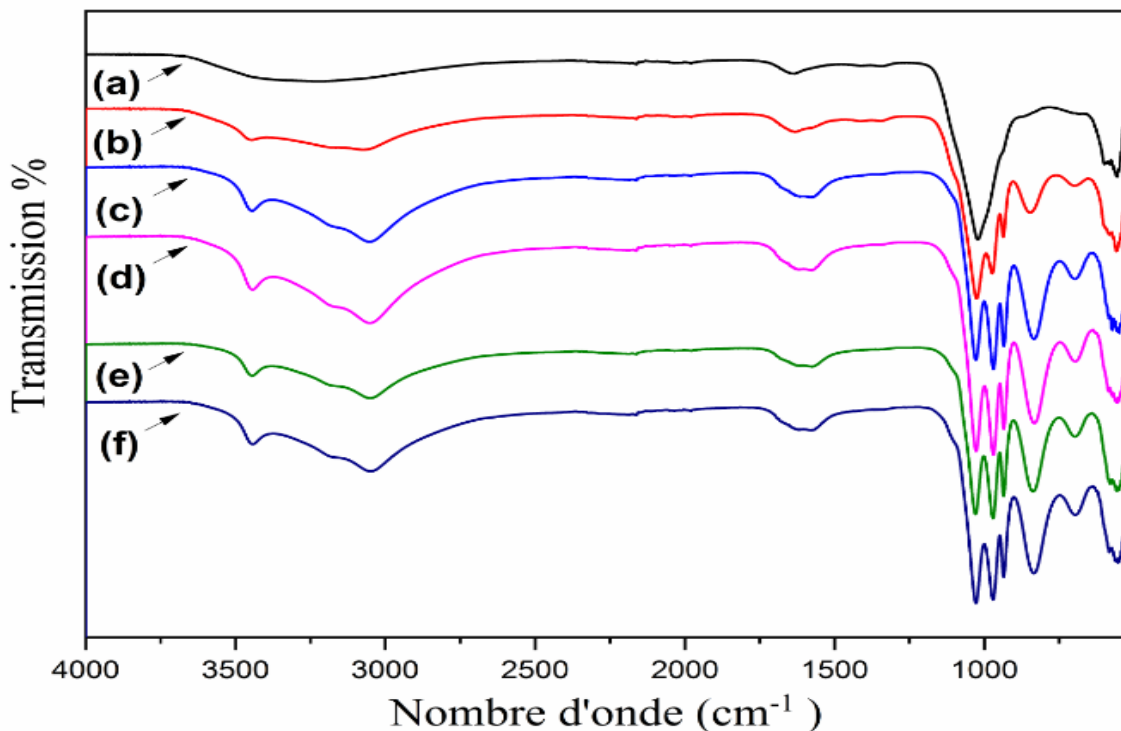


Figure IV. 5 : Spectres infrarouges des solides résiduels récupérés après des durées de traitement de 60 minutes (a), de 120 minutes (b), de 595 minutes (c), de 1005 minutes (d), de 2120 minutes (e) et de 2880 minutes (f).

Les résultats de l'analyse par spectroscopie infrarouge des solides résiduels récupérés après différentes durées de traitement montrent que le phosphate amorphe commence à évoluer dès la première heure de son contact avec la solution de cobalt. Cette évolution génère un solide dont les bandes s'identifient au phosphate de cobalt de structure $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ mais ne s'accompagne de la formation d'aucun phosphate apatitique. Le fait que les nombres d'onde des bandes associées au phosphate métallique et leurs intensités ne subissent pas de changements dans les spectres des solides récupérés, indiquent que l'environnement et la symétrie des groupements fonctionnels aux quels sont associées ces bandes, restent inchangés. Une telle observation mène à écarter les éventuelles possibilités de substitution entre les ions calcium et les ions cobalt au niveau du phosphate métallique.

V. Discussion et interprétation des résultats

Les résultats de l'étude de rétention des ions cobalt par le phosphate tricalcique amorphe présentés dans le chapitre précédent font preuve de l'habilité de ce phosphate à immobiliser un taux relativement important de ces ions. Ils montrent également que le processus qui gouverne cette immobilisation est un mécanisme de dissolution-précipitation à travers lequel le phosphate amorphe se dissout et donne lieu à la formation d'un phosphate de cobalt¹⁴⁶. Dans la présente étude et en s'appuyant sur les résultats des analyses chimiques des solutions récupérées après leurs traitements par le phosphate amorphe pendant des durées croissantes, il a été clairement montré qu'une solution de cobalt traitée par le phosphate tricalcique amorphe perd ses ions cobalt et s'enrichit en ions calcium dès les premières étapes de traitement. La comparaison des quantités d'ions cobalt retirés de la solution et celles d'ions calcium libérés par le phosphate qui restent sensiblement identiques, laisse présager l'intervention d'un processus d'échange équimolaire entre le phosphate solide et la solution.

D'après les résultats obtenus dans l'étude de la réactivité du phosphate tricalcique vis-à-vis du nickel mais aussi sur la base de notre travail et des travaux réalisés par ailleurs^{146,152,159}, un transfert d'ions métalliques de la solution au phosphate de calcium qui se réalise par un échange ionique, n'induit pas de changement de structure du phosphate. Dans le cas actuel, les résultats des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge font preuve de la transformation du phosphate amorphe en un phosphate de cobalt de structure identifiée à celle de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Cette transformation se produit d'ailleurs dès la première heure de contact entre le phosphate et la solution de cobalt. Il est donc évident que l'intervention du processus d'échange ionique comme mécanisme dominant dans la rétention du cobalt par ce phosphate est à écarter. Le mécanisme responsable du transfert de ces ions correspond alors à la dissolution du phosphate amorphe et à la précipitation du phosphate de cobalt. Le fait que le phosphate amorphe continue à être perceptible par diffraction des rayons X même au-delà d'une

durée de traitement de deux heures, signifie que sa dissolution n'est pas instantanée. Une déduction qui est fortement appuyée par les résultats des analyses chimiques qui ne font apparaître aucun excès excessif de la quantité d'ions calcium libérés dans la solution par rapport à la quantité de d'ions cobalt libérés après les différentes durées de traitement considérées. Le processus de dissolution du phosphate est un processus progressif qui se déclenche dès les premiers instants de mise en contact avec la solution. Le fait de ne pas mettre en évidence par diffraction des rayons X ou par spectroscopie infrarouge des raies ou de bandes caractéristiques d'un phosphate apatitique, indique que ni le processus de dissolution du phosphate amorphe dans la solution de cobalt, ni son séchage après à l'étuve à 80°C, n'engendrent sa conversion en phosphate apatitique.

Des informations présentées dans le chapitre III (partie discussion des résultats), on retient qu'un phosphate amorphe mis en solution ou séché à l'étuve, cristallise en un phosphate apatitique. Dans le cas du séchage à l'étuve, la cristallisation est associée à la réaction d'hydrolyse suivante ^{66,146} :



Si le phosphate amorphe demeure stable dans les conditions considérées, cela signifie que sa transformation en apatite pendant son vieillissement en solution n'est pas favorisée et que son hydrolyse au cours du séchage à l'étuve est inhibée ⁶⁷.

Par rapport à la conversion en solution du phosphate amorphe en apatite, il est bien établi que la présence de nombreux ions en solution, a pour effet de retarder ou d'inhiber complètement cette réaction ¹⁵². L'effet des ions nickel sur l'évolution du phosphate amorphe, mis en évidence dans le cadre de ce travail, concrétise d'ailleurs le rôle déterminant de ces ions sur les transformations qui s'opèrent aussi bien en solution que lors du séchage ^{66,67}. Un autre effet qui sera décrit ultérieurement (chapitre V) apportera des éléments importants sur l'apport des ions nickel dans la stabilisation de composés produits à partir du phosphate dicalcique

dihydraté ¹⁶⁰. Bien que le mécanisme à travers lequel les ions agissent sur la transformation du phosphate amorphe ne soit pas complètement élucidé, on pourrait penser à la formation de complexes métalliques à la surface du phosphate qui aurait pour effet de provoquer sa passivation et de limiter son hydrolyse aussi bien en solution que lors du séchage.

La formation de complexes métalliques à la surface du phosphate est tout à fait en cohérence avec les résultats des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. On rappelle que ces analyses ne mettent en évidence aucun déplacement des raies de diffraction du phosphate métallique et aucun changement de ses bandes infrarouge. De tels résultats indiquent clairement que dans ces conditions expérimentales, le phosphate en question ne fait l'objet d'aucun processus d'échange entre le calcium et le cobalt par voie de substitution. Comme il sera décrit ultérieurement ¹⁶⁰, un tel processus est clairement mis en évidence dans les produits issus du traitement d'une solution de nickel par le phosphate dicalcique dihydraté. Si dans le cas du phosphate amorphe mis au contact de la solution de cobalt, ce processus n'a pas lieu, c'est que la formation de complexes à la surface des phosphates solides constituerait une réelle barrière au processus de substitution. Pour étayer une telle hypothèse, il serait judicieux d'examiner dans quelle mesure certains facteurs expérimentaux pourraient justifier la formation de tels complexes, en particulier l'ajout dans les solutions à traiter des complexants organiques (éthylène diamine tétracétique, acide urique etc...) et vérifier leurs actions sur les transformations du phosphate tricalcique amorphe ¹²⁹.

Le traitement de la solution de cobalt par le phosphate tricalcique amorphe a pour effet de réduire la teneur des ions cobalt dans la solution et de transformer le phosphate initial en un phosphate de cobalt. Les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie d'absorption infrarouge montrent que le phosphate formé est identifié au phosphate de structure $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ces résultats représentent les premières preuves expérimentales relatives à la formation du phosphate de cobalt $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ à partir des phosphates tricalciques. Ils

appuient les spéculations avancées par Oliva et al.,¹⁵⁷ dans l'étude de la rétention des ions Co^{2+} par une hydroxyapatite biologique non stœchiométrique de formule $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_6-x(\text{CO}_3)_x(\text{OH})_2$ ($x < 1$). En effet, sur la base d'observations réalisées par microscopie électronique sur l'apatite après le traitement de la solution de cobalt et à partir des valeurs des concentrations de Ca^{2+} , PO_4^{3-} et Co^{2+} mesurées dans les solutions résiduelles et comparées aux valeurs théoriques de la solubilité du phosphate de cobalt, ces auteurs suggèrent la formation de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ comme produit de la rétention du cobalt par cette apatite.

VI. Conclusion

Dans cette étude, on montre que l'exposition d'une solution de cobalt au phosphate tricalcique amorphe a pour effet de déclencher un processus de rétention des ions cobalt dès les premières heures de traitement. Ce processus mis en évidence à travers la diminution de la quantité des ions cobalt dans la solution, s'accompagne d'une dissolution progressive du phosphate amorphe et de la formation d'un phosphate de cobalt dont la structure s'identifie à celle de $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Les résultats des analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge montrent que la dissolution du phosphate amorphe se produit sans le passage d'aucune phase apatitique. Ils font également preuve que le phosphate de cobalt formé dans ces conditions particulières ne fait l'objet d'aucun processus d'échange par substitution ionique entre les ions cobalt et les ions calcium.

CHAPITRE V :
ETUDE DE LA RETENTION DES IONS Ni²⁺ PAR LE PHOSPHATE
DICALCIQUE DIHYDRATE

Cette partie de notre travail porte sur l'étude de la rétention des ions Ni^{2+} par le phosphate dicalcique dihydraté, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les facteurs motivant une telle étude émanent de la volonté d'explorer de nouvelles applications pour ce phosphate. En effet, comme il a été mentionné dans le premier chapitre, son intervention dans le domaine du biomédical en tant qu'un des principaux composés des formulations des ciments et des céramiques destinés aux prothèses osseuses n'est plus à démontrer ^{35,84,161,162}. En mettant en évidence son habilité à immobiliser des ions métalliques, le nickel dans ce cas, on fait preuve de son potentiel d'être appliqué dans des processus de purification des effluents liquides chargés en métaux. Par ailleurs, en maîtrisant les mécanismes qui contrôlent le transfert de ces ions de la solution au phosphate solide, il devient alors possible d'élaborer de nouveaux phosphates métalliques difficilement accessibles par des méthodes de synthèse conventionnelles. La voie d'obtention du phosphate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ et du phosphate de cobalt $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, par conversion du phosphate tricalcique amorphe, mise en évidence dans l'étude de rétention des ions Cu^{2+} et Co^{2+} par ce phosphate, représente un cas qui illustre parfaitement la portée de notre travail.

L'intérêt de focaliser l'étude sur Ni^{2+} , plutôt que sur les ions Cu^{2+} ou Co^{2+} , est fondé principalement sur le contraste de réactivité que cet ion manifeste vis-à-vis du phosphate tricalcique. On rappelle que contrairement aux deux autres ions, il a été montré que le transfert du nickel de sa solution au phosphate solide est gouverné par l'échange ionique. Ce transfert se fait sans changement de structure du phosphate initial et implique le taux d'immobilisation le plus bas. Ces différences impulsent fortement la curiosité de découvrir le comportement du phosphate dicalcique dihydraté face à des solutions de nickel. Un travail réalisé en 2012 par El Hamidi et al., ¹⁶³ et consacré à l'étude de la stabilité de ce phosphate vis-à-vis de solutions de cuivre, a permis de mettre en évidence un processus d'échange équimolaire entre les ions calcium du phosphate et les ions Cu^{2+} de la solution. Ce processus intervient en conservant la

structure du phosphate et se trouve limité à un taux d'échange de cuivre et de calcium qui n'excède pas 25% ¹³⁰. Dans le même contexte, une étude menée par Hmimou et al., ⁷ sur l'adsorption des ions Cu^{2+} par ce phosphate en solution aqueuse, montre que le taux de fixation de ces ions ne dépasse pas 34%.

Dans la présente étude, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie de photoélectrons X et l'analyse thermogravimétrique, sont toutes des techniques qui ont été retenues pour mettre en évidence les changements qui s'opèrent au niveau du phosphate solide lorsqu'il est exposé à une solution de nickel.

Tous les résultats présentés dans ce travail concernent le phosphate dicalcique dihydraté synthétisé au laboratoire. Des expériences menées en exploitant un phosphate commercial (produit Merck) donnent des résultats qui se comparent parfaitement à ceux cumulés à partir du phosphate préparé localement. La première partie de ce travail est consacrée à la description de la méthode de préparation du phosphate et à la présentation des résultats obtenus dans sa caractérisation.

I. Synthèse et caractérisation du phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)

I.1 Synthèse du phosphate dicalcique dihydraté

Le phosphate dicalcique dihydraté a été préparé par la méthode de double décomposition. Cette méthode consiste à ajouter progressivement une solution de 0,1 M de nitrate de calcium préparée à partir de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (produit Fluka à 98%), à une solution de 0,1 M de solution de diammonium phosphate préparée à partir de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; (produit Fluka à 99%), à la température ambiante. Le solide formé dans ces conditions a été séparé de la solution par filtration, séché à 80 °C pendant une nuit puis analysé.

1.2 Caractérisation du phosphate dicalcique dihydraté (DCPD)

1.2.1 Analyse chimique du phosphate dicalcique dihydraté

Les analyses chimiques ont été réalisées sur le phosphate synthétisé et séché à l'étuve et ont porté sur le dosage des ions calcium et des ions phosphates. Elles sont réalisées conformément aux méthodes décrites dans le chapitre II et donnent les résultats regroupés dans le tableau (V.1).

Tableau V. 1 : Résultats des dosages du calcium et du phosphore dans le phosphate préparé.

Elément	Pourcentage pondéral
Calcium Ca	23,2 ± 0,1
Phosphore P	17,9 ± 0,1
Rapport atomique Ca / P	1,00 ± 0,01

Les résultats des analyses chimiques donnent un rapport atomique Ca/P caractéristique du phosphate dicalcique avec des pourcentages pondéraux, en calcium et en phosphate qui sont peu différents des valeurs théoriques relatives à la formule chimique $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les faibles différences émanent de la présence d'une faible quantité d'eau adsorbée mise en évidence par simple analyse thermogravimétrique du phosphate.

1.2.2 Caractérisation par infrarouge du phosphate dicalcique dihydraté

Le spectre infrarouge du phosphate préparé au laboratoire est présenté dans la figure (V.1). Ce spectre se compare parfaitement aux spectres décrits par Berry et al.,⁶⁴ d'une part et par Sekar et al.,⁷⁸ de l'autre. Il montre toutes les bandes caractéristiques du phosphate dicalcique dihydraté. Le tableau (V.2) regroupe les différentes bandes observées ainsi que leurs attributions.

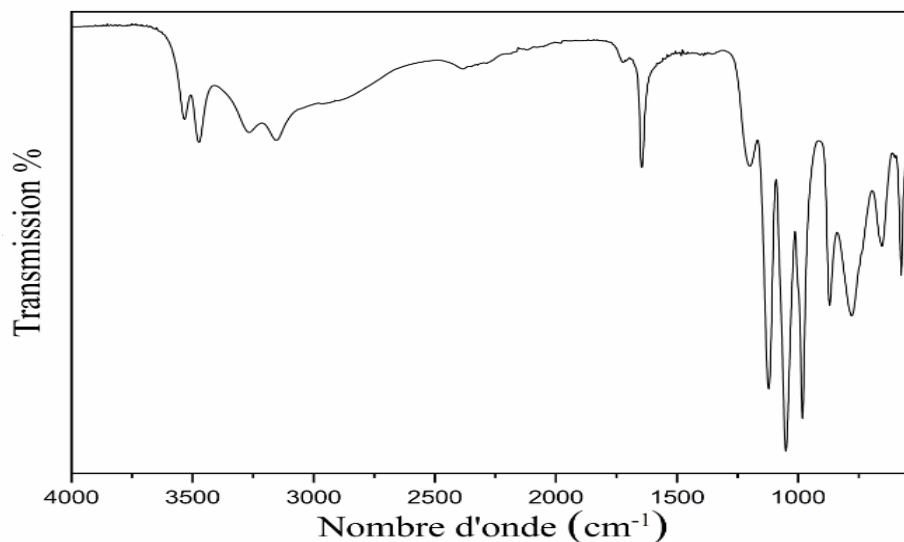


Figure V. 1 : Spectre infrarouge du phosphate dicalcique dihydraté préparé au laboratoire

Tableau V. 2 : Les bandes IR observées dans le spectre du phosphate préparé et leurs attributions.

Position des bandes	Attribution
3536	Elongation O-H de l'eau de cristallisation
3472	Elongation O-H de l'eau de cristallisation
3266	Elongation O-H de l'eau de cristallisation
3159	Elongation O-H de l'eau de cristallisation
2385	Vibration d'élongation O-H des entités P(OH)
1720	Vibration de déformation des molécules d'eau
1644	Vibration de déformation des molécules d'eau
1202	Vibration de déformation dans le plan et hors plan de la liaison O-H des groupements $(\text{HPO}_4)^{2-}$
1123	Vibration de déformation dans le plan et hors plan de la liaison O-H des groupements $(\text{HPO}_4)^{2-}$
1053	Vibration d'élongation des liaisons P-O de HPO_4^{2-}
978	Vibration d'élongation des liaisons P-O
872	Vibration d'élongation de la liaison P-O(H)
776	Vibration de déformation dans le plan et hors plan de la liaison O-H des groupements $(\text{HPO}_4)^{2-}$
652	Vibration de déformation des liaisons OH des molécules d'eau
576	Vibration de déformation des liaisons P-O

I.2.3 Caractérisation par diffraction des rayons X du phosphate préparé

Le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate préparé (Figure (V.2) et (Tableau V.3)) révèlent des raies qui s'identifient à celles présentées dans le standard de diffraction des rayons X (JCPDS N° #01-072-0713#) du phosphate dicalcique dihydraté ¹⁶⁴.

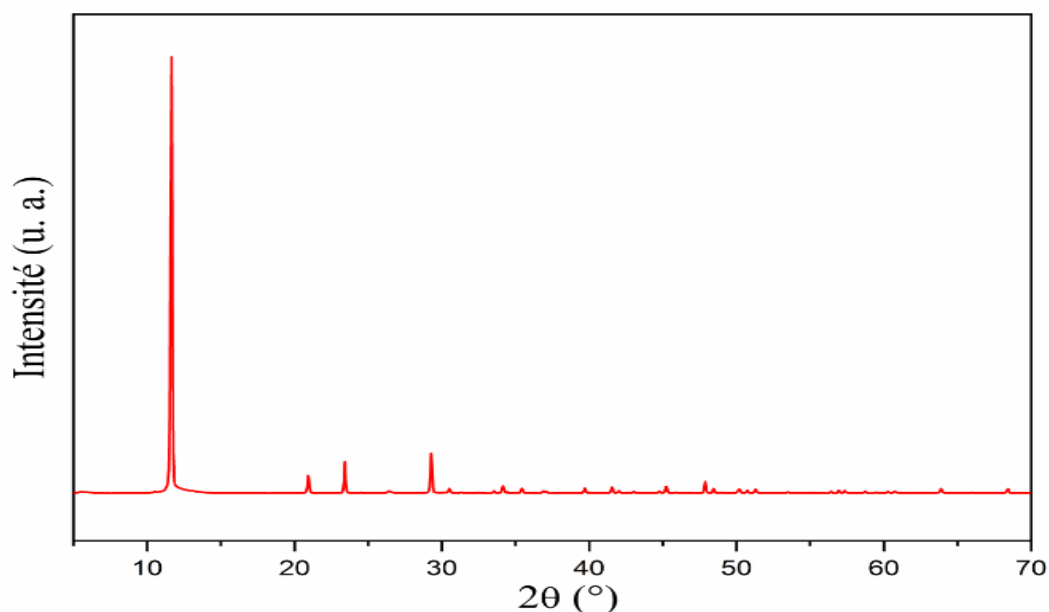


Figure V. 2 : Diffractogramme des rayons X du phosphate préparé au laboratoire.

Tableau V. 3 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate préparé au laboratoire.

Position 2θ(°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]
11,65	7,596	100
20,96	4,239	4
23,43	3,796	6
29,31	3,047	8
34,16	2,625	2
41,59	2,172	1
45,27	2,003	1
47,91	1,899	2

1.2.4 Caractérisation par spectroscopie de photoélectron X (XPS)

La pureté du phosphate préparé est confirmée par la spectroscopie de photoélectron XPS. Son spectre reproduit dans la figure (V.3) montre tous les pics associés aux ions calcium, au phosphore et à l'oxygène en plus du pic C(1s) à 284,6eV dû à la contribution¹³⁶ du carbone présent dans le film adhésif utilisé pour fixer la poudre du phosphate sur le porte échantillon.

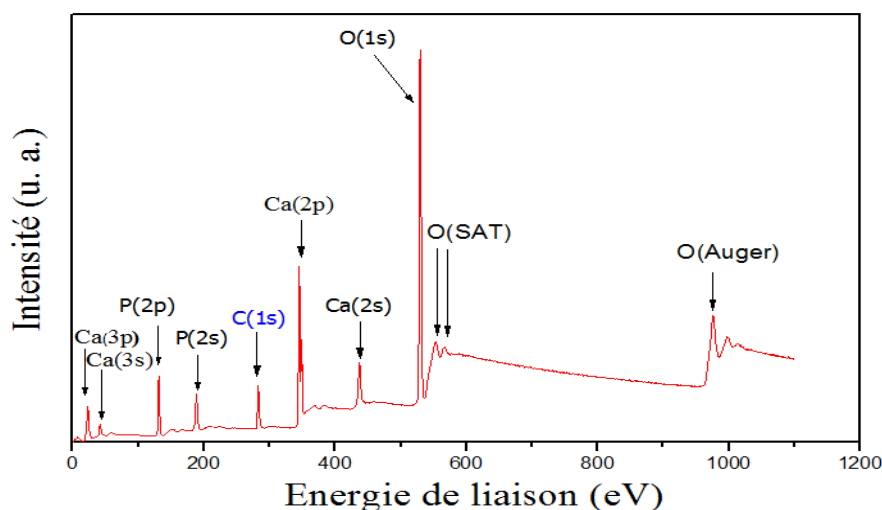


Figure V. 3 : Spectre XPS du phosphate dicalcique dihydraté synthétisé

Dans le tableau (V.4), nous avons présenté les énergies de liaison des pics du phosphate synthétisé et leurs attributions.

Tableau V. 4 : Energies de liaison et attributions des pics observé sur le spectre XPS phosphate préparé.

Energie de liaison (eV)	Attributions	Energie de liaison (eV)	Attributions
25	Ca(3p)	346,5	Ca(2p _{3/2})
42,37	Ca(3s)	438	Ca(2s)
132,02	P(2p)	530,3 eV	O(1s)
188,79	P(2s)		
284,6	C(1s)	553,8	Pics satellites de l'oxygène
		567,5	
350	Ca(2p _{1/2})	977,4*	Pics Auger de l'oxygène

*Contribution du pic Auger vers 509eV

Les méthodes d'analyse et de caractérisation appliquées au solide préparé au laboratoire incluant les analyses chimiques et les caractérisations par spectroscopie infrarouge, par diffraction des rayons X et par spectroscopie de photoélectrons X montrent qu'il s'agit bien du phosphate dicalcique dihydraté. Cette confirmation est appuyée par d'autres techniques de caractérisation notamment l'analyse thermogravimétrique et la spectroscopie à rayons X par dispersion d'énergie (Annexe II). Certains des résultats de ces analyses seront présentés ultérieurement, notamment pour évaluer les changements qui s'opèrent sur le phosphate pendant le traitement de la solution de nickel (Figure V.11).

II. Etude de la rétention des ions Ni²⁺ par le phosphate dicalcique dihydraté

II.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental adopté dans l'étude de la rétention des ions Ni²⁺ par le phosphate dicalcique dihydraté consiste à introduire 0,3 gramme de poudre de phosphate dicalcique dihydraté dans 150 ml d'une solution aqueuse à 10⁻² M en nickel préparée par dissolution de Ni(NO₃)₂.6H₂O (Prolab, 97%) dans de l'eau distillé et dégazée. Le mélange ainsi préparé est maintenu sous agitation mécanique, à la température ambiante pendant différentes durées d'exposition. Après chaque exposition, le solide formé est séparé de la solution par filtration, lavé avec 250 ml d'eau distillée et dégazée puis séché à 80°C pendant 14 heures puis enfin analysé par différentes méthodes d'analyse. Dans l'objectif de mettre en évidence les changements de composition qui s'opèrent au niveau de la solution de nickel après son traitement par le phosphate, le filtrat, désigné aussi par solution résiduelle, est analysé et ses teneurs en nickel, calcium et phosphate déterminées.

II.2 Analyse chimique de la solution résiduelle

Les analyses chimiques de la solution exposée au phosphate dicalcique dihydraté révèlent qu'après 45 minutes d'exposition, la quantité de nickel est diminuée de 20% par rapport à la concentration initiale (Figure (V.4a)). Cette quantité exprimée en taux de rétention du nickel

(taux calculé à partir de la variation du nombre de moles de nickel dans la solution traitée rapportée au nombre de moles de nickel dans la solution initiale et exprimé en pourcentage), reste sensiblement la même après 1200 minutes de contact entre la solution et le phosphate solide. Une fois ce temps dépassé, la quantité de nickel perdue par la solution commence à augmenter de manière significative et atteint environ 100% après 8740 minutes d'exposition. Les résultats présentés dans la figure (V.4b) montrent que la perte de nickel n'est pas le seul effet provoqué par le contact entre la solution et le phosphate. Les modifications des quantités de calcium qui s'opèrent dans la solution sont certainement la conséquence d'un transfert d'ions calcium du phosphate solide vers la solution. Comme le montre la figure (V.4b), jusqu'à 1200 minutes d'exposition, la quantité de calcium libérée par le phosphate reste du même ordre de grandeur que la quantité de nickel retirée de la solution. En prolongeant la durée de contact entre le solide et la solution au-delà de 1200 minutes, la quantité de calcium commence à augmenter de façon accrue. Après 8740 minutes de traitement, cette quantité est presque égale à la valeur maximale pouvant être libérée par la masse initiale du phosphate.

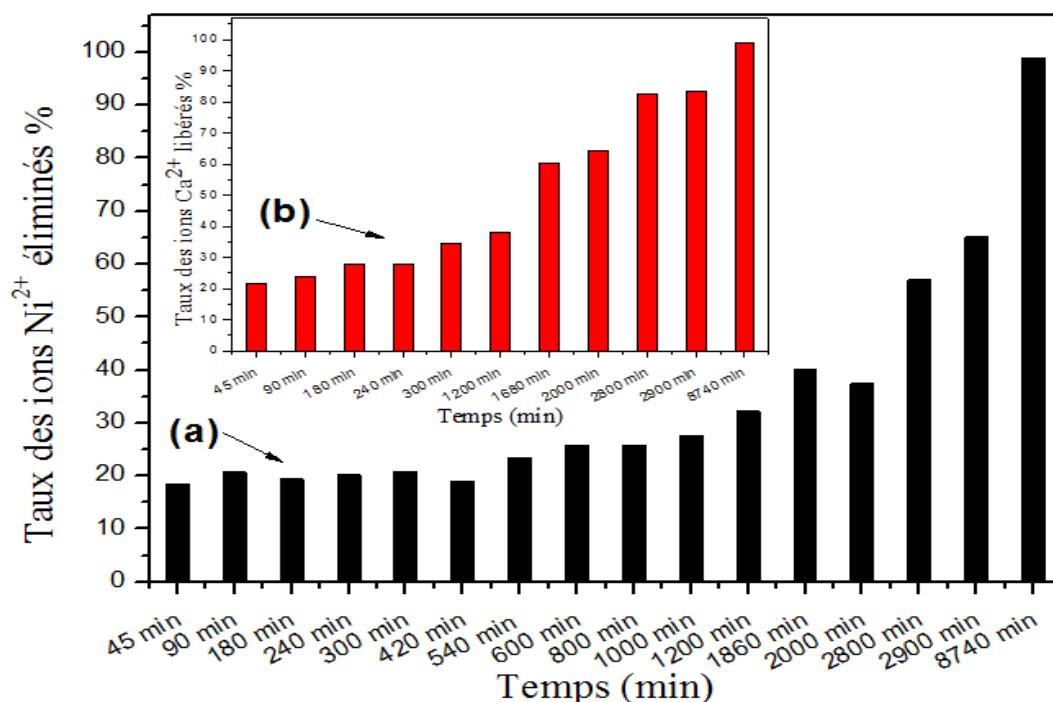


Figure V. 4 : Taux des ions Ni^{2+} éliminés (a) et taux de calcium transféré à la solution (b)

Les variations dans le sens opposé des quantités de nickel et de calcium dans la solution traitée par le phosphate solide, mènent à déduire que le traitement réalisé n'engendre pas uniquement un transfert du nickel de la solution au phosphate mais s'accompagne d'une réaction de ce dernier. Pour confirmer cette déduction, un phosphate solide exposé d'abord à la solution de nickel pendant 1200 minutes, a été isolé, lavé, séché puis analysé à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons X.

II.3 Analyse par XPS du phosphate isolé après 1200 minutes d'exposition

Le spectre XPS du solide résiduel est reproduit sur la figure (V.5). En plus des pics dus au calcium, à l'oxygène et au phosphore, le spectre montre de nouveaux pics XPS et Auger qui sont facilement attribués aux ions nickel ^{137,165}. Par comparaison au spectre du phosphate initial (Figure (V.3a)), il est aisé de constater que contrairement aux pics d'oxygène et de phosphore dont les intensités ne sont que légèrement affectées par le développement des pics de nickel, les intensités des pics associés aux ions calcium sont fortement diminuées. Une telle observation indique clairement que lorsque le phosphate est exposé à la solution, il perd ses ions calcium et s'enrichit en nickel.

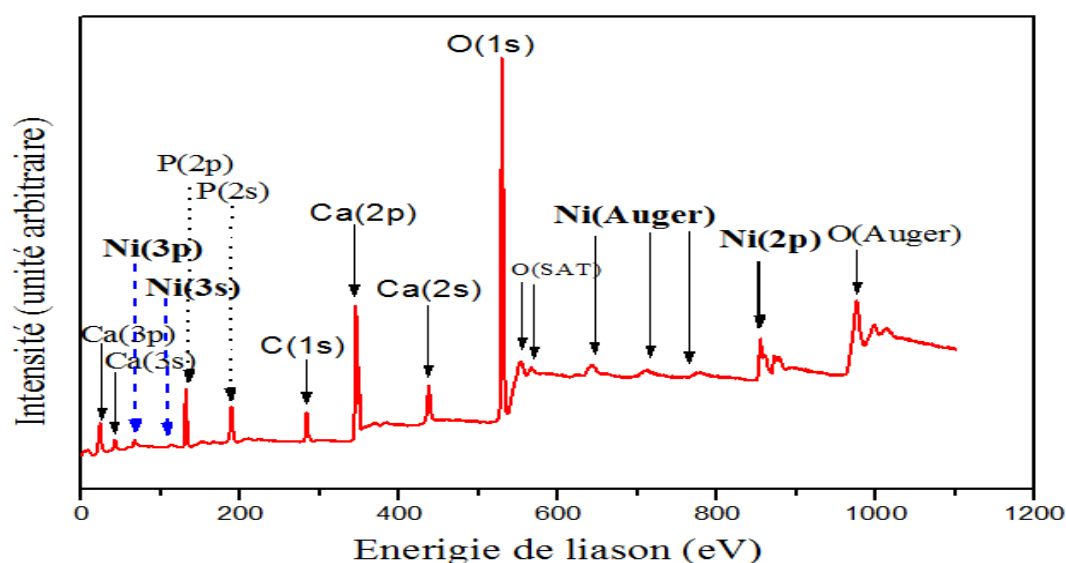


Figure V. 5 : Spectres XPS de phosphate après exposition à la solution d'ions nickel.

Dans l'objectif de mettre en évidence d'autres changements engendrés par le contact phosphate-solution, les solides résiduels produits après différentes durées d'exposition ont été isolés, lavés, séchés puis analysés par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Les résultats de ces analyses seront présentés séparément dans la partie suivante.

II.4 Analyse par diffraction des rayons X des solides résiduels

Les diagrammes de diffraction des rayons X des solides séparés de la solution de nickel (Figure (V.6)) montrent que pour des expositions de moins de 1200 minutes, les solides obtenus conservent la même structure que celle du phosphate initial. En effet, aucune altération apparente des raies de diffraction n'est mise en évidence par comparaison au diffractogramme du phosphate de départ (Figure (V.6a)). Cependant, il est important de préciser que l'analyse minutieuse de ces diffractogrammes, révèle que l'augmentation du temps de traitement ou d'exposition s'accompagne de petits déplacements des raies de diffraction vers des angles élevés (Figure (V.7A)). De tels déplacements sont à corrélérer aux changements des teneurs en calcium et en nickel mis en évidence par XPS.

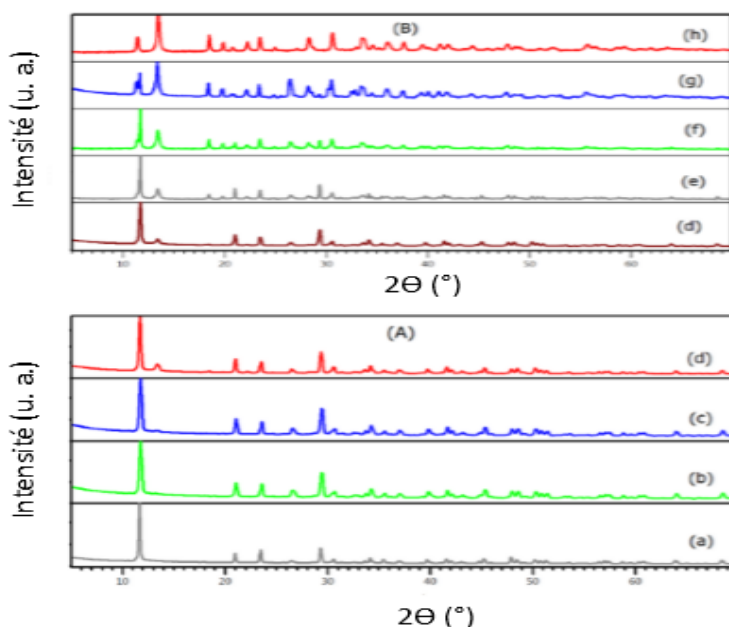


Figure V. 6 :Diagrammes de diffraction des rayons X du phosphate avant (a) et après exposition à la solution d'ions nickel pendant 90 min (b) 420 min (c) 1200 min (d) 1680 min (e) 2900 min (f) 6000 min (g) et 8740 min (h).

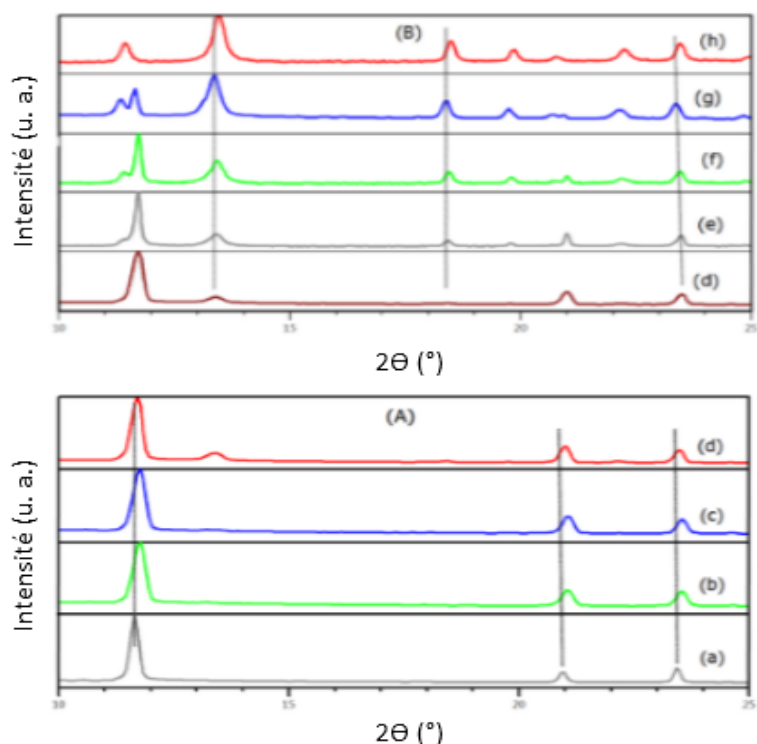


Figure V. 7 : Diagrammes de diffraction du phosphate (a) et des phosphates isolés après 90 min (b) 420 (c) 1200 min (d) 1680 min (e) 2900 min (f) 6000 min (g) 8740 min (h) de traitement (les traits verticaux sont dessinés pour mettre en évidence le déplacement des raies de diffraction).

Lorsque le temps de contact est étendu à 1200 minutes, le diagramme des rayons X (Figure (V.6)) du solide résiduel révèle deux nouvelles raies supplémentaires (raies repérées par les deux traits à gauche au niveau de la figure (V.7B)). En prolongeant le contact entre le solide et la solution pendant des durées plus longues que 1200 minutes, les intensités de ces nouvelles raies augmentent progressivement et leurs positions se déplacent vers des angles de diffraction élevés (Figure (V.7B)). Ces changements interviennent aux mêmes moments où les raies de diffraction caractéristiques du phosphate dicalcique dihydraté subissent des chutes importantes de leurs intensités. Etonnamment, ces chutes d'intensités se produisent mais sans les déplacements de leurs positions mis en évidence auparavant (pour des durées de traitement inférieures à 1200 minutes). Ces raies disparaissent complètement dans le diagramme de diffraction du solide résiduel récupéré après traitement de la solution pendant 8740 minutes.

D'ailleurs, l'identification du diffractogramme de ce solide montre qu'il s'identifie sans ambiguïté au phosphate de nickel de structure $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (standard de diffraction PDF N° #00-046-1388# (Figure (V.8) et Tableau (V.5))¹⁶⁶. L'apparition des deux nouvelles raies supplémentaires attribuées aux familles de plans réticulaires (200) et (020) du phosphate de nickel, dans le diagramme du solide récupéré après 1200 minutes d'exposition, indique bien que la phase solide de structure isomorphe au phosphate de nickel commence à se développer à ce stade du traitement. Les déplacements qui affectent les positions de ses raies, à mesure que la durée d'exposition augmente, sont certainement à corrélérer à un changement de teneurs en calcium et en nickel dans ce phosphate de nickel.

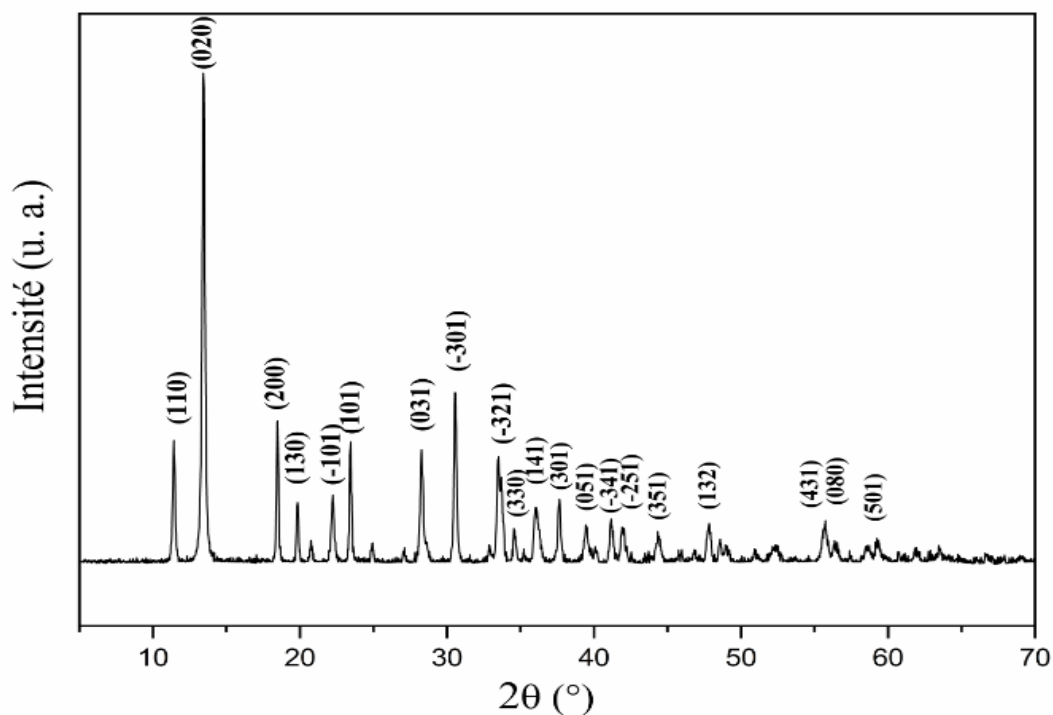


Figure V. 8 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate solide isolé après 8740 minutes de traitement.

Tableau V. 5 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate solide isolé après 8740 minutes de traitement.

Position 2 Θ (°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]	Position 2 Θ (°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]
11,41	7,746	25	44	2,070	2
13,43	6,585	100	44	2,040	5
18,47	4,799	29	46	1,972	2
19,88	4,463	12	47	1,936	1
22,24	3,994	14	48	1,902	7
23,42	3,795	24	48	1,893	2
28,25	3,156	23	49	1,872	5
30,55	2,924	35	49	1,856	2
33,46	2,676	21	51	1,792	2
33,71	2,656	16	52	1,746	3
34,56	2,593	6	56	1,648	8
35,93	2,497	8	56	1,632	3
37,68	2,386	12	58	1,577	3
39,47	2,281	7	59	1,558	4

II.5 Analyse par spectroscopie infrarouge des solides résiduels

Les spectres d'absorption infrarouge des solides récupérés après différentes durées de traitement de la solution de nickel, reproduits dans la figure (V.9) corroborent les observations réalisées par diffraction des rayons X. Aucun changement apparent ne s'opère sur les spectres des solides produits avant 1200 minutes d'exposition, faisant preuve du maintien des mêmes modes vibrationnels du phosphate initial et par voie de conséquence de la conservation des mêmes groupements fonctionnels actifs. Cependant, dès que la durée d'exposition atteint 1200 minutes, des transformations commencent à affecter les spectres. Dans un premier temps, ces transformations se manifestent par l'apparition d'un épaulement à 940 cm^{-1} . L'établissement de cet épaulement dont le nombre d'onde s'apparente plutôt à un mode vibrationnel des groupements PO_4^{3-} qu'à des groupements HPO_4^{2-} , semble indiquer un début de transformation

de ces derniers. A mesure que la durée d'exposition augmente au-delà de 1200 minutes, les bandes caractéristiques du phosphate de départ disparaissent progressivement et de nouvelles bandes émergent. Lorsque le temps de contact atteint 8740 minutes, le spectre d'absorption infrarouge du solide révèle des bandes qui ne s'identifient ni au phosphate initial ni à aucun phosphate apatitique connu (Figure V.9) (l'acquisition de spectre est effectuée en mode de transmission). Une analyse détaillée de ce spectre montre qu'il porte uniquement les bandes caractéristiques du phosphate de nickel $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ (Tableau (V.6)). Cette identification corrobore parfaitement le résultat de l'analyse par diffraction des rayons X qui fait preuve du caractère monophasé du solide et qui indique que sa structure est isomorphe du phosphate $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Conformément à cette identification, il y a lieu d'affirmer que l'apparition de l'épaule à 940 cm^{-1} dans le spectre associé au solide récupéré à 1200 minutes, qui donne lieu ensuite à la bande fortement intense du mode $\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$, est signe que la phase du phosphate métallique commence à se développer à ce stade du traitement.

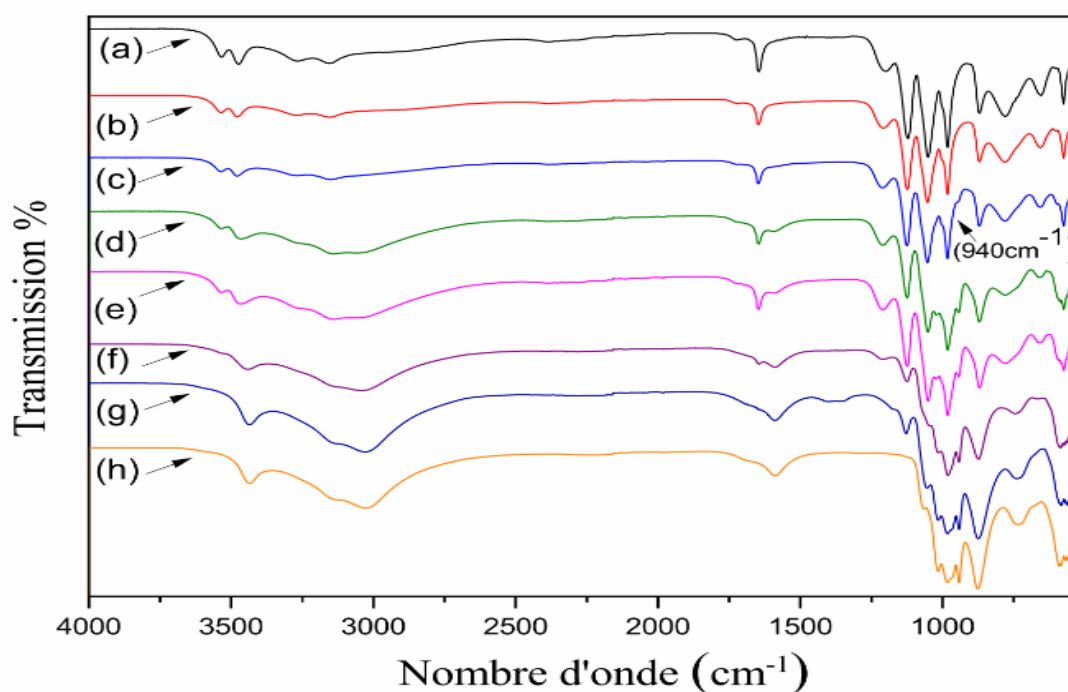


Figure V. 9 : Spectres infrarouge du phosphate avant (a) et après exposition à la solution d'ions nickel pendant 90 min (b) 420 min (c) 1200 min (d) 1680 min (e) 2900 min (f) 6000 min (g) et 8740 min (h).

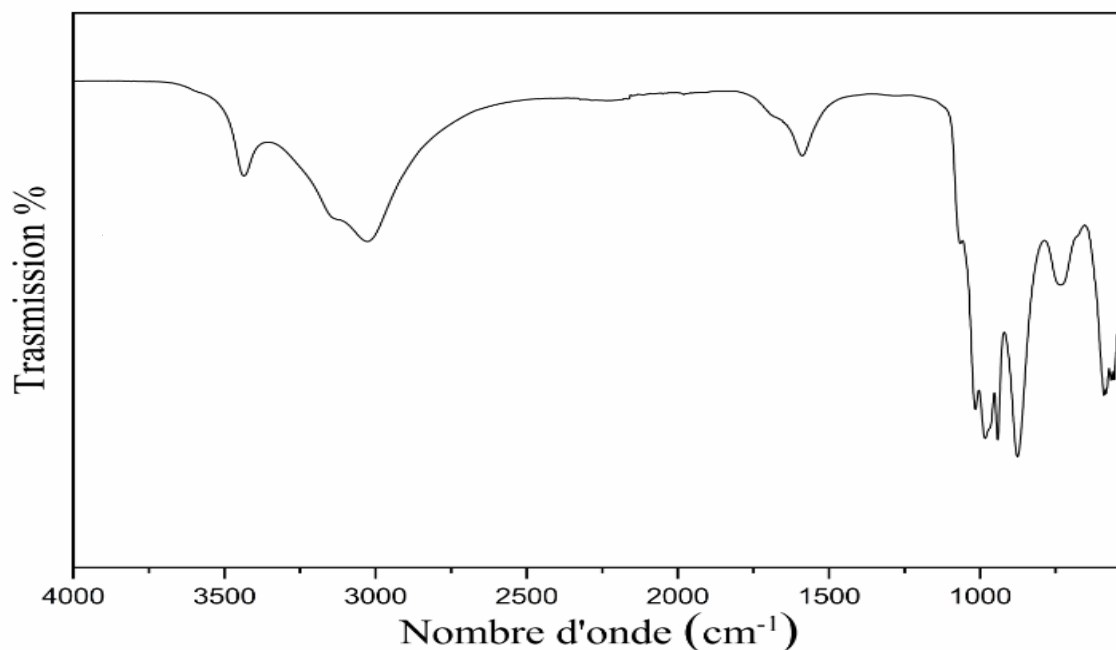


Figure V. 10 : Spectre IR du phosphate solide isolé après 8740 min d'exposition.

Tableau V. 6 : Attribution des bandes observées dans le spectre IR du solide isolé après 8740 minutes d'exposition par référence aux données de la littérature ¹⁶⁸

Bandes IR observées (cm ⁻¹)	Bandes IR observées par Kullyakool et al. ¹⁶⁸	Attribution
3435 (m)	3437,68	$\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ Etirement antisymétrique
3143 (m)	3146,89	$\nu_1(\text{H}_2\text{O})$ Etirement antisymétrique
3030 (m)	3037,29	
1596 (m)	1595,59	$\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ Flexion symétrique
1071(ép)	1075,96	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ Etirement antisymétrique
1018 (F)	1018,81	
989 (F)	990,04	$\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ Etirement antisymétrique
942(F)	943,58	$\nu_1(\text{PO}_4^{3-})$ Etirement symétrique
876(F)	884,47	
742 (m)	745,57	Vibration de la molécule d'eau
589 (m)	595,67	$\nu_4(\text{PO}_4^{3-})$ Vibration de flexion hors du plan

F : forte ; ép : épaulement ; m : moyenne

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge montrent que le phosphate dicalcique dihydraté exposé à la solution de nickel pendant 8740 minutes, se transforme en un phosphate de nickel dont la structure s'identifie à celle de

$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Une telle transformation, mise en évidence pour la première fois, signifie qu'au terme du traitement, le phosphate devrait subir deux changements :

- a) La conversion de ses groupements HPO_4^{2-} en groupement PO_4^{3-} .
- b) Le transfert de ses ions calcium.

Bien que les méthodes d'analyse appliquées à ce stade révèlent l'intervention effective de ces deux changements, il paraissait indispensable de veiller à leur confirmation par des informations analytiques directes. De l'ensemble des investigations réalisées dans cet objectif, seront présentées uniquement les essais effectués par des traitements thermiques, notamment l'analyse thermogravimétrique, par l'analyse à l'aide de la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique et à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons X. Les premiers ont ciblé la mise en évidence de la transformation des groupements HPO_4^{2-} dans le phosphate alors que les seconds ont porté sur l'identification directe de ses constituants.

II.6 Analyse thermogravimétrique

La puissance de cette analyse vis-à-vis de l'information analytique recherchée, réside dans le fait qu'une augmentation appropriée de la température de tous les solides phosphatés renfermant des groupements HPO_4^{2-} , s'accompagne de la pyrolyse de ces groupements. Une réaction schématisée par :



et se traduit, en analyse thermogravimétrique par une perte de poids qui s'élève à 9 grammes par mole de groupements HPO_4^{2-} .

Dans le cas du phosphate dicalcique dihydraté, cette perte de poids discontinue intervient entre 380°C et 450°C (Figure (V.11a)) et conduit à la formation du pyrophosphate de calcium qui peut être identifié aussi bien par diffraction des rayons X que par spectroscopie IR¹⁷⁰.

En effectuant l'analyse thermogravimétrique des solides résiduels produits par les traitements menés pendant 1200 minutes et plus, on constate que l'amplitude de la perte de poids due à la déshydratation des groupements HPO_4^{2-} décroît systématiquement avec la durée de traitement (Annexe (IV)). Une telle évolution est à corrélérer à la diminution progressive de la teneur des groupements HPO_4^{2-} dans les solides et indique leur conversion continue en ions PO_4^{3-} . Comme prévu, l'analyse du solide récupéré au terme du traitement (Figure (V.11b)) ; montre qu'aucune perte de poids discontinue n'est enregistrée dans l'intervalle 380-450°C. Il y a lieu d'affirmer que dans les limites de sensibilité de l'analyse, le solide considéré est exempt de groupements HPO_4^{2-} . Une affirmation fortement consolidée par d'autres faits expérimentaux, notamment l'absence dans le diagramme de diffraction des rayons X du solide récupéré à la fin de l'analyse thermogravimétrique (solide chauffé vers 900°C pendant 10 heures), de toute raie susceptible d'être attribuée à des pyrophosphates donnés (Annexe (V)). De tels composés ont été d'ailleurs facilement mis en évidence par diffraction des rayons X dans les diagrammes des solides isolés après exposition à la solution de nickel pendant des durées comprises entre 1200 et 8740 minutes puis calcinés à 900°C (Annexe (V)).

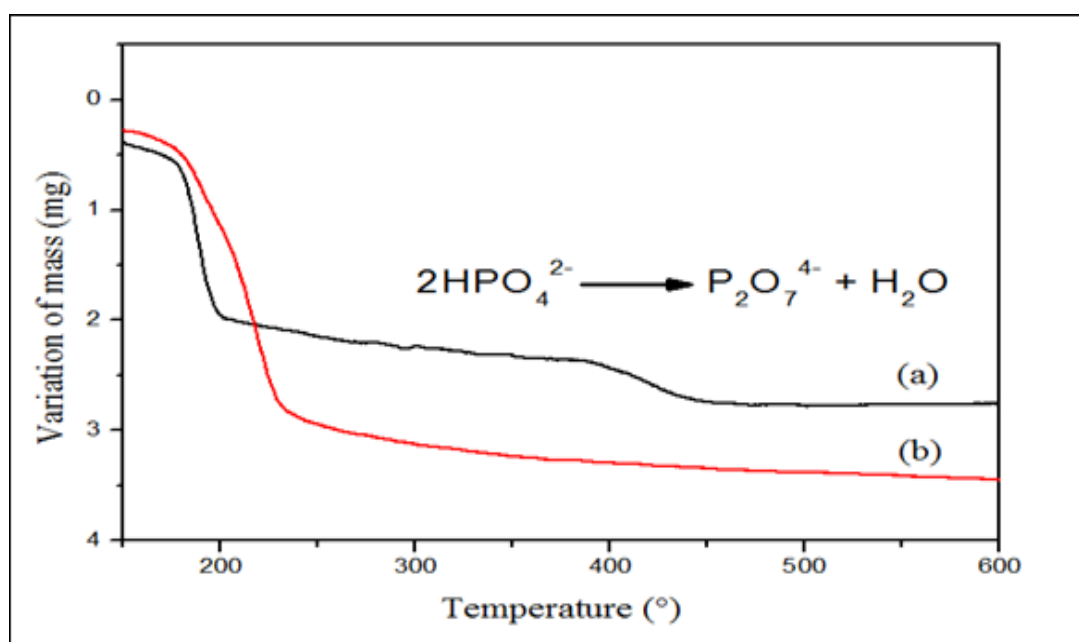


Figure V. 11 : Courbes d'analyse thermogravimétrique du phosphate initial (a) et du solide résiduel isolé après 8740 min d'exposition à la solution de nickel (b).

II.7 Analyse par microscopie électronique à transmission à balayage couplée à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX/MEB)

Par rapport aux autres méthodes d'investigation employées dans ce travail, c'est le pouvoir de cette technique d'offrir une analyse chimique élémentaire ponctuelle qui a été exploité dans l'objectif de confirmer le transfert des ions calcium présents initialement dans le phosphate. Comme le prouve les données du spectre EDX/MEB enregistré après analyse du solide résiduel récupéré à la fin du traitement (Figure (V.12)), les principaux constituants du solide demeurent l'oxygène, le phosphore et le nickel avec une contribution extrêmement faible de calcium. Cette contribution est mise en évidence par le pic très peu intense associé à la transition $K\alpha$ du calcium vers 3,7 keV. Il est à noter que le pic identifié au carbone dans ce spectre représente simplement la contribution du dépôt de carbone effectué au niveau de l'échantillon pour minimiser l'effet de charge. Aucune disparité apparente de composition n'a été d'ailleurs observée par exploration spatiale de différentes zones au niveau du solide, faisant ainsi preuve du caractère homogène de ce phosphate.

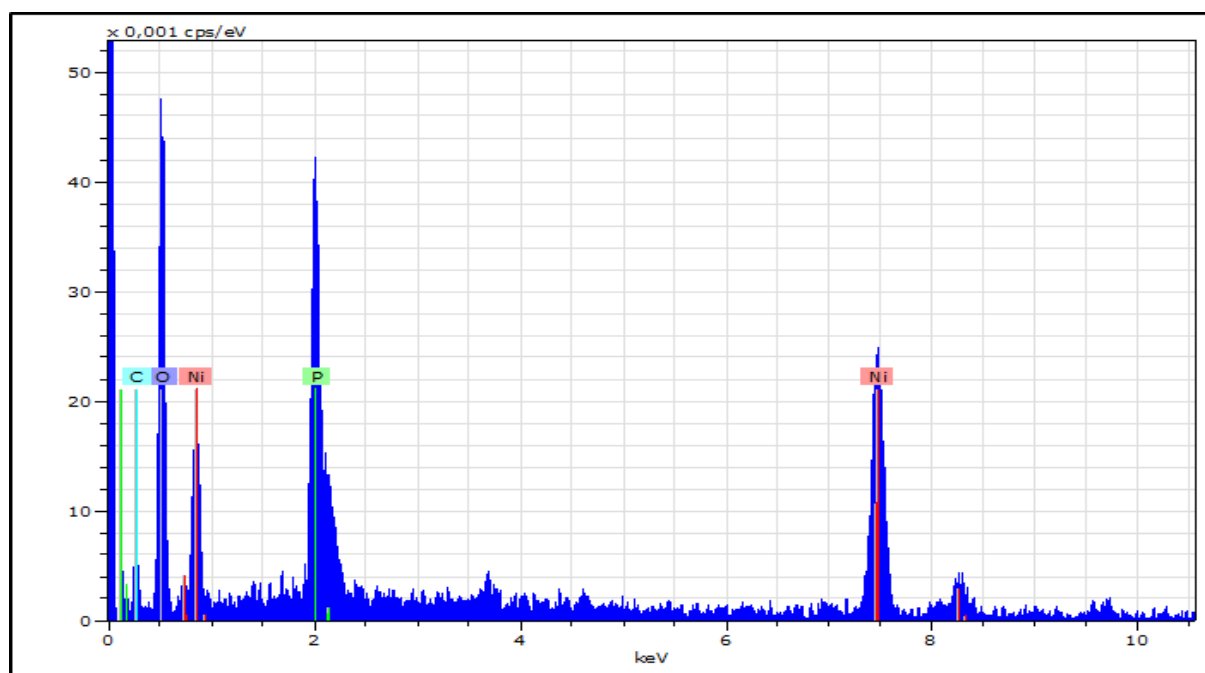


Figure V. 12 : Spectre EDX/MEB du phosphate solide résiduel isolé après 8740 minutes d'exposition à la solution de nickel.

II.8 Analyse par spectroscopie de photoélectrons X

Comme dans l'analyse précédente, l'objectif de l'application de la spectroscopie de photoélectrons X à l'analyse du solide considéré, est de tirer profit de sa puissance analytique dans la mise en évidence directe des constituants du solide et par voie de conséquence de confirmer le transfert de ses ions calcium. Comme le révèle le spectre XPS du solide récupéré après 8740 minutes de traitement (Figure V.13), les constituants majeurs de ce phosphate sont le nickel, le phosphore et l'oxygène. En accord avec les résultats délivrés par l'analyse par EDX/MEB, une contribution extrêmement faible est apportée par le calcium. En effet, le spectre XPS fait apparaître un seul pic de très faible intensité vers 350 eV associé aux photoélectrons Ca(2p). Par comparaison à l'intensité des pics attribués au nickel dans ce spectre et par référence à aux intensités des pics dus au calcium dans le spectre XPS du phosphate dicalcique initial et celui du solide résiduel récupéré après 1200 minutes de traitement, il y a lieu d'affirmer que la teneur de calcium dans ce phosphate est très faible.

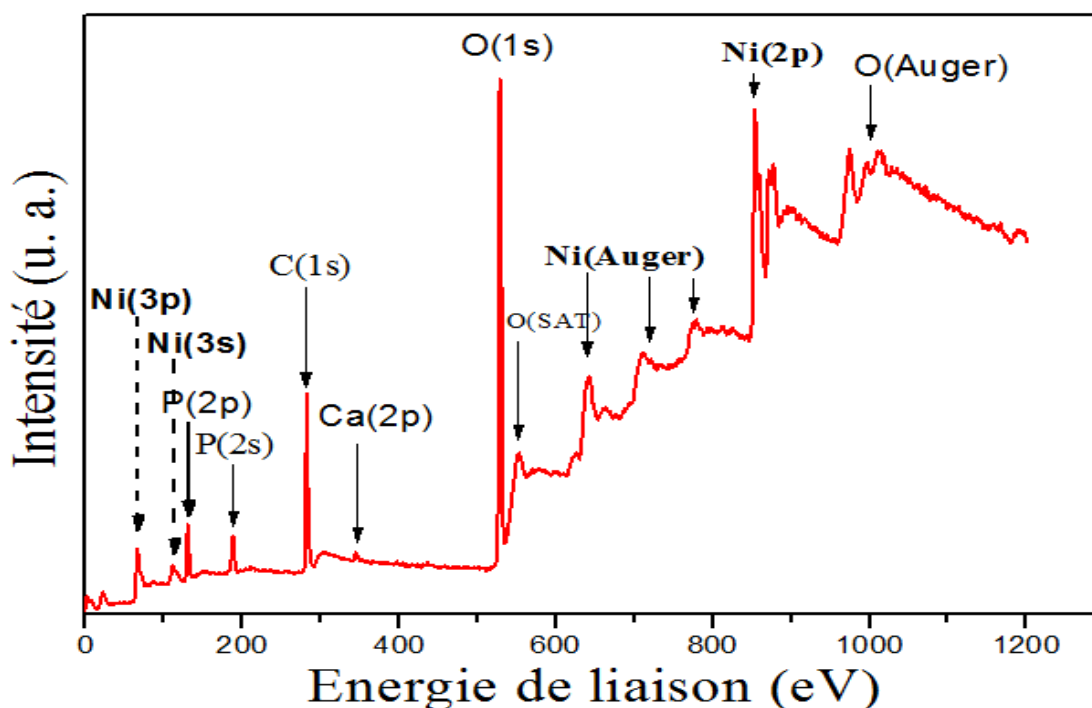


Figure V. 13 : Spectre XPS du phosphate solide résiduel isolé après 8740 minutes d'exposition à la solution de nickel.

En s'appuyant sur les résultats des analyses par thermogravimétrie, par EDX/MEB et par XPS du solide isolé au terme du traitement de la solution de nickel par le phosphate dicalcique dihydraté, il y a lieu d'affirmer la conversion de ce phosphate en un phosphate de nickel qui s'apparente en composition et en structure à $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Des remarques qui méritent d'être formulées dans le cadre de l'exploitation des résultats de l'analyse par XPS du phosphate de nickel, il y a lieu de mentionner l'établissement de plus de deux composantes pour les pics Ni(2p). En effet, il est facile de constater que dans la région relative aux photoélectrons Ni(2p), au moins quatre composantes apparaissent vers 857, 874, 863 et 881eV (Figure V.14). Les deux premières composantes sont aisément attribuées aux photoélectrons Ni(2p_{3/2}) et Ni(2p_{1/2}) dont l'écart en énergie égal à 17 eV est tout à fait compatible aux écarts généralement admis pour cet élément chimique. Par rapport aux autres composantes, les différences respectives des composantes deux à deux ne sont que de 6 eV et 7 eV.

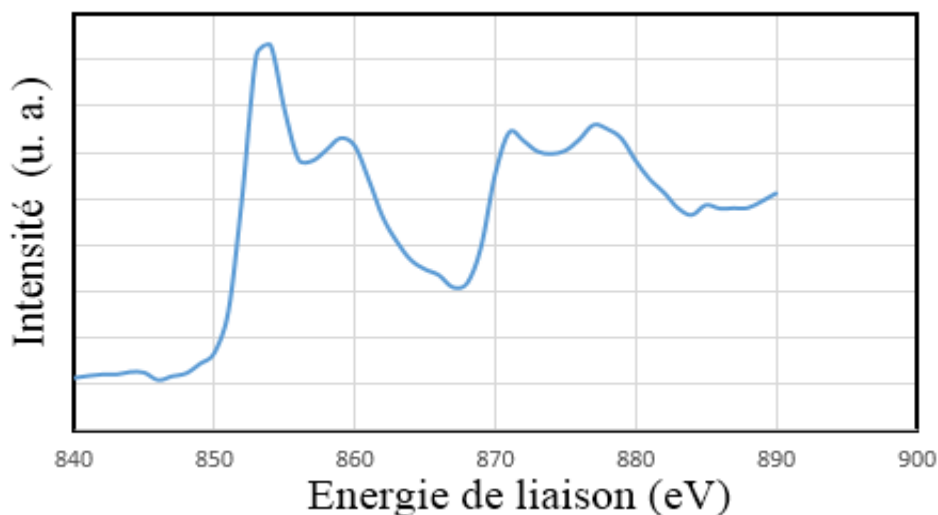


Figure V. 14 : Présentation des pics XPS dans la région Ni(2p)

Par analogie à l'approche adoptée dans l'analyse du spectre XPS du phosphate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ présenté dans le chapitre (III), il est possible d'envisager deux effets comme facteurs responsables du dédoublement des composantes Ni(2p). Il s'agirait de l'effet d'une

différence d'environnement chimique au niveau des atomes de nickel dans la structure du phosphate métallique. A ce propos, Calvo et al.,¹⁷¹ ont montré que la structure du phosphate offre deux types de sites aux atomes de nickel où ces derniers occupent le centre d'octaèdres formés par les oxygènes des groupements phosphates et qui ne se distinguent que par de légères différences des longueurs des liaisons Ni-O. Dans les premiers sites, les longueurs moyennes sont de 2,081 Å alors que dans les seconds, ces longueurs sont à 2,067 Å. Par comparaison avec le cas du cuivre précédemment étudié au niveau du phosphate de cuivre $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, il semblerait difficile d'admettre que ces simples différences de longueurs de liaison serait responsable d'engendrer un déplacement chimique de 6 à 7 eV.

L'autre effet à envisager porte sur les processus multiélectroniques associés respectivement aux photoélectrons Ni(2p_{3/2}) et Ni(2p_{1/2}) et qui s'accompagnent de l'apparition des pics satellites (shake-up et shake-off). Cet effet a été cité par Mirghni et al.,¹⁷² dans l'analyse du spectre XPS des tiges nanométriques de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Ces auteurs ont mis en évidence des composantes qui se caractérisent par des énergies très voisines de celles observées dans ce cas. Il est donc possible d'attribuer les deux composantes supplémentaires observées dans le phosphate métallique à un processus de transition multiélectronique.

III. Discussion et interprétation des résultats

III.1 Preuves de rétention des ions nickel par le phosphate dicalcique dihydraté.

Les résultats de l'analyse chimique de la solution de nickel traitée par le phosphate dicalcique dihydraté, montrent qu'indépendamment du temps de traitement, la teneur en nickel de cette solution décroît. Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X du solide résiduel récupéré après 1200 minutes d'exposition à la solution de nickel et du solide isolé au terme du traitement de cette solution (après 8740 minutes), montrent sans ambiguïté l'enrichissement du phosphate en nickel. De tels résultats font preuve de l'intervention d'un processus de transfert

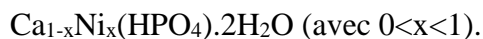
du nickel de la solution au phosphate solide et reflète donc l'habilité du phosphate dicalcique dihydraté à immobiliser les ions nickel présents en solutions aqueuses.

De l'ensemble des résultats émanant de l'analyse des solides produits par exposition à la solution de nickel et aussi de l'analyse de cette même solution après différents temps de traitement, il se dégage que le processus de transfert des ions nickel implique au moins deux mécanismes différents. Le premier s'opère dès les premières étapes de mise en contact entre le phosphate et la solution et s'étend jusqu'à environ 1200 minutes. Le second intervient pour des temps de traitement qui s'étendent au-delà de 1200 minutes. Dans la partie suivante de ce chapitre, on tentera de mettre la lumière sur les principales caractéristiques de ces deux mécanismes.

III.2 Mécanismes de rétention des ions nickel par le phosphate dicalcique dihydraté

L'analyse de la solution de nickel retirée après son exposition au phosphate montre que sa quantité de nickel diminue tandis que celle relative au calcium augmente. Les analyses par spectroscopie de photoélectrons X effectuées sur les solides résiduels prouvent que le phosphate perd ses ions calcium et retient les ions nickel. Jusqu'à 1200 minutes de contact entre le phosphate et la solution de nickel, la rétention de nickel et la perte de calcium se produisent sans aucune modification de la structure du phosphate initial, comme le témoignent les analyses par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. On en déduit que pendant des durées de traitement inférieures à 1200 minutes, le mécanisme de rétention des ions nickel par le phosphate est dominé par un simple échange entre le nickel et le calcium. Les déplacements vers les angles élevés des raies de diffraction du phosphate résiduel récupéré après les traitements considérés n'est donc qu'une conséquence de la substitution des ions calcium par les ions nickel de rayon ionique relativement faible (0,069 nm contre 0,1 nm pour les ions calcium)¹⁷³. Dans un processus de transfert gouverné par l'échange entre le nickel et le calcium, il apparaît évident que les solides issus de ce transfert soient des phosphates mixtes de calcium

et de nickel ou plus exactement des solutions solides de ces phosphates. Conformément aux résultats des analyses par diffraction des rayons X et par infrarouge, ces solutions solides auraient la structure du phosphate dicalcique dihydraté et seraient décrites par la formule :

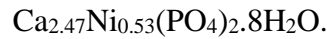


L'émergence des deux raies supplémentaires associées à la phase $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ qui intervient dès que la durée d'exposition se trouve prolongée à 1200 minutes ainsi que la diminution des intensités des raies associées à la structure du phosphate initial qui s'opère plus tard (c'est-à-dire au-delà de 1200 minutes) sans changement de leurs positions ; indiquent que la limite de ces solutions solides est donnée par la composition du phosphate résiduel produit à 1200 minutes. D'après les résultats des analyses chimiques, ce phosphate renferme une quantité globale de nickel exprimée en pourcentage molaire de 32% par rapport au calcium.

L'attribution de la composition de 32% de nickel uniquement à la solution solide limite serait une estimation par excès, car elle ne tiendrait pas compte de la teneur en nickel dans la phase de structure $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Pour approcher judicieusement cette composition, il y a lieu de commencer par définir les proportions relatives des deux phases constituant le solide produit à 1200 minutes de traitement. Ces proportions peuvent être obtenues en se référant aux résultats de l'analyse thermogravimétrique de ce solide. En effet, à partir de la perte de poids enregistrée entre 380 et 450 °C dans la courbe thermogravimétrique, il est possible d'atteindre la quantité des groupements HPO_4^{2-} présents dans le solide et de là déduire les proportions relatives des deux phases. Par ailleurs, en tenant compte des rapports atomiques Ca/P et Ni/P de ce même solide, il devient possible d'atteindre une composition plus réelle de la solution solide limite. D'après les données cumulées, la teneur de nickel dans la solution solide limite se ramène à un pourcentage molaire de 25% en nickel. En conséquence, cette solution solide limite peut être décrite par :



L'écart par rapport au pourcentage de 32% est alors à attribuer à la seconde phase solide responsable des deux raies supplémentaires dont la composition atteinte à 1200 minutes de traitement correspondrait à :



En se focalisant sur la teneur en nickel estimée pour la solution solide limite de structure isomorphe au phosphate dicalcique dihydraté, il est surprenant de constater que sa valeur est exactement la même que celle évaluée par El Hamidi et al.,¹³⁰ dans les recherches destinées à suivre l'évolution du phosphate dicalcique dihydraté exposé à des solutions de cuivre de différentes concentrations¹³⁰. Dans ce cas précis, la solution solide limite iso-structurale du phosphate dicalcique, décrite par la formule $\text{Ca}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, est obtenue même lorsque le pourcentage molaire du cuivre en solution (%Cu/Cu+Ca) est augmenté jusqu'à 60%. Une telle constatation mène à penser que les compositions limites en nickel ou bien en cuivre dans ces solutions solides, seraient imposées par le phosphate dicalcique lui-même plutôt que par la nature des ions métalliques échangés avec le calcium. Des études à réaliser en opérant dans des solutions renfermant d'autres ions métalliques, devraient clarifier le rôle déterminant du phosphate solide.

En prolongeant la durée de traitement de la solution de nickel au-delà de 1200 minutes, on s'aperçoit que le processus de transfert des ions calcium et nickel entre la solution et le solide devient intense. Une observation qui repose sur les fortes variations des quantités de ces ions en solution. D'après les résultats des analyses par diffraction des rayons X et par IR, cette intensification est accompagnée d'une conversion progressive de la solution solide limite $\text{Ca}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en phosphate de nickel de structure $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Cette conversion se matérialise à travers les changements opposés qui s'opèrent au niveau des intensités des raies caractéristiques de deux phosphates considérés. Une telle transformation est donc nécessairement la conséquence de la dissolution progressive de la solution solide limite

$\text{Ca}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ qui se fait suivre par la précipitation de la phase $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Elle implique donc l'intervention d'un mécanisme de dissolution-précipitation comme processus de rétention des ions nickel dans ces conditions. Le fait que l'intensification progressive des raies de diffraction associées à la phase $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ s'accompagne de déplacements de ces raies vers des angles élevés, mène à admettre que le phosphate de nickel produit dans ces conditions est sujet d'un échange ionique entre ses ions calcium et les ions nickel de la solution. Il en découle que pour des durées de traitement de plus de 1200 minutes de traitement, la rétention du nickel s'effectue à travers le processus de dissolution-précipitation qui s'opère sur la solution solide limite iso-structurale du phosphate dicalcique dihydraté et par l'échange qui intervient au niveau de la phase isomorphe au phosphate de nickel. L'intervention de ces deux processus en même temps est certainement responsable des variations importantes observées au niveau des quantités de calcium libérées dans la solution et de nickel extraites de cette même solution. Ces processus se poursuivent lorsque la durée de traitement se prolonge et conduisent après 6000 minutes à un solide composé de la solution solide limite iso-structurale du phosphate dicalcique et de la phase isomorphe du phosphate de nickel avec une composition établie à partir des analyses de ce solide qui correspond à :



En prolongeant le traitement de la solution de nickel, les deux processus (dissolution – précipitation et échange ionique) continuent à se produire et entraînent au bout de 8740 minutes, la dissolution complète de la solution solide limite et la formation du phosphate de nickel dont la structure et la composition chimique s'apparentent à $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Les résultats présentés dans ce travail démontrent la capacité du phosphate dicalcique à éliminer les ions nickel des solutions aqueuses. Le transfert du nickel de la solution vers le phosphate solide implique un simple échange avec le calcium au début du traitement puis s'opère ensuite par un processus de dissolution-précipitation et un processus d'échange ionique

lorsque le temps d'exposition dépasse 1200 minutes. Ce comportement semble être différent de celui observé lorsqu'une hydroxyapatite stœchiométrique ¹⁴⁶ est exposée à des solutions de nickel. Dans ce cas, la rétention du nickel est dominée par l'échange ionique. Le même mécanisme a été évoqué dans l'étude de la rétention du nickel par le phosphate tricalcique amorphe et le phosphate tricalcique apatitique ¹⁴⁶. On rappelle qu'en termes de performances, ces deux phosphates manifestent des taux de rétention de nickel beaucoup plus faibles que ceux mesurés avec le cuivre ou le cobalt. Ces contrastes ont été d'ailleurs attribués aux effets de la taille du nickel et leurs conséquences sur les processus d'échange ionique et aussi sur l'inhibition de la conversion du phosphate tricalcique amorphe. On retient que dans les conditions fixées, un taux de rétention d'environ 100% est enregistré en traitant la solution de nickel par le phosphate dicalcique dihydraté. Une telle performance laisse penser que les effets qui impactent la réactivité du nickel vis-à-vis des phosphates tricalciques seraient peu influents dans ce cas. On serait donc amené à déduire que le comportement du phosphate dicalcique dihydraté en solution aqueuse, serait le même en absence comme en présence de nickel. Dans l'objectif de vérifier la validité de cette déduction, le phosphate dicalcique dihydraté préparé au laboratoire est introduit dans l'eau pure puis traité dans les mêmes conditions que dans les expériences réalisées en présence du nickel. Après environ 1200 minutes, le nouveau solide résiduel est séparé de la solution par filtration, lavé, séché puis analysé par diffraction des rayons X. Son diagramme de diffraction des rayons X (Figure (V.13)) montre en plus des raies du phosphate initial, des raies supplémentaires identifiées au phosphate octocalcique de symétrie triclinique $\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_4(\text{HPO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (standard PDF N° #01-074-1301#) et à l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (standard PDF N° #00-054-0022 #). Au contact de l'eau, le phosphate dicalcique dihydraté relativement soluble, évolue par un processus de dissolution-précipitation et produit le phosphate octocalcique, qui à son tour se transforme en hydroxyapatite. Une conversion bien établie et fortement documentée ^{98,174-178}.

Paradoxalement, aucun de ces deux phosphates n'est mis en évidence lorsque le phosphate dicalcique dihydraté est exposé à la solution de nickel. Étonnamment, ces deux phosphates apparaissent après une durée de traitement dans l'eau qui n'est pas trop différente de la durée à partir de laquelle se développe la nouvelle phase du phosphate métallique. Si une telle durée représente le temps nécessaire pour que le processus de dissolution-précipitation du phosphate dicalcique dihydraté se déclenche dans l'eau comme dans la solution de nickel, on serait amené à penser que la présence des ions Ni^{2+} dans la solution, favoriserait alors la précipitation du phosphate métallique et inhiberait la précipitation du phosphate octocalcique et de l'hydroxyapatite. Un effet inhibiteur des ions nickel sur la transformation du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate octocalcique et en hydroxyapatite a été mis en évidence par Guerra-Lopez et al.,¹⁵². Là encore, Une étude systématique de l'effet du nickel est à réaliser et pourra élucider le rôle de cet élément sur l'inhibition de la formation du phosphate octocalcique et de l'hydroxyapatite et aussi sur la stabilisation du phosphate métallique.

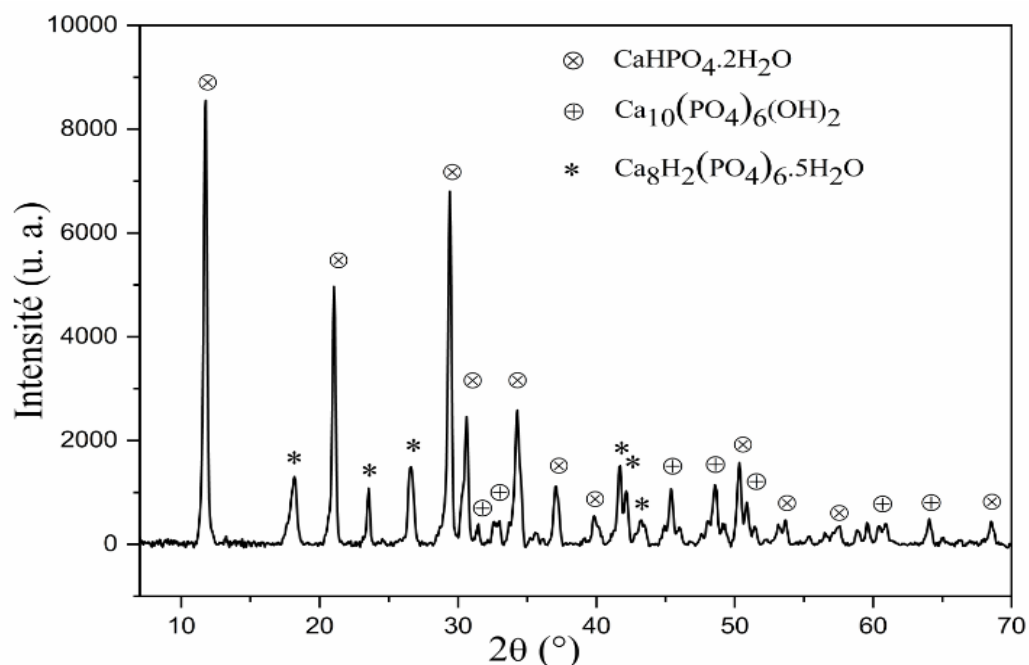


Figure V. 15 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate dicalcique dihydraté après son exposition à l'eau pure pendant 1200 min (les raies de diffraction du phosphate initial, du phosphate octocalcique et de l'hydroxyapatite sont repérées sur le diagramme).

IV. Conclusion

Cette étude montre l'habilité du phosphate dicalcique dihydraté à immobiliser les ions nickel présents en solution aqueuse. L'exploitation des résultats obtenus par diverses méthodes d'investigation permet d'identifier les mécanismes qui régissent les processus de rétention de ces ions métalliques par le phosphate considéré. Pour des durées de traitement de la solution étendues jusqu'à 1200 minutes, ces mécanismes sont dominés par un simple échange ionique entre les ions calcium du phosphate et les ions nickel de la solution. Cet échange conduit à la formation de solutions solides mixtes de calcium et de nickel isomorphes au phosphate dicalcique dihydraté et dont la composition limite est décrite par la formule $\text{Ca}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Lorsque la durée de traitement est prolongée au-delà de 1200 minutes, les mécanismes de transfert du nickel deviennent dominés par un processus de dissolution-précipitation où intervient la dissolution de la solution solide limite et la précipitation d'une nouvelle phase iso-structurale à $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et de composition chimique décrite par la formule : $\text{Ca}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ce processus continu ensuite à opérer conjointement à un échange ionique au niveau de la phase nouvellement formée et s'achève après 8740 minutes de traitement par la transformation complète du phosphate initial en phosphate de nickel $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Au cours des différentes étapes de cette transformation, aucun des produits de la dissolution-précipitation du phosphate dicalcique dihydraté dans l'eau pure, qui sont le phosphate octocalcique et l'hydroxyapatite, n'est mis en évidence. La présence des ions nickel dans la solution traitée aurait donc pour effet de favoriser la précipitation du phosphate métallique et d'inhiber la formation des autres phosphates de calcium.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail porte sur l'étude de la rétention en solutions aqueuses des ions nickel, cuivre et cobalt par le phosphate tricalcique amorphe et par le phosphate tricalcique apatitique et des ions nickel par le phosphate dicalcique dihydraté. Cette étude a été menée en exploitant diverses techniques d'analyse, en particulier la spectroscopie de photoélectrons X, la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption infrarouge, la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie et la thermogravimétrie. Les résultats de cette étude mettent en évidence l'habilité de ces phosphates de calcium à retenir des quantités variables des ions métalliques considérés et permettent d'identifier les mécanismes qui interviennent dans ces processus de rétention. On montre que dans le cas de la solution de nickel traitée par le phosphate tricalcique amorphe ou par le phosphate tricalcique apatitique, ces mécanismes correspondent à un simple échange ionique avec le calcium et n'induisent aucun changement de structure des deux phosphates. Par contre dans le cas des solutions de cuivre et de cobalt, ces mécanismes font intervenir la dissolution des deux phosphates et la précipitation de nouveaux phosphates métalliques dont les structures s'identifient respectivement à $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$ et à $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

En ce qui a trait à la solution de nickel traitée par le phosphate dicalcique dihydraté, les résultats obtenus montrent que le processus de transfert de ces ions de la solution au phosphate solide est fortement influencé par la durée de traitement. Pour des durées qui s'étendent jusqu'à 1200 minutes, ce transfert est dominé par l'échange ionique entre le nickel et le calcium et produit des solutions solides de même structure que le phosphate dicalcique dihydraté et dont la composition limite est décrite par $\text{Ca}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Au-delà de cette durée de traitement, le transfert fait intervenir la dissolution de la solution solide limite et la précipitation d'un phosphate mixte de composition donnée par $\text{Ca}_{3-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et de structure identifiée

à celle de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Ce phosphate mixte évolue ensuite progressivement et se convertit totalement en $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ après environ 8740 minutes de traitement.

En plus de l'apport de cette étude qui démontre clairement le potentiel prometteur du phosphate tricalcique amorphe, du phosphate tricalcique apatitique et du phosphate dicalcique dihydraté à être exploités dans les procédés d'immobilisation des ions métalliques, ses résultats mettent la lumière sur une différence importante de réactivité entre ces phosphates et l'hydroxyapatite stœchiométrique, en tant que premier phosphate testé dans de tels procédés. Une différence qui s'avère être à l'avantage des phosphates faisant l'objet de cette étude. En effet, si dans le cas de l'hydroxyapatite, l'immobilisation des ions métalliques est généralement dominée par les échanges ioniques, l'intervention des processus de dissolution-précipitation dans le cas des phosphates considérés, constitue des voies précieuses de mise en œuvre de nouveaux phosphates métalliques mixtes. Il s'agit particulièrement des composés produits à partir des phosphates tricalciques exposés aux solutions de cuivre ou de cobalt et des composés formés après traitement de la solution de nickel par le phosphate dicalcique dihydraté. A ce propos, il est important de mentionner que le suivi de l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la réactivité des phosphates considérés, a permis de montrer qu'il est possible de rendre totales les réactions de conversion de ces phosphates et ainsi produire des phosphates métalliques dont les structures et les compositions chimiques s'apparentent aux $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)(\text{OH})$, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Compte tenu des résultats obtenus dans ce travail et des remarques soulevées lors de leur interprétation, il semble indispensable de le poursuivre pour apporter des éléments de réponse à certains phénomènes mis en évidence dans le comportement des phosphates vis-à-vis des ions étudiés. En particulier, l'inhibition de la conversion du phosphate amorphe mise en évidence en présence des ions nickel, l'absence de processus d'échange ionique entre les ions cobalt et les ions calcium au niveau du phosphate de cobalt et la transformation préférentielle

du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate de nickel plutôt qu'en phosphate octocalcique ou en hydroxyapatite qui constituent ses composés stables produits dans l'eau pure.

Par ailleurs, il paraît évident de tester la réactivité des phosphates considérés vis-à-vis d'autres ions métalliques. Les résultats obtenus vont permettre d'évaluer aussi l'habilité de ces phosphates à immobiliser les ions testés et à définir les conditions qui offriront l'opportunité d'élaborer de nouveaux phosphates métalliques. Dans ce contexte particulier, il serait pertinent d'envisager l'étude de la réactivité des phosphates métalliques produits dans ces conditions vis-à-vis de réactions catalytiques et photocatalytiques ciblées. Par leurs compositions et leurs structures, ces phosphates devraient offrir des performances catalytiques appréciables.

Références bibliographiques

1. Lebreton L. & Thévenot D. R., Pollution métallique relargable par les aérosols d'origine autoroutière. *Environ. Technol.* **13**, 35–44 (1992).
2. Serpaud B. Al-Shukry R. Casteignau M. & Matejka G., Heavy metal adsorption (Cu, Zn, Cd and Pb), by superficial stream sediments: effects of pH, temperature and sediment composition. *Rev. des Sci. l'Eau.* **7**, 343–365 (1994).
3. Roméo M. & Lafaurie M. G. M., Polluants métalliques et chaînes alimentaires marines / Heavy metal pollution in marine food chains. *J. Eur. d'hydrologie* **26**, 227–238 (2010).
4. Kassaoui H. Lebkiri M. Lebkiri A. Rifi E. H. Badoc A. & Douira A., Bioaccumulation de métaux lourds chez la tomate et la laitue fertilisées par les boues d'une station d'épuration. *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux* **148**, 77–92 (2009).
5. Parlement européen. *Directive 2000/60/CE du parlement européen et du conseil.* vol. 26 (2000).
6. Hmimou J. Elanza S. Rifi E. H. Lebkiri A. Touhami M. E & Hatim Z., Equilibrium and kinetic modeling of Zn(II) adsorption from aqueous solution using dicalcique phosphate dihydrate. *Mor. J. Chem.* **2**, 263–271 (2015).
7. Hmimou J. Elaidi H. Ismi I. Rifi E. H. Lebkiri A. Touhami M. E & Hatim Z., Kinetic and isotherm studies of copper removal by dicalcium phosphate dihydrate. *Int. J. Sci. Eng. Res.* **6**, 854–859 (2015).
8. Suzuki T. Hatsushika T. & Hayakawa Y., Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **77**, 1059–1062 (1981).
9. Charles J. Bradu C. Morin-Crini N. Sancey B. Winterton P. Torri G. & Crini G., Pollutant removal from industrial discharge water using individual and combined effects of adsorption and ion-exchange processes : Chemical abatement. *J. Saudi Chem. Soc.* **20**, 185–194 (2013).
10. Sancey B. Morin-Crini N. Lucas L. F. Degiorgi F. Minary J. F. Badot P. M & Crini G., La bioadsorption sur amidon réticulé pour enlever des métaux des effluents industriels. *Rev. des Sci. l'Eau* **23**, 275–287 (2010).
11. Sariöz Ö. Malgaç B. Sürme Y. İlk S. & Karaarslan M., Studies on the heavy metal removal efficiency and antibacterial activity of 2-(diphenylphosphino) aminopyridine. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* **37**, 53–60 (2018).
12. Rockstraw D. A. & Scamehorn J. F., Use of electro dialysis to remove acid, salt, and heavy metal mixtures from aqueous solutions. *Sep. Sci. Technol.* **32**, 1861–1883 (1997).
13. Khalil F. Bouaouine O. Chtioui H. Souabi S. Aboulhassan M. A. & Ouammou A., Traitement des lixiviats de décharge par coagulation-floculation. *J. Mater. Environ. Sci.* **6**, 1337–1342 (2015)..
14. Tariq W. Saifullah M. Anjum T. Javed M. Tayyab N & Shoukat I., Removal of heavy metals from chemical industrial wastewater using agro based bio-sorbents. *Acta Chem. Malaysia* **2**, 9–14 (2018).
15. Cloutier F. Jalby G. & Lessard P., Modélisation dynamique du comportement des métaux lourds dans des stations d'épuration. *Rev. des Sci. l'eau* **22**, 461–471 (2019).
16. Crini G. Morin-Crini N., Fatin-Rouge N. Déon S. & Fievet P., Metal removal from aqueous media by polymer-assisted ultrafiltration with chitosan. *Arab. J. Chem.* **10**, 3826–3839 (2014).

17. Azzaza S. Kumar R. T. Vijaya J. J. & Bououdina M., *Nanomaterials for heavy metal removal. RSC Detection Science* (2017).
18. Nguyen K. M. Nguyen B. Q. Nguyen H. T. & Nguyen, H. T. H., Adsorption of arsenic and heavy metals from solutions by unmodified iron-ore sludge. *Appl. Sci.* **9**, 619–633 (2019).
19. Xin Y. Li C. Liu J. Liu Y. He W. & Gao, Y., Adsorption of heavy metal with modified eggshell membrane and the in situ synthesis of Cu - Ag/ modified eggshell membrane composites. *R. Soc. Open Sci.* **5**, 1–13 (2018).
20. Enkhzaya S. Shiomori K. & Oyuntsetseg B., Removal of heavy metals from aqueous solution by adsorption using livestock biomass of Mongolia. *J. Environ. Sci. Technol.* **10**, 107–119 (2017).
21. Bartczak P. Norman M. Klapiszewski Ł. Karwańska N. Kawalec M. Baczyńska M. & Jesionowski T., Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. *Arab. J. Chem.* **11**, 1209–1222 (2018).
22. Ramesh S. T. Rameshbabu N. Gandhimathi R. Nidheesh P. V. & Srikanth Kumar M., Kinetics and equilibrium studies for the removal of heavy metals in both single and binary systems using hydroxyapatite. *Appl. Water Sci.* **2**, 187–197 (2012).
23. De Araujo A. L. P. Bertagnolli C. Da Silva M. G. C. Gimenes M. L. & de Barros, M. A. S. D., Adsorção de zinco em argila bentonita: Influência do pH, quantidade de adsorvente e concentração inicial. *Acta Sci. - Technol.* **35**, 325–332 (2013).
24. Mohammed-Azizi F. Dib S. & Boufatit M., Removal of heavy metals from aqueous solutions by Algerian bentonite. *Desalin. Water Treat.* **51**, 4447–4458 (2013).
25. Fernane F. Boudia S. & Saouli H., Interactions between calcium phosphate and heavy metal ions in aqueous solution. *MATEC Web Conf.* **5**, 1–5 (2013).
26. Albee F. H. H. F. M., Studies in bone growth: Triple calcium phosphate as a stimulus to osteogenesis. *Ann. Surg.* **71**, 32–39 (1920).
27. Dorozhkin S. V., Amorphous calcium orthophosphates: Nature, chemistry and biomedical applications. *Int. J. Mater. Chem.* **2**, 19–46 (2012).
28. Elmsellem H. Elgadi M. & Kolli M., Synthèse du phosphate tricalcique apatitique et sa céramisation en β -TCP. *Nat. Technol. A-Sciences Fondam. Eng.* **8**, 2–6 (2013).
29. Dorozhkin S. V., Nanodimensional and nanocrystalline apatites and other calcium orthophosphates in biomedical engineering, biology and medicine. *Mater.* **2**, 1975–2045 (2009).
30. Guo X. Li, W. Wang H. Fan Y. Y. Wang H. Gao X. & Gong X., Preparation, characterization, release and antioxidant activity of curcumin-loaded amorphous calcium phosphate nanoparticles. *J. Non. Cryst. Solids*, **500**, 317–325 (2018).
31. Hatim Z., Freche M. Kheribech A. & Lacout J. L., The setting mechanisms of a phosphocalcium biological cement. *Ann. Chim. Sci. des Mater.* **23**, 65–68 (1998).
32. Jamil M. Elouahli A. Khallok H. E. B. & Hatim Z., Characterization of β -tricalcium phosphate-clay mineral composite obtained by sintering powder of apatitic calcium phosphate and montmorillonite. *Surf. Interfaces.* **17**, 100380–10089 (2019).
33. Khallok H. Elouahli A. Ojala S. Keiski R. L. Kheribech A. & Hatim, Z., Preparation of biphasic hydroxyapatite

- / β -tricalcium phosphate foam using the replication technique. *Ceram. Int.* 1–30 (2020).
34. Abida F. Ellassfour M. Ilou M. Jamil M. Moncif N. & Hatim Z., Tricalcium phosphate powder: Preparation, characterization and compaction abilities. *Mediterr. J. Chem.* **6**, 71–76 (2017).
 35. Combes C. & Rey C., Amorphous calcium phosphates: Synthesis, properties and uses in biomaterials. *Acta Biomater.* **6**, 3362–3378 (2010).
 36. Joris S. J. & Amberg C. H., The nature of deficiency in nonstoichiometric hydroxyapatites. II. Spectroscopic studies of calcium and strontium hydroxyapatites. *J. Phys. Chem.* **75**, 3172–3178 (1971).
 37. Feng P. Bu X. & Stucky G. D., Hydrothermal syntheses and structural characterization of zeolite analogue compounds based on cobalt phosphate. *Nat.* **388**, 735–741 (1997).
 38. Sebti S. Zahouily M. & Lazrek H. B., Les phosphates : Nouvelle famille de catalyseurs très performants. *COVAPHOS II* **4**, 19–40 (2006).
 39. Zahouily M. Abrouki Y. Bahlaouan B. Rayadh A. & Sebti S., Hydroxyapatite: New efficient catalyst for the Michael addition. *Catal. Commun.* **4**, 521–524 (2003).
 40. Carvalho D. C. Penheiro L. G. Campos A. Millet E. R. C. Da Mota S. F. A. Filho J. M. I. Sariva G. D. Filho E. C. S. Da Fonsica M. G. & Oliveira A. C., Characterization and catalytic performances of copper and cobalt-exchanged hydroxyapatite in glycerol conversion for 1-hydroxyacetone production. *Appl. Catal. A Gen.* **471**, 39–49 (2014).
 41. Aklil A. Mouflih M. & Sebti S., Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **112**, 183–190 (2004).
 42. Bousfiha H. Rifi E. H. Essamri A. & Hatim Z., L'extraction liquide-solide du zinc par des supports à base de phosphate de calcium. *C. R. Chim.* **8**, 215–218 (2005).
 43. Feng Y. Gong J. L. Zeng G. M. Niu Q. Y. Zhang H. Y. Niu C. G. & Yan M., Adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solutions using magnetic hydroxyapatite nanoparticles as adsorbents. *Chem. Eng. J.* **162**, 487–494 (2010).
 44. Rouff A. A. Ma N. & Kustka A. B., Adsorption of arsenic with struvite and hydroxylapatite in phosphate-bearing solutions. *Chemosphere* **146**, 574–581 (2016).
 45. Yuan H. Li Y. De Bruijn J. De Groot K. & Zhang, X., Tissue responses of calcium phosphate cement: A study in dogs. *Biomaterials* **21**, 1283–1290 (2000).
 46. Lu J. Descamps M. Dejou J. Koubi G. Hardouin P. Lemaitre J. & Proust J. P., The biodegradation mechanism of calcium phosphate biomaterials in bone. *J. Biomed. Mater. Res.* **63**, 408–412 (2002).
 47. Boulila S. El Feki A. Oudadesse H. Kallel C. & El Feki H., Detoxification of rats subjected to nickel chloride by a biomaterial-based carbonated orthophosphate. *Ann. Pharm. Fr.* **72**, 348–362 (2014).
 48. Dorozhkina E. I. & Dorozhkin S. V., Mechanism of the solid-state transformation of a calcium-deficient hydroxyapatite (CDHA) into biphasic calcium phosphate (BCP) at elevated temperatures. *Chem. Mater.* **14**, 4267–4272 (2002).
 49. Katti K. S., Biomaterials in total joint replacement. *Colloids Surf. B Biointerfaces.* **39**, 133–142 (2004).
 50. Destainville A. Champion E. Bernache-Assollant D. & Laborde E., Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate. *Mater. Chem. Phys.* **80**, 269–277 (2003).

51. Destainville A. Champion E. Bernache D. & Etienne A., Synthèse de phosphate tricalcique apatitique. *Sci. des Procédés Céramiques Trait. Surf.* 1–5 (2002).
52. Boanini E. Gazzano M. & Bigi A., Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature. *Acta Biomater.* **6**, 1882–1894 (2010).
53. Epple M. Ganesan K. Heumann R. Klesing J. Kovtun A. Neumann S. & Sokolova V. J. J. C., Application of calcium phosphate nanoparticles in biomedicine. *J. Mater. Chem.* **20**, 18–23 (2010).
54. Shadanbaz S. & Dias G. J., Calcium phosphate coatings on magnesium alloys for biomedical applications: A review. *Acta Biomater.* **8**, 20–30 (2012).
55. Wu Y. Yin X. Zhang Q. Wang W. & Mu X., The recycling of rare earths from waste tricolor phosphors in fluorescent lamps: A review of processes and technologies. *Resour. Conserv. Recycl.* **88**, 21–31 (2014).
56. Sebti J. Marinas A. & Sebti S., Etude de l'effet de solvant dans l'hydrogénation sélective du crotonaldéhyde catalysée par le phosphate naturel dopé par des nanoparticules de platine. *Proc. G-ENVIRON-5.* **3**, 187–196 (2013).
57. Smahi A. Solhy A. El Badaoui H. Amoukal A. Tikad A. Maizi M. & Sebti S., Potassium fluoride doped fluorapatite and hydroxyapatite as new catalysts in organic synthesis. *Appl. Catal. A Gen.* **250**, 151–159 (2003).
58. Torre-Fernández L. Trobajo C. De Pedro I. Alfonso B. F. Fabelo O. Blanco J. A. & García-Granda, S., Ammonium-cobalt-nickel phosphates, $\text{NH}_4[\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4]\cdot\text{H}_2\text{O}$. *J. Solid State Chem.* **206**, 75–84 (2013).
59. Riadi Y., Catalyse en synthèse organique : valorisation d'un biocatalyseur original et synthèse pallado-catalysée de nouveaux dérivés pyridopyrimidiniques. Thèse de doctorat en cotutelle. Université d'Orléans et Hassan II Mohammedia Casablanca. (2013).
60. Wuyts S. De Vos D. E. Verpoort F. Depla D. De Gryse R. & Jacobs P. A., A heterogeneous Ru-hydroxyapatite catalyst for mild racemization of alcohols. *J. Catal.* **219**, 417–424 (2003).
61. Blanco E., Catalyseurs phosphates pour la déshydratation de l'acide lactique en acide acrylique. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard-Lyon 1, France. (2014).
62. Oyane A. Onuma K. Kokubo T. & Ito A., Clustering of calcium phosphate in the system $\text{CaCl}_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$. *J. Phys. Chem. B* **103**, 8230–8235 (1999).
63. Elliot J. S. Sharp R. F. & Lewis L., The effect of the molar Ca/P ratio upon the crystallization of brushite and apatite. *J. Phys. Chem.* **63**, 725–726 (1959).
64. Berry E. E. & Baddiel C. B., The infra-red spectrum of dicalcium phosphate dihydrate (brushite). *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* **23**, 2089–2097 (1967).
65. Vasudevan T. V. Somasundaran P. & Elliott D. L., Interaction of pyrophosphate with calcium phosphates. *Langmuir* **10**, 320–325 (1994).
66. Heughebaert J.-C. & Montel G., Étude de l'évolution de l'orthophosphate tricalcique non cristallin en phosphate apatitique à la faveur d'une réaction chimique, à température ordinaire. *Rev. Phys. Appliquée* **12**, 691–694 (1977).
67. Zahidi E. M., Etude du système phosphate de calcium-amino-2-ethyl phosphate de calcium, en milieu eau-ethanol. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, France. (1984).

68. Tadier S., Étude des propriétés physico-chimiques et biologiques de ciments biomédicaux à base de carbonate de calcium : Apport du procédé de co-broyage. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, France. (2009).
69. Gérard M., Bonel G., Trombe J. C., Heughebaert J. C. & Rey C. Progres dans le domaine de la chimie des composés phosphorés solides à structure d'apatite : Application à la biologie et au traitement des minéraux. *Pure Appl. Chem.* **52**, 973–987 (1980).
70. Posner A. S. & Betts F., Synthetic amorphous calcium phosphate and its relation to bone mineral structure. *Bone Miner. Struct.* **8**, 273–281 (1975).
71. Blumenthal N. C. Betts F. & Posner A. S., Nucleotide stabilization of amorphous calcium phosphate. *Mater. Res. Bull.* **10**, 1055–1060 (1975).
72. Blumenthal N. C. Betts F. & Posner A. S., Stabilization of amorphous calcium phosphate by Mg and ATP. *Calcif. Tissue Res.* **23**, 245–250 (1977)..
73. Mohapatra M. Anand S. Mishra B. K. Giles D. E. & Singh P., Review of fluoride removal from drinking water. *J. Environ. Manage.* **91**, 67–77 (2009).
74. Banu M., Mise en forme d'apatites nanocristallines : Céramiques et ciments. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, France. (2005).
75. Lebugle A. Zahidi E. & Bonel G., Effect of structure and composition on the thermal decomposition of calcium phosphates (Ca/P = 1.33). *React. Solids* **2**, 151–161 (1986).
76. Ferreira A. Oliveira C. & Rocha, F., The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate. *J. Cryst. Growth* **252**, 599–611 (2003).
77. Ayati M. & Lundager Madsen H. E., Solubility product of the cadmium phosphate $Cd_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ at 37°C. *J. Chem. Eng. Data* **46**, 113–116 (2001).
78. Sekar C. Kanchana P. Nithyaselvi R. & Girija E. K., Effect of fluorides (KF and NaF) on the growth of dicalcium phosphate dihydrate (DCPD) crystal. *Mater. Chem. Phys.* **115**, 21–27 (2009).
79. Jones D. W. & Smith J. A. S., The structure of brushite, $CaHPO_4 \cdot H_2O$. *J. Chem. Soc.* 1414–1420 (1962).
80. Curry N. A. & Jones D. W., Crystal structure of brushite, calcium hydrogen orthophosphate dihydrate: A neutron-diffraction investigation. *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor. Chem.* 3725–3729 (1971).
81. Mooney R. W. & Aia M. A., *Alkaline earth phosphates. Chemical Reviews* vol. 61 (1961).
82. Freche M. & Heughebaert J. C., Calcium phosphate precipitation in the 60–80 °C range. *J. Cryst. Growth* **94**, 947–954 (1989).
83. Catti M. Ferraris G. & Mason S. A., Low-temperature ordering of hydrogen atoms in $CaHPO_4$ (monetite): X-ray and neutron diffraction study at 145 K. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **36**, 254–259 (1980).
84. Hou C. H. Chen C. W. Hou S. M. Li, Y. T. & Lin, F. H., The fabrication and characterization of dicalcium phosphate dihydrate-modified magnetic nanoparticles and their performance in hyperthermia processes in vitro. *Biomater* **30**, 4700–4707 (2009).
85. Hatim Z. Michrafy A. Elassefour M. & Abida F., Stoichiometry and particle morphology effects on the aptitude to compaction of apatitic structure powders. *Powder Technol.* **190**, 210–214 (2009).

86. Khallok H. Ojala S. Ezzahmouly M. Elouahli A. Jamil M. & Hatim Z., Porous foams based hydroxyapatite prepared by direct foaming method using egg white as a pore promoter. *J. Aust. Ceram. Soc.* **55**, 611–619 (2019).
87. Cazalbou S. Eichert D. Drouet C. Combes C. & Rey, C., Minéralisations biologiques à base de phosphate de calcium. *C. R. Palevol* **3**, 563–572 (2004).
88. Dorozhkin S. V., Calcium orthophosphates. *J. Mater. Sci.* **42**, 1061–1095 (2007).
89. Ben Ayed F. & Bouaziz J. Élaboration et caractérisation d'un biomatériau à base de phosphates de calcium. *C. R. Phys.* **8**, 101–108 (2007).
90. Ben Ayed F. Chaari K. Bouaziz J. & Bouzouita K., Frittage du phosphate tricalcique. *C. R. Phys* **7**, 825–835 (2006)
91. Wang L. & Nancollas G. H., Calcium orthophosphates: Crystallization and dissolution. *Chem. Rev.* **108**, 4628–4669 (2008).
92. Feng P. Bu, X. Tolbert S. H. & Stucky G. D., Syntheses and characterizations of chiral tetrahedral cobalt phosphates with zeolite ABW and related frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 2497–2504 (1997).
93. Dakkach M. Atlamsani A. & Sebti S., Le phosphate naturel modifié au vanadium : un nouveau catalyseur pour l'oxydation des cycloalcanones et des α -cétols en présence de l'oxygène moléculaire. *C. R. Chim* **15**, 482–492 (2012).
94. Rietra R. P. J. J. Hiemstra T. & Van Riemsdijk W. H., Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3369–3374 (2001).
95. Dybowska A. Manning D. A. Collins M. J. Wess T. Woodgate S. & Valsami-Jones E., An evaluation of the reactivity of synthetic and natural apatites in the presence of aqueous metals. *Sci. Total Environ.* **407**, 2953–2965 (2009).
96. Elouear Z. Bouzid J. Boujelben N. Feki M. Jamoussi F. & Montiel A., Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock. *J. Hazard. Mater.* **156**, 412–420 (2008).
97. Elouahli, A. Zbair M. Anfar Z. Ahsaine H. A. Khallok H. Chourak R. & Hatim Z., Apatitic tricalcium phosphate powder: High sorption capacity of hexavalent chromium removal. *Surf. Interfaces* **13**, 139–147 (2018).
98. Dorozhkin S. V., Amorphous calcium (ortho)phosphates. *Acta Biomater.* **6**, 4457–4475 (2010).
99. Singh S. P. Ma L. Q. & Hendry, M. J., Characterization of aqueous lead removal by phosphatic clay: Equilibrium and kinetic studies. *J. Hazard. Mater.* **136**, 654–662 (2006).
100. Srinivasan M. Ferraris C. & White T., Cadmium and lead ion capture with three dimensionally ordered macroporous hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 7054–7059 (2006).
101. Guerfi K. Hattab Z. & Hamel A., Contribution à l'étude de l'immobilisation des ions plomb en pollution aqueuse par l'adsorption sur le phosphate naturel / Contribution to the study of the immobilization of lead ions from aqueous solution by adsorption on natural phosphate. *Synthèse Rev. des Sci. la Technol.* **99**, 88–99 (2014).
102. İnce M. & Kaplan İnce O., An overview of adsorption technique for heavy metal removal from water/wastewater: A Critical Review. *Int. J. Pure Appl. Sci.* **3**, 10–19 (2017).
103. Errais E., Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse

- de doctorat. Université de Strasbourg, France. (2011).
104. Fernane F. Mecherri M. O. Sharrock P. Fiallo M. & Sipos R., Hydroxyapatite interactions with copper complexes. *Mater. Sci. Eng. C* **30**, 1060–1064 (2010).
 105. Pare S., Heavy metal removal from aqueous solutions by sorption using natural clays from Burkina Faso. *African J. Biotechnol.* **11**, 10395–10406 (2012).
 106. Singh S. Singh V. Aggarwal S. & Mandal U. K., Synthesis of brushite nanoparticles at different temperatures. *Chem. Pap.* **64**, 491–498 (2010).
 107. Prasad M. Saxena S. Amritphale S. S. & Chandra N., Kinetics and isotherms for aqueous lead adsorption by natural minerals. *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 3034–3037 (2000).
 108. Lee D. & Kumta P. N., Chemical synthesis and characterization of magnesium substituted amorphous calcium phosphate (MG-ACP). *Mater. Sci. Eng. C* **30**, 1313–1317 (2010).
 109. Prasad M. Xu H. Y. & Saxena S., Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent. *J. Hazard. Mater.* **154**, 221–229 (2008).
 110. Prasad M. Saxena S. & Amritphale S. S., Adsorption models for sorption of lead and zinc on francolite mineral. *Ind. Eng. Chem. Res.* **41**, 105–111 (2002).
 111. Marchat D. Bernache-Assollant D. Champion E. Bêche E. & Flamant G., Adsorption and incorporation of cadmium into a calcium hydroxyapatite. *Adv. Sci. Technol.* **45**, 2055–2060 (2006).
 112. Marchat D. Bernache-Assollant D. & Champion E., Cadmium fixation by synthetic hydroxyapatite in aqueous solution-Thermal behaviour. *J. Hazard. Mater.* **139**, 453–460 (2007).
 113. Pham Minh D. Sebei H. Nzihou A. & Sharrock P., Apatitic calcium phosphates: Synthesis, characterization and reactivity in the removal of lead(II) from aqueous solution. *Chem. Eng. J.* **198–199**, 180–190 (2012).
 114. Broom G. P. Squires R. C. Simpson M. P. J. & Martin I., The treatment of heavy metal effluents by crossflow microfiltration. *J. Memb. Sci.* **87**, 219–230 (1994).
 115. Corami A. Mignardi S. & Ferrini V., Copper and zinc decontamination from single and binary-metal solutions using hydroxyapatite. *J. Hazard. Mater.* **146**, 164–170 (2007).
 116. Zamani S. Salahi E. & Mobasherpour I., Removal of nickel from aqueous solution by nano hydroxyapatite originated from Persian Gulf Corals. *Can. Chem. Trans.* **1**, 173–190 (2013).
 117. Monma H. & Kamiya T., Preparation of hydroxyapatite by the hydrolysis of brushite. *J. Mater. Sci.* **22**, 4247–4250 (1987).
 118. Fulmer M. T. & Brown P. W., Hydrolysis of dicalcium phosphate dihydrate to hydroxyapatite. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **9**, 197–202 (1998).
 119. Shih W. J. Chen Y. F. Wang M. C. & Hon M. H., Crystal growth and morphology of the nano-sized hydroxyapatite powders synthesized from $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 by hydrolysis method. *J. Cryst. Growth* **270**, 211–218 (2004).
 120. Tas A. C. & Bhaduri S. B., Chemical processing of $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Its conversion to hydroxyapatite. *J. Am. Ceram. Soc.* **87**, 2195–2200 (2004).
 121. Shafie E. R. M. Ahmad Z. A. & Ahmad N., Synthesis of hydroxyapatite via phase transformation of calcium hydrogen phosphate dihydrate: Effects of temperature variation on phase and morphology. *Ceram. Int.*

- 45**, 21168–21174 (2019).
122. Suzuki T. Hatsushika T. & Miyake M., Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 2. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **78**, 3605–3611 (1982).
 123. Takeuchi Y. & Arai H., Removal of coexisting Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from water by addition of hydroxyapatite powder. *J. Chem. Eng. Japan*. **23** 75–80 (1990).
 124. Takeuchi Y. Suzuki T. & Arai H., A Study of equilibrium and mass transfer in processes for removal of heavy-metal ions by hydroxy apatite. *J. Chem. Eng. Japan* **21**, 98–100 (1988).
 125. Hadioui M. Sharrock P. Mecherrri M. O. Brumas V. & Fiallo M., Reaction of lead ions with hydroxylapatite granules. *Chem. Pap.* **62**, 516–521 (2008).
 126. Yaacoubi H. Zidani O. Mouflih M. Gourai M. & Sebti S., Removal of cadmium from water using natural phosphate as adsorbent. *Procedia Eng.* **83**, 386–393 (2014).
 127. Marchat D., Fixation du cadmium par une hydroxyapatite phosphocalcique - Etude cinétique et thermodynamique. Thèse de doctorat, Université de Limoges, France. (2005).
 128. Reichert J. & Binner J. G. P., An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions. *J. Mater. Sci.* **31**, 1231–1241 (1996).
 129. Hadioui M., Synthèse d'hydroxyapatite et de silices greffées pour l'élimination de métaux toxiques en solution aqueuse. Thèse de doctorat en cotutelle. Université Toulouse III-Paul Sabatier, France et Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, Algérie. (2007).
 130. El Hamidi A. Aرسالane S. & Halim M., Kinetics and isotherm studies of copper removal by brushite calcium phosphate: Linear and non-linear regression comparison. *E-Journal Chem.* **9**, 1532–1542 (2012).
 131. Ozawa M. Satake K. & Suzuki S., Removal of aqueous manganese using fish bone hydroxyapatite. *J. Mater. Sci. Lett.* **22**, 1363–1364 (2003).
 132. Mobasherpour I. Salahi E. & Pazouki M., Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arab. J. Chem.* **5**, 439–446 (2012).
 133. Sugiyama S. Ichii T. Fujisawa M. Kawashiro K. Tomida T. Shigemoto N. & Hayashi H., Heavy metal immobilization in aqueous solution using calcium phosphate and calcium hydrogen phosphates. *J. Colloid Interface Sci.* **259**, 408–410 (2003).
 134. Siegbahn, K., Electron spectroscopy for atoms, molecules and condensed matter - an overview. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **36**, 113–129 (1985).
 135. Bearden J. A., X-ray wavelengths. *Rev. Mod. Phys.* **39**, 78–124 (1967).
 136. Lu H. B. Campbell C. T. Graham D. J. & Ratner B. D., Surface characterization of hydroxyapatite and related calcium phosphates by XPS and TOF-SIMS. *Anal. Chem.* **72**, 2886–2894 (2000).
 137. Grosvenor A. P. Biesinger M. C. Smart R. S. C. & McIntyre N. S., New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides. *Surf. Sci.* **600**, 1771–1779 (2006).
 138. Biesinger M. C. Lau L. W. M. Gerson A. R. & Smart R. S. C., The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 2434–2442 (2012).
 139. Farmer V. C., The infrared spectra of minerals. *Miner. Soc.* **4**, (1974).

140. Martens W. & Frost R. L., An infrared spectroscopic study of the basic copper phosphate minerals: Cornetite, libethenite, and pseudomalachite. *Am. Mineral.* **88**, 37–46 (2003).
141. Données standard de diffraction des rayons X sur poudre, Natl. Bur. Stand. (U.S.). Monogr.. **25, 17, 30**, (1980).
142. Biesinger M. C., Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf. Interface Anal.* **49**, 1325–1334 (2017).
143. Viter V. N. & Nagorny P. G., Synthesis and study of solid solutions between cobalt and nickel phosphates with varied degree of anion protonation. *Russ. J. Appl. Chem.* **82**, 935–939 (2009).
144. Données standard de diffraction des rayons X sur poudre, Natl. Bur. Stand. (U.S.). Monogr.. **25, 19, 40**, (1982).
145. Biesinger M. C. Payne B. P. Grosvenor A. P. Lau L. W. Gerson A. R. & Smart R. S. C., Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717–2730 (2011).
146. Lizoul B. Kzaiber F. Chema A. Benharef E. El Hajri J. & Zahidi E., Use of calcium phosphates to remove nickel, copper and cobalt ions from aqueous solutions. *Int. J. ChemTech Res.* **12**, 93–102 (2019).
147. Jiao W. Cheng Y. Zhang J and Che R., Self-assembled 3D hierarchical copper hydroxyphosphate modified by the oxidation of copper foil as recyclable wide wavelength photocatalyst. *Langmuir* **33(47)**, 13649–13656 (2017).
148. Schmitt M. Weiss P. Bourges X. Amador Del Valle G. & Daculsi G., Crystallization at the polymer/calcium-phosphate interface in a sterilized injectable bone substitute IBS. *Biomaterials* **23**, 2789–2794 (2002).
149. Schmitt M., Thèse, Microscopic description of magnetic model compounds from one dimensional magnetic insulators to three dimensional itinerant metals, Institut Max Planck, Allmand. 207 (2012).
150. Belik A. A. Koo H. J. Whangbo M. H. Tsujii N. Naumov P. & Takayama-Muromachi E., Magnetic properties of synthetic libethenite $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)\text{OH}$: A new spin-gap system. *Inorg. Chem.* **46**, 8684–8689 (2007).
151. Recillas S. Rodríguez-Lugo V. Montero M. L. Viquez-Cano S. Hernandez L. & Castano V. M., Studies on the precipitation behavior of calcium phosphate solutions. *J. Ceram. Process. Res.* **13**, 5–10 (2012).
152. Guerra-López J. González R. Gómez A. Pomés R. Punte G. & Della Védova C. O., Effects of nickel on calcium phosphate formation. *J. Solid State Chem.* **151**, 163–169 (2000).
153. Chen S. B. Ma Y. B. Chen L. & Xian, K., Adsorption of aqueous Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ions by nano-hydroxyapatite: Single-and multi-metal competitive adsorption study. *Geochem. J.* **44**, 233–239 (2010).
154. Moayyeri N. Saeb K. & Biazar E., Removal of heavy metals (lead, cadmium, zinc, nickel and iron) from water by bio-ceramic absorbers of hydroxy-apatite microparticles. *Int. J. Mar. Sci. Eng.* **3**, 13–16 (2013).
155. Skwarek E., Adsorption of Zn on synthetic hydroxyapatite from aqueous solution. *Sep. Sci. Technol.* **49**, 1654–1662 (2014).
156. Sangeetha K. Vasugi G. & Girija E. K., Removal of lead ions from aqueous solution by novel hydroxyapatite/alginate/gelatin composites. *Int. J. ChemTech Res.* **8**, 117–125 (2015).
157. Oliva J. De Pablo J. Cortina J. L. Cama J. & Ayora C., Removal of cadmium, copper, nickel, cobalt and mercury from water by Apatite IITM: Column experiments. *J. Hazard. Mater.* **194**, 312–323 (2011).

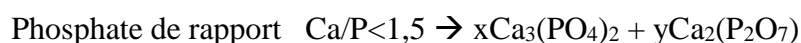
158. Li H. Yu H. Zhai J. Sun L. Yang H. & Xie S., Self-assembled 3D cobalt phosphate octahydrate architecture for supercapacitor electrodes. *Mater. Lett.* **152**, 25–28 (2015).
159. Guerra-Lpez J. Poms R. Della Vdova C. O. & Via R., Influence of nickel on hydroxyapatite crystallization. *J. Raman Spectrosc.* **32**, 255–261 (2001).
160. Lizoul B. Kzaiber F. Chema A. Benharaf E. & Zahidi E., Use of dicalcium phosphate dihydrate to remove nickel ions from aqueous solutions. *Moroccan J. Chem.* **8**, 367–377 (2020).
161. Somrani S. Banu M. Jemal M & Rey C., Physico-chemical and thermochemical studies of the hydrolytic conversion of amorphous tricalcium phosphate into apatite. *J. Solid State Chem.* **178**, 1337–1348 (2005).
162. Chai F. Raoul G. Wiss A. Ferri J. & Hildebrand H. F., Biomaterials as bone substitute: Classification and contribution. *Rev. Stomatol. Chir. Maxillofac.* **112**, 212–221 (2011)
163. El Hamidi A. Halim M. Arsalane S. Kacimi M. & Ziyad M., Synthesis and characterization of new copper(II) substituted dicalcium phosphate dihydrate (CaHPO₄·2H₂O). *Asian J. Chem.* **24**, 2698–2702 (2012)
164. Curry N.A. Jones D. W., Données standard de diffraction des rayons X sur poudre. *J. Chem. Soc. A* **3725**, (1971).
165. Coad J. P. & Rivière J. C., Auger spectroscopy of carbon on nickel. *Surf. Sci.* **25**, 609–624 (1971).
166. Buchwald V. N. J., Données standard de diffraction des rayons X sur poudre. *Miner. Monatsh* **76**, (1990)..
167. Kullyakool S. Danvirutai C. & Siriwong K., Synthesis and characterization of cobalt and nickel orthophosphate octahydrates. *12th Grad. Res. Conf.* 301–306 (2011).
168. Kullyakool S. Danvirutai C. Siriwong K. & Noisong P., Determination of kinetic triplet of the synthesized Ni₃(PO₄)₂·8H₂O by non-isothermal and isothermal kinetic methods. *J. Therm. Anal. Calorim.* **115**, 1497–1507 (2013).
169. Al-Omair M. A. Touny A. H. Al-Odail F. A. & Saleh M. M., Electrocatalytic oxidation of glucose at nickel phosphate nano/micro particles modified electrode. *Electrocatalysis* **8**, 340–350 (2017).
170. Pierre P. D. S. St., The preparation of dicalcium phosphate dihydrate and calcium pyrophosphate. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2197–2198 (1955).
171. Calvo C. & R. F. Structure of nickel orthophosphate. *Can. J. Chem* **53**, 1516–1520 (1975).
172. Mirghni A. A. Madito M. J. Oyedotun K. O. Masikhwa T. M. & Ndiaye N. M., RSC Advances A high energy density asymmetric supercapacitor utilizing a nickel phosphate / graphene foam composite as the cathode and carbonized iron. *RSC Adv.* **8**, 11608–11621 (2018).
173. Sandra E. Rodriguez-Cruz Jockusch R. A. & E. R. W., Hydration energies of divalent metal ions, Ca²⁺(H₂O)_n, (n=5-7) and Ni²⁺(H₂O)_n, (n=6-8), obtained by blackbody infrared radiative dissociation. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 5842–5843 (1998).
174. Johnsson M. S. A. & Nancollas G. H., The role of Brushite and octacalcium phosphate in apatite formation. *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* **3**, 61–82 (1992).
175. Tenhuisen K. S. & Brown P. W., The kinetics of calcium deficient and stoichiometric hydroxyapatite formation from CaHPO₄·2H₂O and Ca₄(PO₄)₂O. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **7**, 309–316 (1996).
176. Oliveira C. Ferreira A. & Rocha F., Dicalcium phosphate dihydrate precipitation: Characterization and crystal growth. *Chem. Eng. Res. Des.* **85**, 1655–1661 (2007).

177. Lundager Madsen H. E., Influence of foreign metal ions on crystal growth and morphology of brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and its transformation to octacalcium phosphate and apatite. *J. Cryst. Growth* **310**, 2602–2612 (2008).
178. Shamrai V. F. Karpikhin A. E. Fedotov A. Y. Sirovinkin V. P. Barinov S. M. & Komlev V. S., Structural changes during the hydrolysis of dicalcium phosphate dihydrate to octacalcium phosphate and hydroxyapatite. *Inorg. Mater.* **51**, 355–361 (2015).

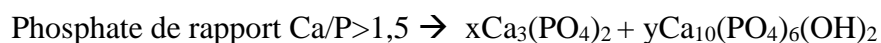
ANNEXE I

A.1 Identification du produit de décomposition du phosphate tricalcique

Le phosphate tricalcique amorphe et le phosphate tricalcique apatitique ayant fait l'objet de la présente étude ont été préparés au laboratoire selon la méthode de double décomposition. Les méthodes retenues pour la caractérisation de ces phosphates en plus des analyses chimiques, sont les analyses par diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de photoélectrons X. Pour s'assurer de la composition chimique de ces phosphates et particulièrement de la validité de la valeur 1,5 de son rapport atomique Ca/P, il s'agit d'effectuer la calcination à 900°C d'une petite quantité de produit fraîchement préparé. Si le rapport atomique de ce produit est inférieur à 1,5, sa décomposition devrait générer le pyrophosphate de calcium et le phosphate tricalcique variété β dans les proportions fixées par la valeur du rapport initial Ca/P. Une réaction qu'on pourrait schématiser par :



Si le rapport atomique de ce produit est supérieur à 1,5, sa décomposition devrait produire le phosphate tricalcique et l'hydroxyapatite dont les proportions fixées ainsi par la valeur du rapport Ca/P.



Lorsque le phosphate préparé au laboratoire est calciné à 900 °C pendant 10 heures puis analysé par diffraction des rayons X, son diffractogramme montre uniquement les raies relatives au phosphate tricalcique variété bêta ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) (Figure A.I.1).

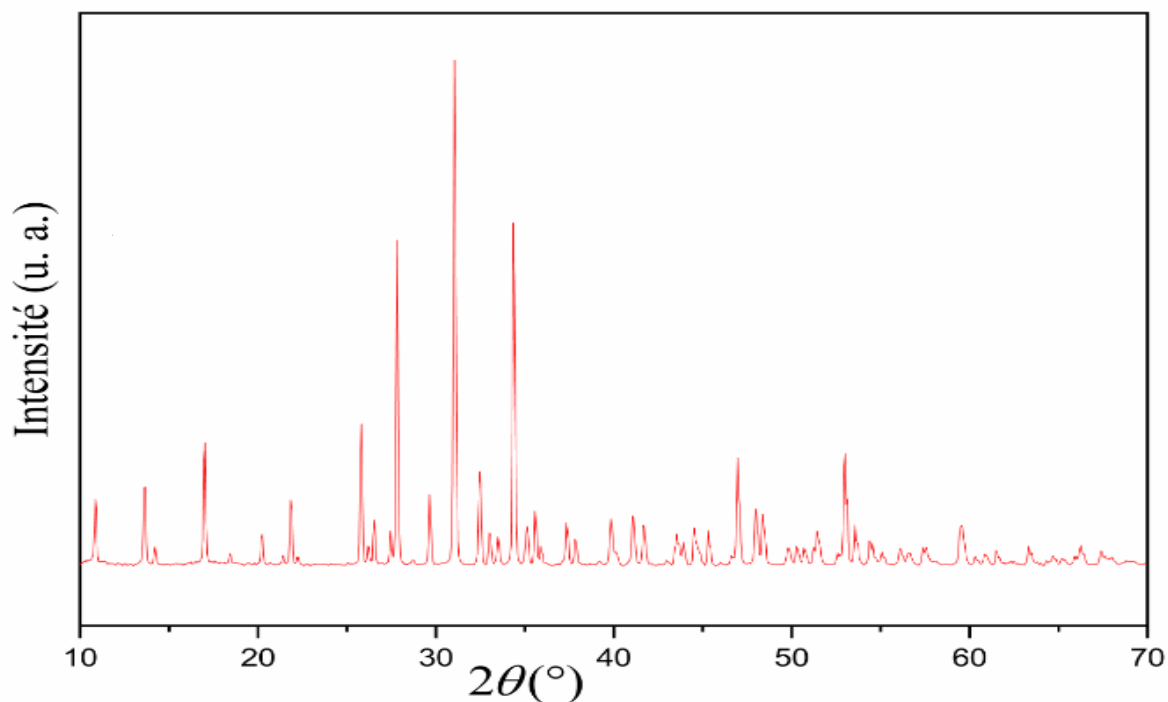


Figure A.I. 1 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate tricalcique apatitique calciné à 900°C pendant 10 heures.

Tableau A.I. 1 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate tricalcique apatitique calciné à 900°C

Position 2 Θ (°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]	Position 2 Θ (°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]
10,84	8,154	11	37,35	2,406	9
13,61	6,501	15	37,83	2,376	6
16,98	5,218	23	39,82	2,262	10
21,82	4,069	12	41,06	2,196	11
22,24	3,993	1	41,68	2,165	9
25,77	3,455	26	43,91	2,060	5
26,18	3,402	4	44,49	2,035	8
26,51	3,359	8	45,31	2,000	8
27,41	3,252	4	46,95	1,934	24
27,78	3,209	54	47,97	1,895	13
29,64	3,012	15	48,38	1,880	11
31,03	2,880	100	50,29	1,813	4
32,45	2,757	19	51,49	1,773	5
33,01	2,712	7	52,99	1,727	26
33,47	2,675	5	53,58	1,709	8
34,35	2,608	76	54,39	1,685	5

ANNEXE II

A.II Caractérisation du phosphate dicalcique dihydraté synthétisé au laboratoire

Pour vérifier la pureté du phosphate dicalcique dihydraté synthétisé au laboratoire, il a fait l'objet de diverses analyses notamment les dosages chimiques, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie de photoélectrons X. Ces analyses ont été complétées par l'apport d'autres techniques et par d'autres traitements complémentaires. Seront présentés dans cet annexe, les résultats de l'analyse par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie et les analyses thermiques.

A.II.1 Analyse du phosphate par EDX/MEB

Les analyses réalisées montrent qu'il s'agit d'un phosphate homogène dont les principaux constituants sont le calcium, le phosphore et l'oxygène (Figure (A.II.1)). Le pic associé au carbone représente la contribution du dépôt réalisé sur l'échantillon pour minimiser l'effet de charge d'espace.

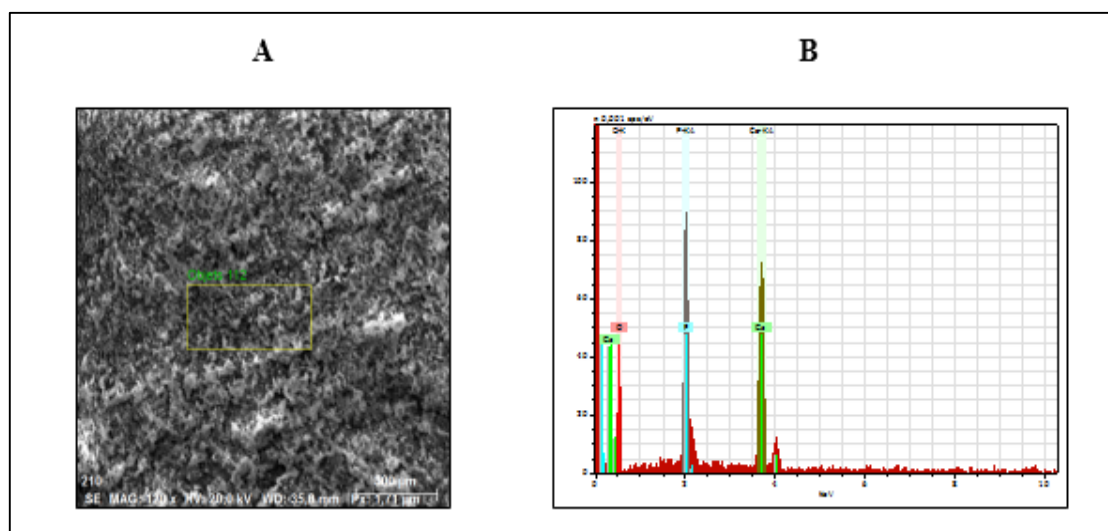


Figure A.II. 1 : Image MEB du phosphate préparé (A) et analyse élémentaire réalisée par EDX (B)

A.II.2 Analyse thermique du phosphate préparé.

Une des méthodes pouvant être exploitée dans la caractérisation du phosphate dicalcique dihydraté et son traitement thermique. En effet, il est bien établi que le chauffage de ce phosphate produit deux composés définis en fonction de la température de traitement. Le chauffage à 180°C, assure la déshydratation du phosphate et entraîne la formation du phosphate dicalcique dihydraté désigné aussi monétite. Par contre le chauffage au-delà de 500°C produit du pyrophosphate de calcium. Afin de vérifier la composition du phosphate, il a été chauffé à 180° puis analysé par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge. Son diagramme est identifié au phosphate dicalcique anhydre ou monétite (Figure A.II.2).

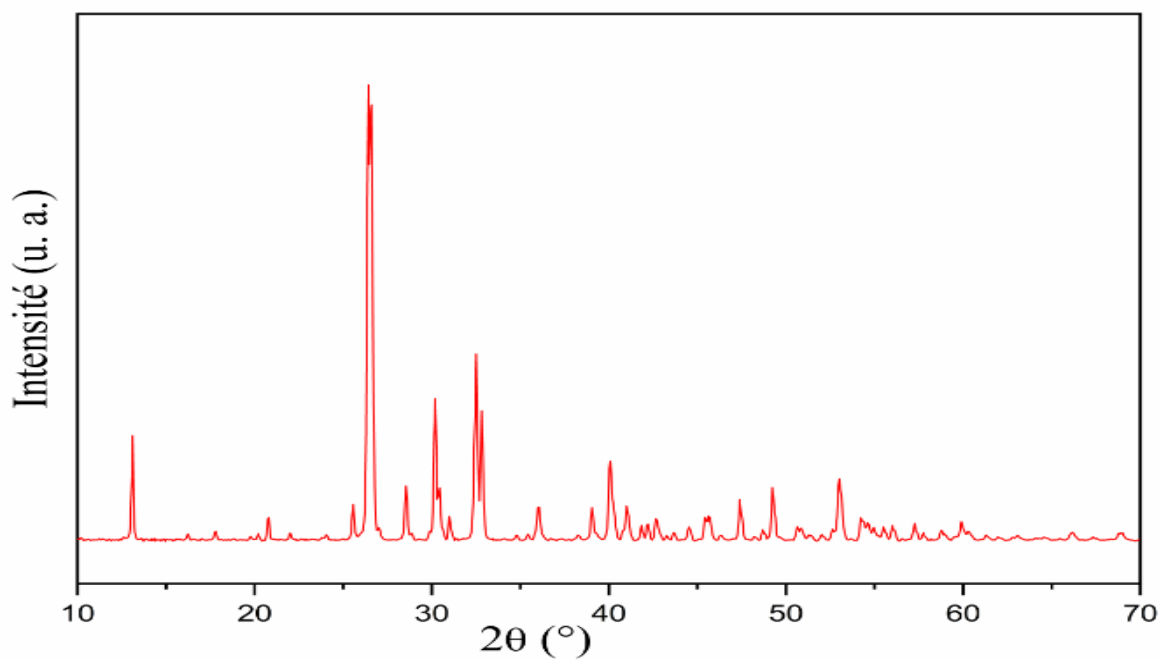


Figure A.II. 2 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate dicalcique dihydraté après chauffage à 180°C pendant 2 heures.

Tableau A.II. 1 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate dicalcique anhydre préparé (DCPA)

Position 2 θ (°)	d _{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]	Position 2 θ (°)	d _{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]
13,10	6,758	27	43,68	2,072	2
16,27	5,449	1	44,54	2,034	3
17,79	4,987	2	45,44	1,996	6
20,21	4,393	2	45,70	1,985	6
20,77	4,277	6	46,33	1,960	1
22,01	4,038	2	47,43	1,917	8
24,05	3,701	1	48,72	1,869	2
25,55	3,486	10	49,28	1,849	12
26,47	3,368	100	50,63	1,803	4
28,55	3,127	15	51,36	1,779	1
30,18	2,962	38	52,03	1,758	2
31,01	2,884	7	53,03	1,727	16
32,48	2,756	47	54,27	1,690	6
32,85	2,726	28	55,55	1,654	3
34,79	2,579	1	56,05	1,641	3
35,43	2,534	2	57,27	1,609	5
36,03	2,493	9	57,77	1,596	2
38,29	2,351	1	58,78	1,571	3
39,04	2,307	8	59,92	1,544	5
40,07	2,250	21	60,35	1,534	2
41,04	2,199	8	61,32	1,512	1
41,84	2,159	4	63,07	1,474	1
42,22	2,141	5	66,13	1,413	2
42,68	2,118	6	68,87	1,363	2

Son spectre infrarouge montre toutes les bandes caractéristiques du phosphate dicalcique anhydre (Figure A.II.3) et révèle la disparition des bandes associées aux molécules de H₂O qui faisait partie de la structure du phosphate dicalcique dihydraté.

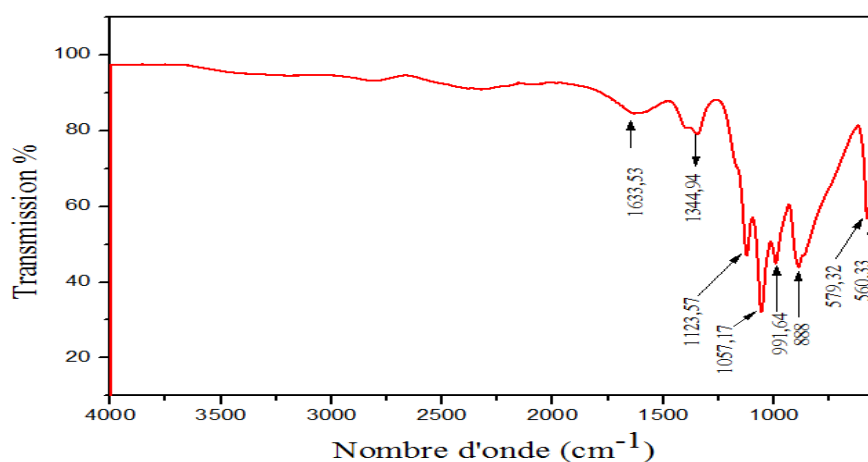


Figure A.II. 3 : Spectre infrarouge du phosphate dicalcique anhydre.

ANNEXE III

A.III. Caractérisation du phosphate résiduel récupéré après traitement de la solution de nickel par le phosphate dicalcique dihydraté, pendant 8740 minutes.

Les analyses par différentes méthodes d'analyse du phosphate résiduel isolé après traitement de la solution de nickel par le phosphate dicalcique dihydraté pendant 8740 minutes montrent qu'il s'agit bien du phosphate de nickel $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Pour s'assurer de la nature de ce phosphate, il a été soumis à l'analyse thermique. Les courbes d'analyse thermogravimétriques et d'analyse thermique différentielle représentées sur la figure (A.III.1) montrent une seule perte de poids identifiée au départ des molécules d'eau, de cristallisation qui se produit entre 180°C et 220°C et qui s'accompagne d'un pic endothermique centré vers 200°C . Un phénomène exothermique intervenant vers 765°C est associé au changement de structure du phosphate déshydraté.

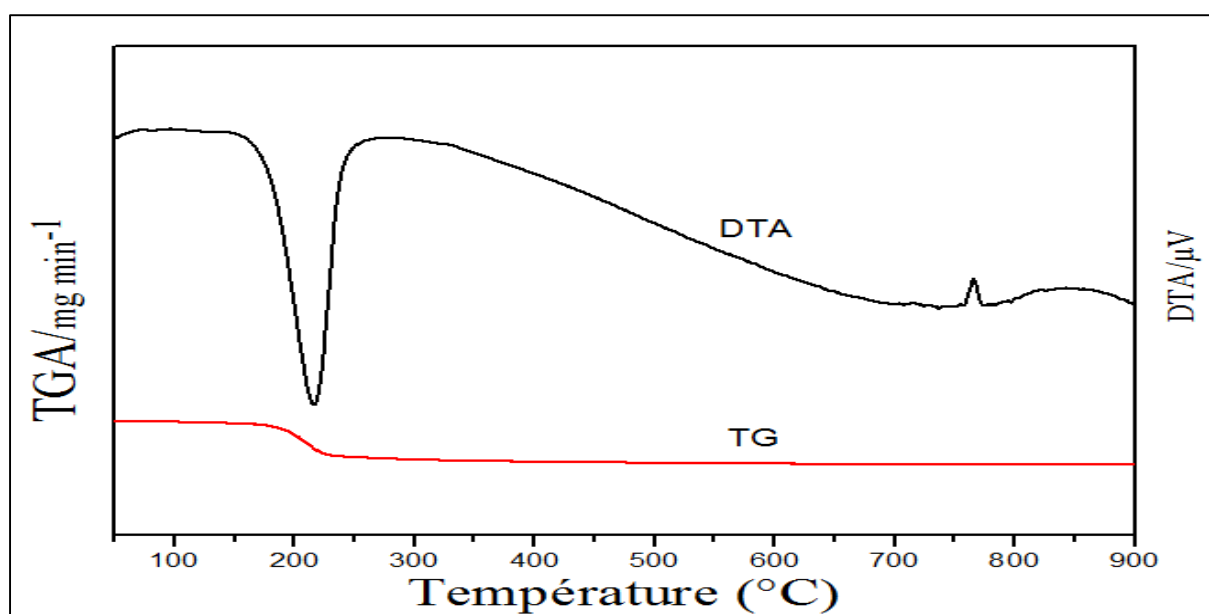


Figure A.III. 1 : Courbes ATG et ATD du phosphate de nickel produit après traitement de la solution de nickel par le phosphate dicalcique dihydraté pendant 8740 minutes.

Dans l'objectif de s'assurer encore une fois que le phosphate de nickel produit après traitement de la solution de nickel pendant 8740 minutes est constitué d'une phase unique, il a été calciné à 900°C puis analysé par diffraction des rayons X. Son diagramme diffraction des rayons reproduit dans la figure (A.III.2) s'identifie au phosphate anhydre $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$.

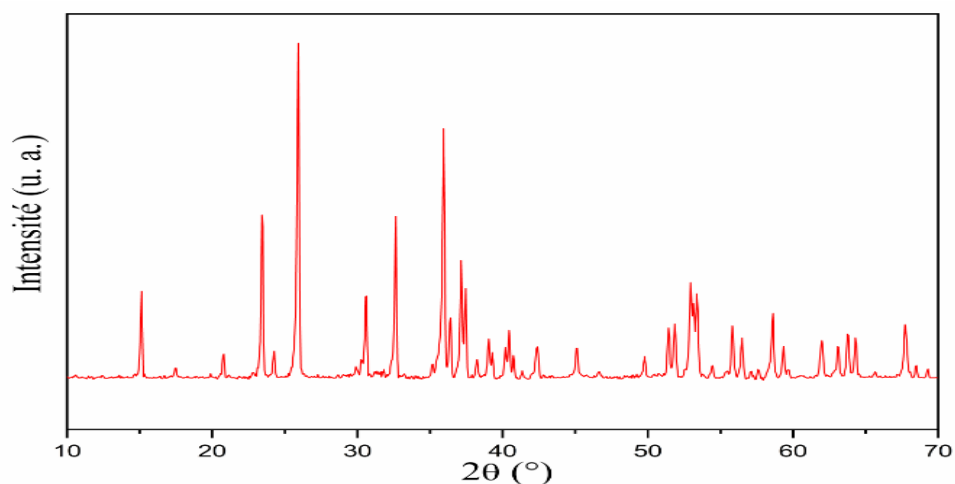


Figure A.III. 2 : Diagramme de diffraction des rayons X du phosphate produit après traitement de la solution de nickel pendant 8740 min puis calciné à 900°C pendant 10 heures.

Tableau A.III. 1 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du phosphate produit après traitement de la solution de nickel pendant 8740 min puis calciné à 900°C pendant 10 heures

Position 2 Θ (°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]	Position 2 Θ (°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]
5,48	16,119	4	45,10	2,009	9
15,09	5,866	20	49,77	1,831	6
17,45	5,077	3	51,41	1,776	14
20,78	4,272	8	51,87	1,761	16
23,44	3,793	51	52,91	1,729	25
24,26	3,666	9	53,41	1,714	23
25,92	3,435	100	54,45	1,684	4
30,58	2,921	25	55,82	1,646	16
32,63	2,742	48	56,50	1,627	11
35,13	2,552	4	57,14	1,611	2
35,93	2,498	74	57,60	1,599	3
36,39	2,467	19	58,59	1,574	18
37,13	2,420	34	59,33	1,556	10
37,46	2,399	26	61,98	1,496	11
38,21	2,353	5	63,10	1,472	10
39,02	2,307	11	63,77	1,458	14
40,16	2,243	8	64,30	1,448	12
40,45	2,228	15	67,74	1,382	15
42,39	2,131	9	68,48	1,369	4

ANNEXE IV

A.IV Mise en évidence de la transformation progressive du phosphate dicalcique en phosphate de nickel lors du traitement de la solution de nickel

Des méthodes préconisées pour mettre en évidence la transformation progressive du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate de nickel lors du traitement d'une solution de Ni^{2+} par le phosphate dicalcique, les analyses thermogravimétriques. En effet, une telle transformation correspond à la conversion des groupements HPO_4^{2-} en groupements PO_4^{3-} . Pour mettre une telle conversion dans les solides, il suffit de suivre l'évolution de la perte de poids relative à la réaction de pyrolyse des groupements HPO_4^{2-} conformément à la réaction :



Cette réaction se produit entre 400°C et 500°C et s'accompagne de la perte de 9 grammes d'eau par mole de groupements HPO_4^{2-} . Une diminution de l'amplitude de la perte de poids dans cet intervalle de température traduit donc la transformation de ces groupements. Comme le montre la figure (A.IV.1), les solides résiduels produits après traitement de la solution de nickel pendant des durées de 1200 minutes et 6000 minutes, manifestent des pertes de poids dont l'amplitude décroît à mesure que la durée de traitement augmente. Le solide résiduel produit après 8740 minutes de traitement ne manifeste aucune perte de poids dans l'intervalle de température considéré, témoignant donc de la conversion totale des groupements HPO_4^{2-} . Les mêmes observations peuvent être réalisées à partir des courbes d'analyse thermique différentielle (Figure A.IV.2). Le solide produit après 1200 minutes de traitement manifeste un effet endothermique centré vers 180°C et qui est attribué à la déshydratation de la solution solide limite $\text{Ca}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ de structure isomorphe au phosphate dicalcique dihydraté. La prolongation de la durée de traitement, produit des solides qui manifestent un effet endothermique plus accentué mais déplacé vers les températures élevées (220°C). Cet effet est associé à la déshydrations des phosphates de nickel, qui engendre le

départ de 8 moles de H_2O par mole de phosphate et se trouve de ce fait plus important. A mesure que la durée augmente, les intensités des effets associés à la pyrolyse des groupements HPO_4^{2-} diminuent et on assiste à l'apparition du phénomène exothermique dû au changement de variété allotropique du phosphate de nickel anhydre.

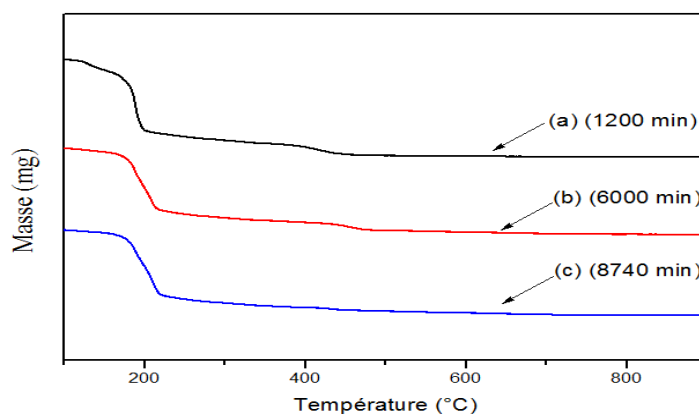


Figure A.IV. 1 : Courbes d'analyse thermogravimétrique des solides résiduels produits lors du traitement de la solution nickel par le phosphate dicalcique après des durées de 1200 minutes (a), 6000 minutes (b) et 8740 minutes (c).

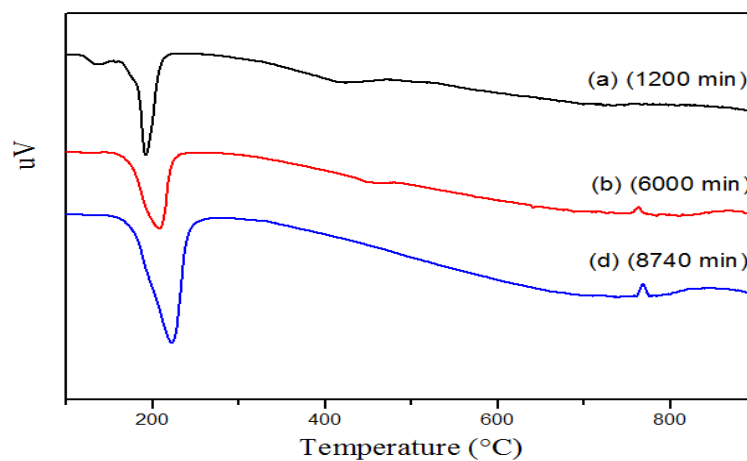


Figure A.IV. 2 : Courbes d'analyse thermique différentielle des solides résiduels produits lors du traitement de la solution nickel par le phosphate dicalcique après des durées de 1200 minutes (a), 6000 minutes (b) et 8740 minutes (c).

ANNEXE V

A.V Mise en évidence de la présence des phases constituant les solides résiduels produits à partir du phosphate dicalcique dihydraté exposé à la solution de nickel pendant des durées supérieures à 1200 minutes.

Les analyses directes des solides résiduels produits après traitement de la solution de nickel pendant plus de 1200 minutes, par diffraction des rayons X et par infrarouge montrent que les solides renferment la solution solide limite isomorphe au phosphate dicalcique $\text{Ca}_{0,75}\text{Ni}_{0,25}\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le phosphate de nickel de structure $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Dans l'objectif de mettre en évidence ces deux constituants, les solides concernés ont été calcinés à 900°C puis analysés par diffraction des rayons X. Selon cette méthode, le traitement thermique à une telle température devrait produire un pyrophosphate mixte et un phosphate de structure $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$. Comme le révèlent les diagrammes de diffraction des rayons X reproduits sur la figure (A.V.1), les solides concernés se décomposent après calcination à 900°C et produisent un mélange composé de pyrophosphate mixte et phosphate de nickel. Ce dernier composé disparaît complètement dans le phosphate issu du solide résiduel récupéré après traitement à 8740 minutes.

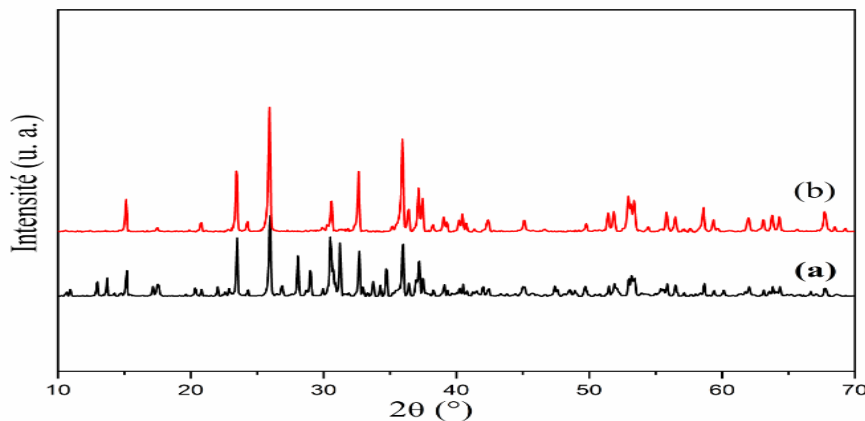


Figure A.V. 1 : Diagrammes de diffraction des rayons X des solides récupérés après traitement de la solution de nickel pendant 6000 minutes (a) et 8740 minutes (b) puis calcinés à 900°C pendant 10 heures.

Tableau A.V. 1 : Les positions, les distances réticulaires et les intensités observées dans le diagramme de diffraction des rayons X du solide résiduel obtenu de la solution de nickel pendant 6000 minutes et calciné 900°C pendant 10 heures

Position 2Θ(°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]	Position 2Θ(°)	d_{hkl} [Å]	Intensité [u. a.]
10,96	8,068	8	35,97	2,495	70
12,94	6,835	17	36,41	2,465	17
13,67	6,471	15	36,91	2,433	15
15,14	5,848	27	37,18	2,416	46
17,12	5,174	12	37,52	2,395	21
17,52	5,057	15	38,27	2,350	8
20,33	4,364	10	39,05	2,305	12
20,80	4,267	9	40,31	2,235	7
22,01	4,035	11	42,00	2,150	12
22,55	3,939	5	42,41	2,130	8
22,91	3,879	7	45,07	2,010	11
23,47	3,787	73	47,40	1,917	13
24,28	3,663	8	48,53	1,875	8
25,95	3,431	100	49,70	1,833	13
26,88	3,315	14	51,44	1,775	9
28,07	3,177	52	51,91	1,760	16
29,01	3,076	34	52,96	1,728	21
29,93	2,983	8	53,42	1,714	23
30,53	2,926	75	55,89	1,644	15
31,24	2,861	67	56,53	1,627	13
32,66	2,739	51	58,67	1,572	17
33,00	2,712	10	60,10	1,538	7
33,74	2,655	18	62,04	1,495	12
34,25	2,616	12	63,13	1,472	8
34,72	2,582	37	64,36	1,446	12
			67,77	1,382	10