



HAL
open science

Organo-apatites et nanocomposites zircon-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux

Karima Achelhi

► **To cite this version:**

Karima Achelhi. Organo-apatites et nanocomposites zircon-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PA066061 . tel-00827451

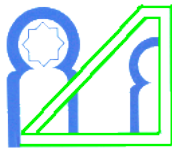
HAL Id: tel-00827451

<https://theses.hal.science/tel-00827451>

Submitted on 29 May 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ MOHAMMED V – AGDAL
FACULTÉ DES SCIENCES
RABAT-MAROC



UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
UNIV PARIS 06
PARIS-FRANCE

N° d'ordre :

Thèse de Doctorat

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

et

Docteur de l'Université Mohammed V-Agdal

présentée et soutenue publiquement

par

Karima ACHELHI

Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite pour le piégeage des métaux

Discipline : Chimie des Matériaux - Matériaux et Environnement

Ecoles doctorales: Physique et Chimie des Matériaux (France) -Valorisation des Ressources Naturelles et Protection de l'Environnement (Maroc)

à Rabat, le 31 Mai 2012

Devant le jury :

Ahmed SAOIABI,	Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Président
Philippe BARBOUX,	Professeur à l'école Nationale Supérieure de Chimie de Paris, France	Rapporteur
Hassan HANNACHE,	Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'sik, Casablanca, Maroc	Rapporteur
Jean-Marie NEDELEC,	Professeur à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, France	Rapporteur
Thibaud CORADIN,	Directeur de recherche CNRS, Paris, France	Co-encadrant
Abdelaziz LAGHZIZIL,	Professeur à la Faculté des Sciences, Rabat, Maroc	Co-encadrant

Ce mémoire est le résultat d'un travail de thèse effectué suite à un Accord de coopération pour la mise en œuvre d'une cotutelle de thèse signée en 2008

Entre

L'Université Mohammed V Agdal Rabat (Maroc)

Et

L'Université Pierre et Marie Curie Paris VI (France).

Ce mémoire de thèse est par conséquent déposé conjointement aux dites universités en conformité avec la réglementation en vigueur en France et au Maroc

Résumé : Le rejet de métaux lourds dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour les écosystèmes et la santé humaine. Parmi les solutions proposées, les techniques d'adsorption semblent particulièrement prometteuses. Ce travail de thèse visait à préparer de nouveaux matériaux à base d'hydroxyapatite afin d'améliorer les propriétés d'immobilisation de métaux lourds (Cr, Pb, Zn). Deux approches ont été explorées. La première repose sur la formation d'hydroxyapatite modifiée par les acides carboxyliques qui présentent une affinité pour le calcium de la phase minérale et pour les ions métalliques. Cette approche permet d'obtenir des matériaux hydrides organo-minéraux poreux. Sur la base des caractérisations effectuées, en particulier par DRX, RMN à l'état solide, porosimétrie d'azote et microscopie électronique, l'effet de l'incorporation des acides carboxyliques dans la structure et la chimie de surface des matériaux obtenus a été discuté. Cette discussion constitue la base de l'étude des propriétés d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} . La deuxième approche repose sur l'élaboration de nanocomposites associant l'hydroxyapatite et la zirconie. Ce travail décrit une nouvelle voie de synthèse sol-gel de ces matériaux, conduisant à l'association des deux phases permet au matériau composite de présenter une bonne affinité pour le Cr(III) et le Cr(VI).

Organo-apatites and zirconia-hydroxyapatite nanocomposites for metal immobilization.

Summary: The presence of heavy metals in the environment is a major issue for ecosystems and human health. Among possible remediation strategies, adsorption techniques appear as most promising. This PhD work was devoted to the preparation of novel materials based on hydroxyapatite in order to obtain improved metal immobilization properties. Two approaches have been explored. The first one relies on the formation of hydroxyapatite in the presence of carboxylic acids that exhibit affinity for both the calcium of the mineral phase and the metal ions to be trapped. This approach allows the preparation of porous organo-apatites. Based on extensive characterization, including XRD, solid state NMR, N_2 -sorption and electronic microscopy, we discuss the influence of carboxylic acids on the structure and surface chemistry of the materials. This discussion provides basis for the understanding of the sorption behavior of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions on these materials. The second approach relies on the preparation of nanocomposites associating hydroxyapatite with zirconia. We describe a new sol-gel based synthetic route leading to homogeneous micro- and mesoporous materials. The association of the two phases allows the combination of affinity for both Cr(III) and Cr(VI) species within a single material.

Mots-clés: Hydroxyapatite; adsorption; métaux lourds; chimie sol-gel; nanocomposites

Keywords: Hydroxyapatite; adsorption; heavy metals; sol-gel chemistry; nanocomposites

Laboratoires de thèse : Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France/Laboratoire de Chimie Physique Générale, Département de Chimie, Faculté des Sciences, BP.1014 Rabat, Maroc.

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse en cotutelle ont été réalisés simultanément dans le Laboratoire de Chimie Physique Générale à la Faculté des Sciences de l'Université Mohammed V- Agdal à Rabat et le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris Université de Paris VI. La direction de cette thèse a été assurée conjointement par le Dr. Thibaud Coradin, Directeur de Recherche au CNRS et responsable de l'équipe « Matériaux et biologie », et le Dr. Abdelaziz Laghzizil, professeur à la Faculté des Sciences de Rabat et responsable de l'équipe « Matériaux et environnement ». Je les remercie pour m'avoir confié ce sujet de thèse et m'avoir encadré durant ces années avec beaucoup de patience et de professionnalisme. Je tiens encore à témoigner à mes encadrants de thèse toute ma gratitude pour avoir suivi mes travaux et d'être omniprésents pour les diriger ; j'exprime aussi toute ma reconnaissance pour leur disponibilité et leur générosité. Sans leurs encouragements et aides je ne serai jamais arrivée à ce stade de ma formation.

Je tiens tout d'abord à remercier les directeurs des laboratoires de thèse le Pr. Ahmed Saoiabi, directeur du Laboratoire de Chimie Physique Générale de Rabat (LCPG) et le Pr. Clément Sanchez, directeur du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP), pour m'avoir accueilli au sein de leurs laboratoires et pour m'avoir ainsi permis de réaliser cette thèse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent au président du jury, Monsieur le Professeur Ahmed Saoiabi de la Faculté des Sciences, Rabat – Maroc, de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse et pour ses précieux conseils et ses discussions scientifiques intéressantes dans le suivi et la réalisation de mes travaux de recherche.

Je suis sensible à l'honneur que me fait Monsieur Hassan Hannach, Professeur à la Faculté des Sciences Ben M'sik-Casablanca- Maroc, en acceptant d'être rapporteur pour l'Université Mohamed V-Agdal et de faire partie du jury de cette thèse. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Jean-Marie Nedelec, Professeur à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (France) et membre de l'Institut Universitaire de France en tant que rapporteur de cette thèse pour l'Université Pierre et Marie Curie et pour sa présence parmi les membres du jury, afin de juger le contenu de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur Philippe BARBOUX, Professeur et responsable des relations industrielles à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (France), d'avoir

aimablement accepté de se déplacer pour juger ce travail malgré tous ses engagements et ses nombreuses occupations.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les personnes qui m'ont aidé durant cette thèse :

- i) A tous les membres du Laboratoire CPG et du département de Chimie - Rabat en particulier mes enseignants Hamad et Zrineh et El Yahyaoui et mes collègues du travail mon équipe Sanaa, Habiba, Aicha, Meryem, Sanae et Hajar, qui ont rendu mes séjours à Rabat si agréables, plein d'encouragements et d'espoirs et de compréhension.
- ii) A tous les membres du laboratoire CMCP (Paris) : S. Masse, C. Roux, G. Laurent, N. Abdoul-Aribi, M. Selmane et P. Le Griel, qui ont été toujours là pour m'aider au cours de ce travail. Je leur exprime ma profonde sympathie et je leur souhaite beaucoup de bien.

Je tiens à remercier les membres de l'UATRS-CNRST, en particulier Messieurs B. Jaber, K. Anouar, M. Benissa et M^{lle} H. Oaoudari, pour leur aide technique à la caractérisation et à l'analyse chimique de nombreux produits présentés dans ce travail.

Enfin, une grande part de mes remerciements va tout particulièrement à mes parents, mon frère Hicham, ma belle sœur Narjisse et à ma petite nièce Yasmine, qui ont joué évidemment un très grand rôle dans cette thèse en me donnant un environnement idéal dans mon enfance et en m'enseignant les valeurs d'humanité et d'honnêteté avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique. Leur soutien moral et matériel m'a été indispensable tout au long de ces années. J'espère que ce travail leur témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leurs égards.

Enfin, merci à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction générale	17
Chapitre I : Synthèse bibliographique	21
I. Généralité sur les polluants métalliques	23
II. Les métaux dans l'environnement	24
II.1. Les sources métalliques de la pollution des eaux de surface	24
II.2. Toxicité des métaux lourds	25
II.3. Comportement du métal dans les solutions aqueuses	26
II.3.1. Cas des cations divalents Pb^{2+} et Zn^{2+}	26
II.3.2. Cas du chrome	28
II.4. Aspects physico-chimiques des interactions métal-solide	31
II.4.1. Précipitation	31
II.4.2. Complexation	32
II.4.3. Adsorption	32
II.5. Méthodes de traitement	37
II.5.1. Réduction du chrome (VI) par réaction d'oxydoréduction	37
II.5.2. Précipitation du chrome	37
II.5.3. Adsorption	38
III. Les apatites et leurs applications environnementales	40
III.1. Généralités sur la structure de l'apatite	40
III.2. Substitution dans les apatites	42
III.3. Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite	43
III.3.1. Solubilité de l'hydroxyapatite	43
III.3.2. Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite.....	43
III.3.3. Propriétés d'adsorption des apatites.....	45
III.4. Méthodes de synthèse des phosphates apatitiques.....	46
III.4.1. Réactions en phase solide.....	46
III.4.2. Réactions en phase aqueuse.....	46
III.4.3. Réactions sol – gel.....	47
III.5. Modification et fonctionnalisation de la surface de l'apatite	48
III.6. Association de l'hydroxyapatite avec des oxydes métalliques.....	48
IV. Conclusion et présentation du travail de thèse	49

Chapitre II : Modification de la surface des apatites phosphocalciques par les acides carboxyliques.....	57
Introduction	59
I. Généralités sur les carboxylates et leurs réactivités	59
II. Préparation des hydroxyapatites organiquement modifiées par les carboxylates..	60
II.1. Cas de l'apatite de référence HAp.....	60
II.2. Cas des apatites modifiées par les carboxylates	61
III. Caractérisation des matériaux préparés	62
III.1. Examen par diffraction des rayons X.....	62
III.2. Examen par spectroscopie infrarouge (IR-TF).....	63
III.3. Etude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide.	65
III.4. Analyses thermiques.....	72
III.5. Analyses chimiques.....	75
III.6 Caractérisation morphologique par microscopie électronique	76
III.7. Etude par porosimétrie.....	77
IV. Discussion intermédiaire	80
V. Etude de l'adsorption de Pb²⁺ et Zn²⁺.....	84
V.1. Mode opératoire et modèles.....	85
V.2. Cinétiques d'adsorption.....	86
V.3. Isothermes d'adsorption.....	88
V.4 Variation du pH au cours de la réaction d'adsorption.....	90
VI. Conclusion.....	93
Chapitre III : Elaboration de nanocomposites ZrO₂-hydroxyapatite et étude de leurs propriétés de sorption d'ions métalliques.....	99
I. Introduction	101
II. Partie expérimentale	102
II.1. Synthèse des nanocomposites purs ZrO ₂ et HAp	102
II.2. Préparation des nanocomposites ZrO ₂ -HAp.....	102
III. Caractérisation des matériaux	105
III.1. Examen par diffraction des rayons X	105
III.2. Examen par spectroscopie RMN- MAS du ³¹ P et ¹³ C à l'état solide.....	107

III.3. Etude par microscopie électronique	111
III.4. Etude de la porosité	113
IV. Etude de la sorption du plomb et du chrome	115
IV.1 Protocole expérimental du processus de sorption	115
IV.2. Etude cinétique	116
IV.3. Etudes de sorption.....	117
IV.4. Recyclage des nanocomposites	121
V. Conclusion.....	123
CONCLUSION GENERALE	128

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité.

Tableau I.2 : Liste non exhaustive des différentes substitutions dans l'apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [65]

Tableau II-1 : Valeurs de pertes de masse, calculées à partir des courbes d'ATG, des apatites modifiées par les acides carboxyliques.

Tableau II-2 : Analyses chimiques des apatites modifiées par les carboxyliques : %Ca, %P, rapport molaire calcium / phosphore (Ca/P) et le carbone organique total (% C),

Tableau II. 3 : Caractéristiques poreuses des apatites modifiées : surface spécifique S_{BET} , volume poreux V_p , distribution de la taille des pores D_p et constante C_{BET} .

Tableau II-4. Paramètres obtenus par la simulation des données de sorption en utilisant un modèle de 1^{er} ordre (Pb^{2+}) et deuxième ordre (Zn^{2+})

Tableau II-5. Paramètres issus de la simulation des isothermes d'adsorption de Pb^{2+} sur les matériaux apatitiques par le modèle de Freundlich.

Tableau II-6. Paramètres issus de la simulation des isothermes d'adsorption de Zn^{2+} sur les matériaux apatitiques par le modèle de Freundlich.

Tableau III-1. Teneur en apatite (HAp) dans les composites préparés ZrO_2 -HAp (ZHn)

Table III-2. Surface spécifique (S_{BET}), volume poreux (V_p) et taille moyenne de pore (D_p) calculés par les différents modèles.

Liste des figures

Figure I-1 : Courbes de distribution des espèces Pb^{2+} hydroxylées et carbonatées en fonction du pH d'après les travaux de S. Montinaro et col. [21]

Figure I.2 : Diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH.

Figure I.3 : Phénomènes d'échange produisant au niveau de la zone intermédiaire solide – solution.

Figure I.4. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

Figure I.5. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain : 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- diffusion de surface

Figure I-6 : Variation du pH de précipitation du Cr(III) en fonction de la concentration.

Figure I-7 : Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$

Figure I-8 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de Wu et col. [78].

Figure II-1 : Structures chimiques des acides (a) oxalique, (b) succinique, (c) adipique et (d) citrique.

Figure II-2 : Diagrammes de diffraction des RX des précipités organiquement modifiés par les carboxylates et étuvés à 100 °C pendant une nuit.

Figure II-3 : Diagrammes de diffraction des RX des poudres d'apatites modifiées et calcinées à 900°C comparées à celui de la référence HAp.

Figure II-4 : Spectres infrarouges des apatites modifiées par les carboxylates comparés à celui de la référence HAp.

Figure II.5 : Spectre 1H MAS pour les apatites modifiées (* indiquent les bandes de rotation).

Figure II.6 : Spectre $\{^1H\}$ - ^{31}P CP MAS (temps de contact = 2 ms) pour les apatites modifiées (* indiquent les bandes de rotation).

Figure II-7 : Spectres HPDEC-MAS du ^{31}P des différents échantillons d'apatites modifiées

Figure II-8 : Spectres CP MAS $\{^1H\}$ - ^{31}P (temps de contact = 2 ms) pour les apatites modifiées. La déconvolution du signal CP en deux composantes est également montré pour le c-HAp.

Figure II-9: Courbes de montée de polarisation $\{^1H\}$ - ^{31}P pour c-HAp

Figure II-10: Spectre $\{^1H\}$ - ^{31}P CP MAS de c-HAp avec un temps de contact de 10 ms à a) 7.0 T and b) 11.7 T.

Figure II-11 : Spectre 2D $\{^1H\}$ - ^{31}P HETCOR CP c-HAp (temps de contact = 10 ms). Les lignes en pointillées ont été ajoutées pour guider le lecteur.

Figure III.12 : Influence du temps du contact sur l'adsorption des ions (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (VI) et (b) Cr(III) sur le nanocomposite ZH1 comparé aux matrices pures HAp et ZrO_2 ($\text{pH}(\text{Cr}^{6+})=3$ et $\text{pH}(\text{Cr}^{3+})=4$, $\text{Conc. init.} = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{dose} = 2 \text{ g.L}^{-1}$ $T=25^\circ\text{C}$).

Figure II-13. Courbes d'ATG des apatites modifiées par les acides carboxyliques.

Figure II-14 : Proposition du mécanisme de complexation des ions Ca^{2+} par des acides carboxyliques

Figure II-15 : Images MEB représentatives des apatites modifiées (barre d'échelle = 5 μm).

Figure II-16 : Images MET (a) de HAp, (b) o-HAp (c) s-HAp, (d) a-HAp et (e) c-HAp (barre échelle = 100 nm). (f) c-HAp à plus fort grossissement (barre d'échelle = 20 nm).

Figure II-17 : Isothermes de sorption de N_2 à 77 K sur les hydroxyapatites modifiées.

Figure II-18 : Distributions volumiques de taille de pore des apatites modifiées par les acides carboxyliques.

Figure II-19. Cinétique d'adsorption de (a) Pb^{2+} et (b) Zn^{2+} . Les traits pleins représentent la simulation des données par une cinétique d'ordre 1.

Figure II-20. Isothermes d'adsorption de (a) Pb^{2+} et (b) Zn^{2+} . Les traits pleins représentent la simulation des données par l'équation de Freundlich.

Figure II-21. Evolution au cours du temps d'une suspension d'apatite et apatites modifiées dans l'eau acidifiée ($\text{pH} 5$). Les traits continus sont ajoutés pour une meilleure lecture des points expérimentaux

Figure II-22. Evolution au cours du temps d'une suspension de certaines apatites modifiées dans l'eau acidifiée ($\text{pH} 5$) en présence de Pb^{2+} (500 ppm) et Zn^{2+} (150 ppm). Les traits continus sont ajoutés pour une meilleure lecture des points expérimentaux

Figure III-1. Etude par DLS d'une suspension d'apatite (gauche, distribution de taille de particule après 30 min d'ultrasonication; droite: variation d'intensité du signal de diffusion) pour (a,b) une suspension à 0.5 mg.mL^{-1} dans le 1-propanol, (c,d) une suspension à $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ dans le 1-propanol et (e,f) une suspension à $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ dans la solution d'alcoxyde

Figure III-2. Vue d'ensemble de la voie de synthèse des nanocomposites d'oxyde de zirconium-hydroxyapatite (HAp)

Figure III-3. Diffractogrammes de DRX de ZrO_2 , HAp et nanocomposites ZHn, après une nuit de séchage à 120°C .

Figure III-4. Diffractogrammes de DRX des HAp, ZH1 et ZrO_2 après traitement thermique à 900°C . h, t et m correspondent respectivement aux pics de diffraction des RX de l'hydroxyapatite, de t- ZrO_2 et m- ZrO_2 , sur la base des fichiers JCPDS correspondants.

Figure III-5 : Spectres RMN $\{^1\text{H}\}-^{31}\text{P}$ HPDec MAS des différents échantillons apatite-zircone.

Figure III-6. Déconvolution du spectre $\{^1\text{H}\}-^{31}\text{P}$ CP MAS de ZH4 avec un temps de contact de 2 ms .

Figure III-7. (a) Spectres RMN CP $\{^1\text{H}\}-^{31}\text{P}$ MAS pour l'échantillon ZH4 au temps de contact t_{CP} variable et (b) évolution de l'intensité normalisée des différents signaux avec le temps de contact t_{CP} .

Figure III-8. Sélection d'images MEB de ZrO_2 , HAp et de nanocomposites ZHn (barre d'échelle = 1 μm)

Figure III-9. Sélection d'images MET de ZrO_2 , HAp et de nanocomposites (échelle = 100 nm, à l'exception de la première image de ZH1 où l'échelle = 20 nm et les flèches indiquent des nanocristaux d'apatite dans la matrice de zircone)

Figure III-10. Sélection d'isothermes de sorption de N_2 à 77 K de ZrO_2 , HAp et nanocomposites ZHn.

Figure III-11. Distribution poreuse des différents matériaux calculée par le modèle BJH

Figure III.12. Influence du temps du contact sur l'adsorption des ions (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (VI) et (b) Cr(III) sur le nanocomposite ZH1 comparé aux HAp et ZrO_2 . Les lignes correspondent à la simulation des données expérimentales en utilisant le modèle cinétique d'ordre 2.

Figure III-13. Isothermes de sorption des ions Pb^{2+} sur les matériaux choisis. Les lignes correspondent à la simulation des données expérimentales en utilisant le modèle de Langmuir.

Figure III-14. Isothermes de sorption de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sur les matériaux choisis. Les lignes correspondent à la simulation des données expérimentales en utilisant le modèle de Langmuir.

Figure III-15. Isothermes de sorption de Cr^{3+} sur les matériaux choisis. Les lignes correspondent à la simulation des données expérimentales en utilisant le modèle de Langmuir

Figure III-16. Essais de simulation des données de sorption en utilisant le modèle de type Freundlich

Figure III-17. Recyclage des matériaux sorbants pour le Cr(VI) HAp, ZH1 et ZrO_2 : (a) premier taux de désorption, (b), deuxième taux d'adsorption et (c) deuxième taux de désorption. La désorption a été faite à pH=9 (blanc) et à pH=11 (noir).

INTRODUCTION GENERALE

L'évaluation et la gestion du risque dû à la présence des contaminants chimiques dans les écosystèmes est une approche qui nécessite l'intégration de différentes compétences dans le domaine de l'environnement. Les substances issues de toute activité humaine (urbaine, industrielle, agricole...) sont susceptibles de contaminer à court ou moyen terme l'environnement, et sont responsables de différentes altérations du milieu. L'eau en particulier est un vecteur majeur des contaminants anthropiques et par conséquent les écosystèmes aquatiques sont particulièrement vulnérables. Le problème de la pollution des eaux par les substances organiques et inorganiques est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents, surtout pour certaines espèces toxiques non biodégradables comme les métaux lourds tels que le chrome, le plomb et le zinc. Ces éléments sont continuellement rajoutés dans les eaux par diverses activités humaines : en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquence sur le fonctionnement de l'écosystème.

Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués est devenu indispensable. L'une d'elle, l'adsorption, présente de nombreux avantages : elle est viable économiquement car on peut exploiter des supports poreux, naturels ou synthétiques, et récupérer les métaux à haute valeur ajoutée, et elle est compatible avec les politiques de préservation de l'environnement. Néanmoins, l'efficacité d'adsorption dépend de nombreuses caractéristiques des supports utilisés, en particulier leur porosité et leur chimie de surface. Ainsi, l'utilisation du charbon « actif » (c'est-à-dire activé) dans les processus d'adsorption est particulièrement prometteuse mais sa forte capacité d'adsorption est essentiellement due essentiellement à sa grande surface spécifique plutôt qu'à ses interactions de surface avec les métaux, et les procédés associés restent très coûteux. Ce dernier point, qui va très certainement peser lourd dans le choix de la technologie la mieux adaptée, a motivé un nombre important de recherche vers des phases minérales, comme l'hydroxyapatite, qui sont soit naturellement accessibles soit de synthèse simple.

Le développement des méthodes de synthèse a permis la synthèse et l'étude d'apatites de porosité contrôlées, en particulier dans le cadre d'une collaboration entre les deux laboratoires de Chimie Physique Générale-Rabat et de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Le travail accompli par ces deux équipes au cours des dernières années a porté sur la valorisation des phosphates naturels, sur des nouvelles stratégies de synthèse par des approches de solvatation ou de greffage in situ et sur l'évaluation des propriétés de fixation d'espèces organiques et inorganiques. Néanmoins, et en accord avec le travail parallèle effectué par de nombreuses équipes à l'échelle mondiale, les capacités de sorption obtenues sont encore à améliorer et la gamme de métaux éliminable par cette approche doit être étendue. C'est par exemple le cas des ions Cr(III) et Cr(VI), malgré l'abondance et la forte toxicité de ce dernier.

Les effets positifs des apatites sur la remédiation de la plupart des métaux divalents ont été déjà largement montrés. Néanmoins, leur capacité de sorption est limitée par le nombre de sites disponibles pour l'adsorption. Si l'on souhaite augmenter cette capacité, il faut chercher à associer à l'apatite des « partenaires » chimiques présentant des bonnes affinités pour ces métaux. De la même façon, la possibilité de capter des espèces anioniques à l'aide de matériaux à base d'apatite requiert son association avec une phase présentant une bonne affinité pour ces ions chargés négativement.

C'est dans ce contexte que s'inscrit le travail présenté dans ce manuscrit. Il décrit le résultat de nos efforts pour élaborer et caractériser des apatites modifiées par des acides carboxyliques ou associées à la zircone au sein de nanocomposites. Il présente aussi les études réalisées pour évaluer et comprendre les interactions de ces matériaux avec certains ions métalliques, dans la perspective de les utiliser pour le traitement des eaux.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique rassemblant les données essentielles sur les techniques de dépollution des eaux usées les moins onéreuses et les mieux adaptées aux métaux lourds. Nous nous attarderons plus particulièrement sur les procédés d'adsorption, d'une part, et sur les ions Cr^{3+} et Cr^{6+} , d'autre part. Un rappel détaillé sur la structure des apatites, leurs méthodes de synthèse et les différentes possibilités de modification de surface est présenté dans un deuxième temps.

Le deuxième chapitre de ce manuscrit, qui en constitue la première partie expérimentale, est divisé en deux volets. Le premier volet est consacré à la préparation d'apatites modifiées par des acides carboxyliques suivie d'une caractérisation rigoureuse

utilisant des techniques variées (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, analyse thermique (ATG/ATD), analyse chimique et élémentaire, porosimétrie, RMN à l'état solide et la microscopie électronique). Une discussion de l'effet des différents acides carboxyliques étudiés est ensuite proposée. Dans un deuxième volet, le comportement de ces matériaux vis-à-vis de l'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} en solution aqueuse est décrit et discuté au regard des caractéristiques chimiques et structurales des apatites modifiées.

Le troisième chapitre est consacré à l'association de l'apatite avec la zircone pour former des nanocomposites. Ce chapitre est, de même, scindé en deux volets : le premier est consacré à la préparation par voie sol-gel et la caractérisation de ces composites. L'étude relative à la rétention des ions Pb^{2+} et Cr^{3+} et Cr^{6+} par ces nouveaux matériaux fait l'objet du deuxième volet.

Enfin, notre travail se clôt par une conclusion générale résumant les résultats essentiels de cette étude et ouvrant plusieurs perspectives pour le développement et l'application des matériaux apatitiques dans le domaine de l'environnement.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. Généralité sur les polluants métalliques

Aujourd'hui, les métaux lourds représentent un groupe d'éléments qui a simultanément un poids économique considérable et un potentiel polluant indéniable. Parmi ces éléments, on distingue les éléments comme le chrome (Cr), le plomb (Pb), le cadmium (Cd), le zinc (Zn) et le mercure (Hg) [1-3]. Ces éléments sont naturellement présents en faibles concentrations dans l'environnement (éléments traces) et l'augmentation de leur teneur résulte généralement des activités humaines. La majorité de ces éléments est toxique à forte concentration, mais certains d'entre eux sont très toxiques même s'ils sont en traces tels que les ions Pb^{2+} et Cr^{6+} [3-6]. Ils sont non métabolisables et ont la capacité de s'accumuler tout au long de la chaîne alimentaire. D'autre part, leur toxicité dépend des formes chimiques sous lesquelles ils se présentent [7-10]. Afin de protéger la population humaine des effets de la contamination des milieux poreux et aquatiques par les métaux lourds, des seuils critiques à partir desquels des effets dangereux peuvent être observés, ont été définis [11]. Par conséquent, il est recommandé de réduire ou d'éliminer totalement ces polluants des écosystèmes [12].

Différents solides poreux sont actuellement utilisés ou en phase de développement pour stabiliser des déchets provenant de diverses origines : cations métalliques, déchets nucléaires etc... Parmi ceux-ci, les hydroxyapatites sont étudiées pour piéger et stocker les substances nocives contenues dans les effluents liquides. Ces minéraux naturels ou synthétiques présentent, en effet, de nombreuses propriétés ayant un intérêt particulier à application environnementale. Ce chapitre donne, dans son premier volet, un aperçu sur le comportement des ions métalliques dans l'environnement et les mécanismes d'interaction envisageables entre les phases aqueuses et poreuses. Le deuxième volet de cette étude est consacré aux propriétés générales des apatites. Enfin, le dernier volet détaille les résultats décrits dans la littérature sur les mécanismes d'échange entre une solution contaminée par les ions métalliques et certaines formes d'hydroxyapatites.

II. Les métaux dans l'environnement

Les processus d'érosion naturels sont des sources importantes de la délivrance des ions métalliques qui peuvent être transportés vers les eaux de surface. De plus, la production de déchets par l'ensemble des activités humaines est en augmentation constante. La prise de conscience du problème des polluants minéraux dans les eaux destinées à la consommation humaine a conduit les pouvoirs publics à mettre en place des législations de plus en plus

sévères vis-à-vis des rejets d'origines diverses (industrielles, urbaines ou agricoles). Ces polluants minéraux sont essentiellement les métaux lourds dotés de propriétés chimiques particulières qui leur confèrent une réelle toxicité aussi bien vis-à-vis de l'être humain qu'à l'égard des organismes vivants du règne animal et végétal. Pour répondre à ce problème, diverses techniques de dépollution ont été mises en œuvre. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions et l'adsorption. De nombreux chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds à partir des solutions aqueuses. L'essentiel de cette section vise à définir les principes physico-chimiques déterminant les capacités de fixation des polluants par des matériaux naturels et synthétiques.

II.1 Les sources métalliques de la pollution des eaux de surface

Le zinc : Le zinc est rencontré habituellement en association avec le plomb et le cuivre. Il se présente sous forme de sphalérite (sulfure), smithsonite (carbonate), calamine (silicate), et franklinite (zinc, manganèse, oxyde de fer). La concentration en Zn dans la lithosphère est approximativement de 50 mg/kg [13]. Mais dans certaines zones industrielles (métallurgie), des concentrations de quelques dizaines de mg/L ont été rencontrées dans les effluents industriels [14-16]. Le Zn est présent dans les eaux naturelles ou des effluents industriels sous sa forme divalente.

Le plomb : C'est l'élément métallique le plus répandu à la surface de la terre. Il est concentré dans les gisements de sulfures où il est communément rencontré sous forme de galène (PbS). Il peut être également rencontré sous la forme d'anglésite (PbSO₄) et de cérusite (PbCO₃) [13]. Les ions Pb²⁺ sont généralement considérés comme étant facilement retenus dans les réseaux poreux naturels.

Le chrome : Les quantités de chrome détectées dans les écosystèmes sont liées à des émissions d'origine industrielle. Les déchets contenant du chrome sont considérés comme problématiques en raison de leur comportement dans les couches profondes du sol lorsqu'ils sont stockés dans des décharges. En milieu alcalin, on estime que la stabilité des chromates peut atteindre 50 ans, et qu'ils peuvent migrer vers les nappes aquifères, même au travers de sols cohérents. La combustion de boues contenant des composés chromiques est une source de pollution atmosphérique et par la suite affecte les milieux aquatiques via les précipitations. Dans les systèmes aquatiques, la toxicité des dérivés solubles du chrome varie en fonction de

la température, du pH, de la dureté de l'eau et de la présence d'espèces bactériennes aquatiques. Les chromates ont une bonne solubilité dans l'eau, mais dans le milieu naturel, ils se transforment aisément en présence de matières organiques oxydables, en composés de chrome (III), lesquels sont relativement stables et de moindre hydrosolubilité.

II.2.Toxicité des métaux lourds

Le terme de pollution désigne l'ensemble des rejets de composés toxiques que l'homme libère dans l'écosphère, mais aussi les substances qui, sans être vraiment dangereuses pour les organismes vivants, exercent une influence perturbatrice sur l'environnement. En d'autres termes, la pollution est une modification défavorable du milieu naturel, pouvant affecter l'homme et les végétaux. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux. A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes ce qui n'est pas sans conséquences sur le fonctionnement de l'écosystème. En effet, les micro-organismes occupent des positions clés dans les cycles des bioéléments. Il est important de différencier les métaux qui sont essentiels à la vie de ceux qui ne le sont pas ou dont on ne connaît pas de propriété vitale pour au moins une catégorie d'organismes. En effet, le caractère essentiel d'un métal dépend aussi des organismes : un métal donné pouvant être essentiel à un organisme tout en ne l'étant pas pour d'autres. Le tableau I-1 propose une liste non-exhaustive de métaux ayant une fonction spécifique pour les organismes vivants. Certains métaux présentent la particularité d'être, pour les organismes vivants, à la fois essentielle mais aussi toxiques au-dessus d'une certaine concentration. Les seuils d'essentialité et de toxicité peuvent être très variables suivant la nature du métal.

Tableau I-1 : Liste non exhaustive des éléments essentiels et non essentiels et exemples de propriétés des éléments connus pour leur essentialité [17-18].

	Métal	Propriétés connues
Métaux essentiels	Cr	Impliqué dans le métabolisme du glucose (insuline)
	Cu	Présent dans les cytochromes et l'hémocyanine, des molécules impliquées dans la respiration cellulaire
	Fe	Présent dans l'hémoglobine pour le transport de l'oxygène
	Ni	Composant de l'uréase et fait donc partie du cycle du CO ₂
	Se	Active la glutathion peroxydase pour l'élimination des radicaux libres
	Zn	Nécessaire au fonctionnement des déshydrogénases, aldolases, isomérases, transphosphorylases, ARN et ADN polymérase, anhydrase carbonique, Cu-Zn superoxyde dismutase (et autres)
Métaux non essentiels	Pb; Cd; As, Sb; Ag; As; Sn; Hg;	

La surcharge métallique dans les eaux de surface se transfère dans la consommation humaine et peut être à l'origine de maladies graves et variées telles que des troubles et/ou infections cutanées, respiratoires, digestives ou neurologiques et certains éléments sont considérés comme fortement cancérigènes (Pb, Cd, Cr) [17-18]. Par exemple, le chrome hexavalent, qui entraîne des inflammations des muqueuses et des ulcères, est cancérigène.

II.3. Comportement du métal dans les solutions aqueuses

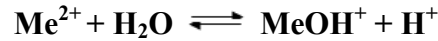
II.3.1. Cas des cations divalents Pb²⁺ et Zn²⁺

En milieu aqueux, le plomb et le zinc sont stables sous leur degré d'oxydation (+II), mais leurs cations métalliques existent sous des formes hydratées ou complexées [Me(OH₂)_n]²⁺ [19]. L'ion Pb²⁺ s'hydrolyse très rapidement et aboutit au complexe [Pb(H₂O)₆]²⁺ de symétrie octaédrique.

Dans les milieux aquatiques, les cations divalents s'hydrolysent aisément pour donner des complexes hydratés qui subissent des transformations chimiques sous des conditions environnementales. La réaction s'écrit alors pour un cation divalent Me²⁺ et du nombre de coordination « n » :



Pour $n=1$, la réaction s'écrit plus simplement :



Les réactions de déprotonation s'opèrent successivement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de molécules d'eau dans la sphère d'hydratation. La libération des protons provoque ainsi une diminution de pH de la solution aqueuse dépendant du degré d'hydrolyse du métal.

En présence des carbonates, les complexes carbonatés apparaissent prédominants pour des valeurs de pH supérieures à 6. Par contre pour des valeurs de pH inférieures à 6, l'espèce libre Pb^{2+} devient dominante [20] et on la retrouve dans la majorité des rejets liquides. La figure I-1 présente les courbes de distribution de plusieurs espèces Pb^{2+} hydroxylées et carbonatées en fonction du pH.

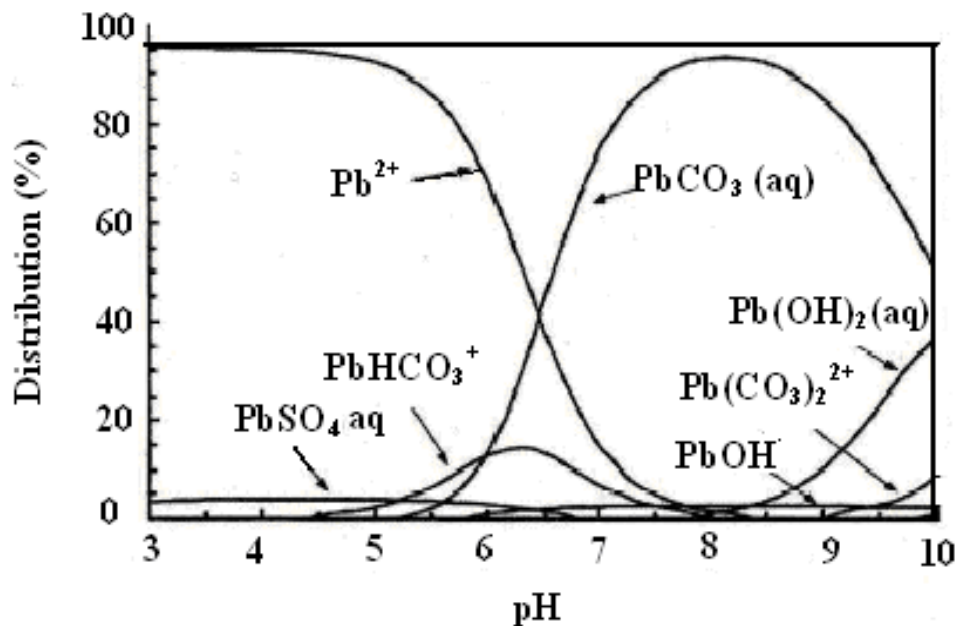


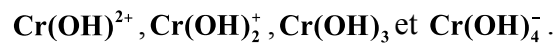
Figure I-1 : Courbes de distribution des espèces Pb^{2+} hydroxylées et carbonatées en fonction du pH d'après les travaux de S. Montinaro et col. [21]

Le pH demeure l'un des facteurs influençant le plus sur le comportement du métal dans les milieux aquatique et poreux. Il joue un rôle très important dans la solubilité des sédiments et favorise la mobilité des ions métalliques dans les cours d'eau [22]. De même, le pH agit en effet très fortement sur la spéciation des métaux dans l'eau, c'est-à-dire sur les proportions de leurs différentes formes chimiques. Dans les conditions acides, les ions métalliques sont

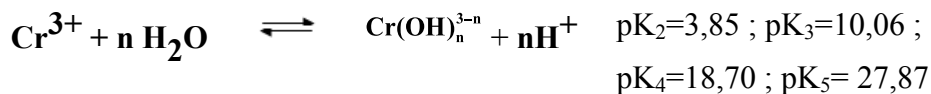
présents alors que la formation d'oxydes métalliques est plus favorisée dans le milieu alcalin. Les différentes formes chimiques sous lesquelles peuvent être retrouvées les métaux dépendent plus globalement de la physico-chimie du milieu environnemental. Par exemple, les ions métalliques libres peuvent précipiter en cas de changement de conditions redox. Au contraire, à mesure qu'un cours d'eau grandit, la concentration en carbone organique dissous augmente, ce qui permet la formation de complexes stables entre les métaux et les espèces organiques présentes dans les rejets liquides. Les propriétés d'un métal sont donc conditionnées par sa charge et son électronégativité qui influent sur son association et sa réactivité avec les éléments en contact. Cette remarque s'applique bien évidemment aux interactions avec les systèmes biologiques qui vont dépendre de la forme chimique et des fonctions possibles des complexes formés.

II.3.2.Cas du chrome

Comme les autres métaux de transition, le chrome peut exister sous plusieurs formes de valence pouvant aller de -2 à +6. Les formes les plus couramment rencontrées avec les valeurs de pH et de potentiel redox trouvées dans l'environnement sont les formes Cr(III) et Cr(VI). L'ion chromique Cr^{3+} s'hydrolyse très facilement pour produire principalement les espèces suivantes [23-24]:



Les équilibres correspondant à ces différentes formes peuvent être schématisés comme suit :



A partir de ces équilibres et des valeurs des constantes correspondantes, Lyva-Ramos et col. [25] ont établi le diagramme de distribution des espèces du Cr(III), en solution aqueuse, en fonction du pH (Figure I-2).

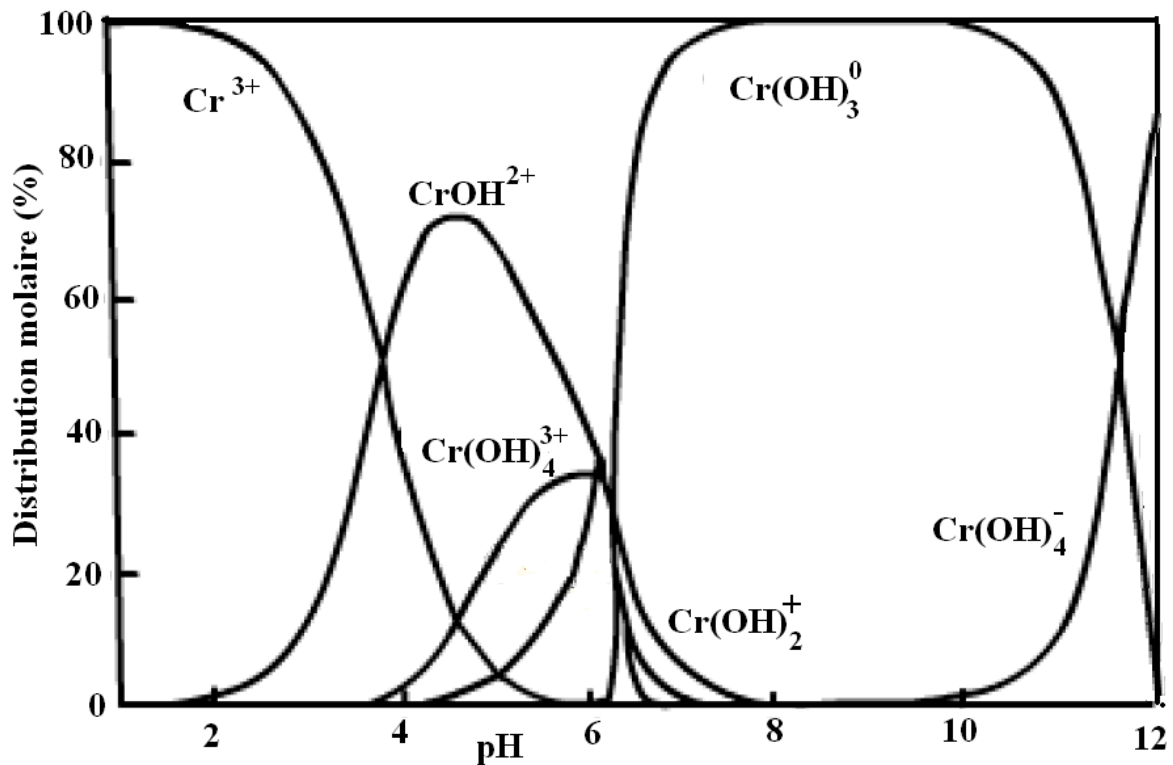
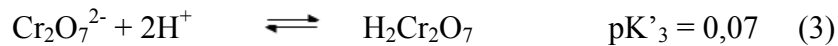
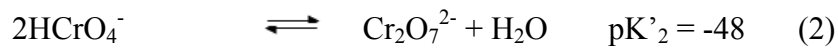
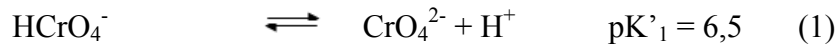


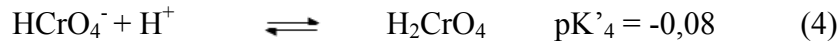
Figure I.2 : Diagramme de spéciation du chrome (III) en fonction du pH.

Le chrome trivalent est la forme la plus stable mais ayant des propriétés chimiques plus complexes que le chrome hexavalent à cause de la possibilité de son oxydation dans le milieu naturel. Il forme notamment de nombreux complexes de coordination, souvent de symétrie octaédrique ou pseudo octaédrique. Parmi les ligands OH^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} et NO_3^- , seul les hydroxyles OH^- se complexent de façon significative avec le Cr(III) aux concentrations retrouvées dans l'environnement.

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxyanions qui sont très solubles dans l'eau. Mise en solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativement complexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate CrO_4^{2-} et les différentes formes acides. Divers équilibres existant entre les espèces du chrome (VI) ont été décrits dans la littérature [26]:



En milieu d'un acide fort (HNO_3 ou HCl), on peut avoir la formation de H_2CrO_4 selon l'équation de la réaction suivante :



En présence d'acide chlorhydrique à $\text{pH} < 0,5$, la forme acide prédominante est CrO_3 [27]:



Il existe également un équilibre de dimérisation entre la forme monomère HCrO_4^- et le dimère $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Equation (2)), qui ne dépend pas du pH dans la zone comprise entre 2 et 5, mais uniquement de la concentration totale du chrome (VI).

Dans les conditions généralement rencontrées dans des eaux polluées au chrome, l'ion chromate est prédominant. Ainsi pour une concentration en chrome de l'ordre de 5 mg.L^{-1} à $\text{pH} = 7$, le rapport $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}]$ est égal à 0,04. C'est pour cette raison que la chimie de l'environnement se limite souvent à l'étude de l'ion chromate plutôt que de l'ion bichromate. La solubilité du chrome (VI) dans l'eau peut être très importante mais dépend fortement du cation auquel il est associé. L'espèce K_2CrO_4 présente une bonne solubilité de $38,96 \text{ g.L}^{-1}$ à 20°C alors que les sels PbCrO_4 et CaCrO_4 présentent des solubilités beaucoup moins importantes de l'ordre de $5 \cdot 10^{-6}$ à 18°C et $5 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C respectivement [28].

La spéciation du chrome (III) et (VI) dépend de plusieurs paramètres comme le pH, la concentration et la disponibilité en ligand. Dans les milieux naturels, le chrome hexavalent est principalement sous la forme de CrO_4^{2-} et la majeure partie du chrome trivalent est incluse dans des hydroxydes ou des complexes avec les ligands organiques. Si la réduction du Cr(VI) est possible dans les conditions réductrices rencontrées dans de nombreux milieux peu oxygénés, l'oxydation du chrome (III) est courante dans les milieux acides. Il est généralement admis que l'oxydation du chrome (III) ne se produit pas dans les sols, sauf s'ils sont riches en oxyde de manganèse et ferreux [29-31], mais son oxydation en milieu aqueux est très accentuée surtout à pH acide. A des pH inférieurs à 5, le Cr(III) est présent sous forme

cationique et ne s'adsorbe pas facilement sur les sédiments et les sites échangeurs de cations, par conséquent, son immobilisation et sa circulation sont favorables dans les cours d'eau.

II.4.Aspects physico-chimiques des interactions métal-solide

Une dispersion de particules solides dans une solution aqueuse constitue un système biphasé. Les deux phases « solide-liquide » en contact sont séparées par une interface où s'effectuent des échanges, qui mettent en jeu des réactions physiques et/ou chimiques. La figure I-3 schématise l'échange des espèces qui peut avoir lieu au contact solide - solution.

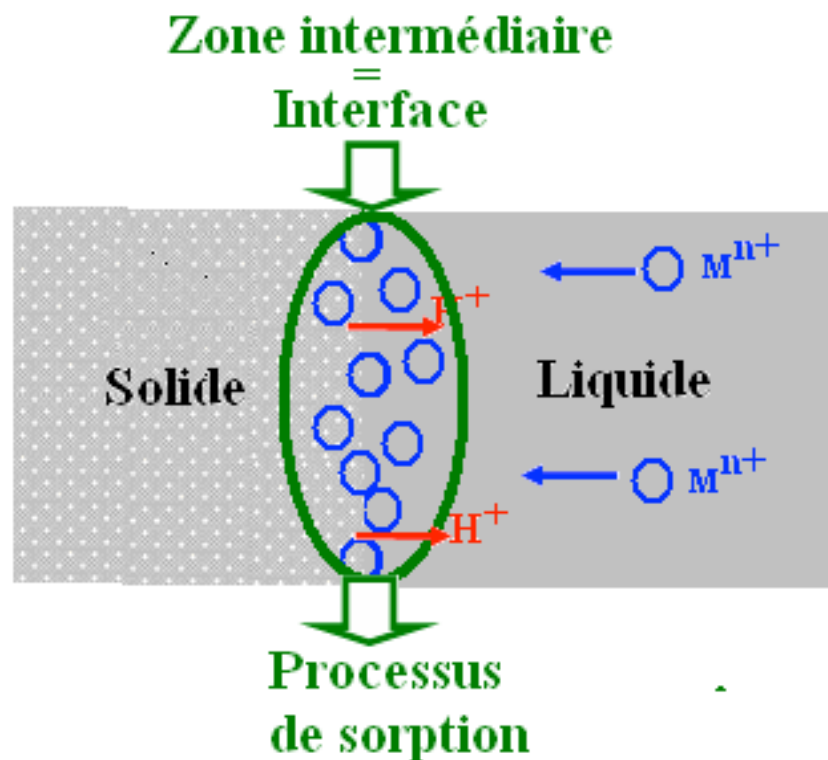


Figure I.3 : Phénomènes d'échange produisant au niveau de la zone intermédiaire solide – solution.

II.4.1. Précipitation

C'est le passage d'une espèce de l'état dissout à l'état solide. Les métaux peuvent précipiter dans l'eau ou à la surface des particules solides. Dans un milieu naturel, les métaux précipitent principalement sous formes d'hydroxydes, de carbonates, de phosphates ou de sulfures [32-33]. Les équilibres de précipitation sont gouvernés par les produits de solubilité (K_s). L'équilibre de la réaction ci-dessous illustre un exemple de la précipitation de $PbCO_3$ à partir des ions Pb^{2+} et les CO_3^{2-} libres en solution :



Le solide précipite quand le produit de solubilité est dépassé. Ce phénomène est réversible en fonction de pH et de la concentration en éléments de la solution. Les réactions de précipitation vont aussi dépendre d'autres paramètres comme la température ou le potentiel d'oxydoréduction.

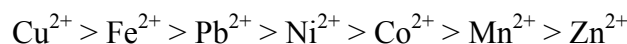
II.4.2.Complexation

Les ions peuvent être complexés par association avec les ligands organiques présents dans les rejets liquides et/ou à la surface des phases solides naturelles, organiques ou inorganiques. Ces ligands peuvent être des amines (-NH₂), carbonyles (C=O), des alcools (R-OH) et des carboxyles (R-COOH) [34].

De nombreux travaux de recherche ont permis de mettre en évidence l'affinité des espèces organiques pour complexer les ions métalliques [35-38]. A titre d'exemple, les ions Pb²⁺ réagissent avec les acides carboxyliques selon l'équation de la réaction suivante :



La stabilité des complexes formés diffère selon les cations dans l'ordre suivant [39]:



Un élément métallique complexé à la surface d'un matériau est plus rapidement remis en solution qu'au sein d'un précipité, ce qui favorise le recyclage et la régénération de ces supports lors d'un traitement des eaux usées.

II.4.3.Adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant selon divers processus. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. L'espèce chimique n'est pas directement en contact avec le solide mais est fixée par l'intermédiaire d'une sphère d'hydratation. Les liaisons électrostatiques sont relativement faibles et le processus est réversible. L'augmentation de la force ionique favorise les échanges entre la solution et le solide. D'après la loi de coulomb, l'affinité d'échange augmente avec la valence de l'ion. A charge égale, le cation ayant le plus grand rayon non hydraté est préférentiellement adsorbé.

a) Effet de la porosité d'adsorbant

En théorie, tous les solides sont des adsorbants mais ils se différencient par leur nature de leur surface. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et à leurs grandes surfaces spécifiques. La classification des pores, proposée par Dubinin (1979) [40] et adoptée actuellement par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [41] fondée sur leurs tailles, a défini trois catégories de pores :

- les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm ;
- les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

b) Effet de la surface spécifique

La surface spécifique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules (adsorbât). La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure I.4).

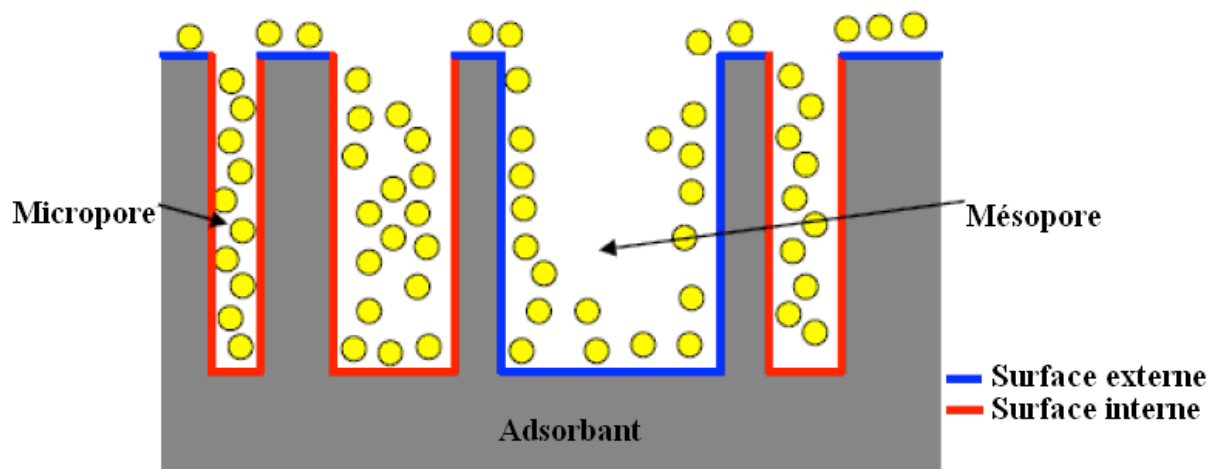


Figure I.4. Représentation schématique de la surface interne et externe d'un adsorbant.

Dans le cas d'un adsorbât de taille subnanométrique, la surface interne est la surface microporeuse représentée par les parois des micropores. Par contre, la surface externe est la surface non-microporeuse qui comprend les parois des mésopores et des macropores, ainsi que la surface non poreuse de l'échantillon. Pour les charbons actifs, cette surface peut atteindre jusqu'à $600 \text{ m}^2/\text{g}$. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe. Ce phénomène

s'explique par la présence de deux parois opposées proches créant une double interaction pour une molécule adsorbée dans un micropore. Une autre différence essentielle entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands réside dans les mécanismes même de l'adsorption. L'adsorption graduelle multicouche ne s'opère que dans les mésopores et macropores comme le décrit la méthode BET [42]. Rappelons que cette méthode permet d'obtenir la surface spécifique, le volume microporeux et le volume mésoporeux d'un solide par adsorption physique d'azote.

c) Processus de transport dans les adsorbants

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (Figure I.5).

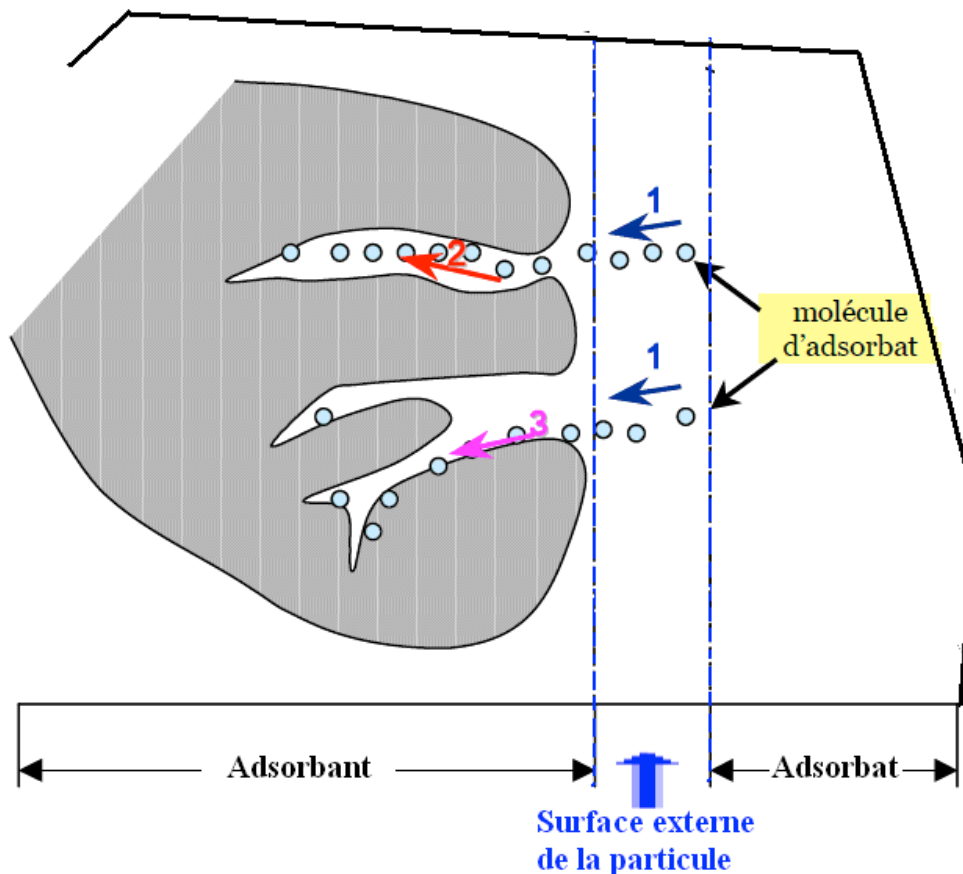


Figure I.5. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbant au sein d'un grain : 1- diffusion externe ; 2- diffusion interne (dans les pores) ; 3- diffusion de surface

-Transfert de masse externe (diffusion externe) : qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le

transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant.

- **Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne)** : qui a lieu dans le fluide remplissant les pores ; les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

- **Diffusion de surface** : Pour certains adsorbants (charbons actifs, alumines activées, gels de silice etc.), il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant. Cette diffusion est appelée diffusion de surface.

Quant aux interfaces « solide - liquide », ils peuvent être définis comme la zone intermédiaire entre la phase solide et la phase liquide non perturbées. L'étude des interfaces solide-liquide demande donc une bonne connaissance non seulement du comportement du solide massif et de sa surface mais également du liquide en contact. Après quantification de l'élément sorbé sur les solides, différents mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide sont identifiés au fur et à mesure des études réalisées :

- Précipitation / dissolution,
- Précipitation de surface,
- Echange d'ions,
- Complexation de surface.

La compréhension de ces mécanismes est nécessaire pour pouvoir maîtriser la distribution des substances chimiques entre les phases solides et liquides.

d) Origine de la charge superficielle de l'adsorbant

La symétrie radiale des forces interatomiques au cœur d'une structure cristalline est absente au niveau de la couche d'atomes superficiels. Les cations constitutifs du solide situés à proximité de la surface possèdent un nombre de coordination réduit. Ils se comportent alors comme des acides de Lewis, les sites cationiques insaturés réagissant comme accepteur d'électrons. En milieu aqueux, ils tendent à lier des molécules d'eau qui se dissocient en groupements OH^- et la surface se recouvre de ces ions, qui réagissent en groupes amphotères avec les protons H^+ , les ions métalliques en solution et les ligands organiques éventuellement présents. Le schéma simplifié de réactions proposé ci-après, illustre la complexation de ces groupements hydroxyles par adsorption de protons ou ions métalliques :

- Réactions acido-basiques en absence du métal



S représente une surface ; K_1 et K_2 sont les constantes d'acidité de surface, $[\text{H}^+]$ est l'activité des protons dans la solution près de la surface; $[\equiv\text{MOH}]$, $[\equiv\text{MO}^-]$ et $[\equiv\text{MOH}_2^+]$ sont les densités de sites, c'est-à-dire les rapports de nombres de sites occupés par l'espèce surfacique considérée (O-, OH ou OH₂⁺) sur le nombre total de sites réactifs.

- Réactions avec les ions métalliques :



K'_1 et K'_2 caractérisent l'adsorption des ions métalliques Me^{2+} .

Les interactions métal ↔ surface conduisent à la création des charges à la surface du solide qui est compensée par la charge des ions présents dans la fine couche de liquide au contact du solide (contre-ions), afin que l'ensemble demeure électriquement neutre. La représentation de cet environnement peut se faire à l'aide du concept de double couche. De nombreux modèles ont été proposés afin de chercher les mécanismes d'adsorption des ions métalliques sur les systèmes poreux hydroxydes, en particulier les hydroxyapatites, qui jouent un rôle déterminant dans les processus d'adsorption.

e) Effet de la variation des paramètres physico-chimiques sur la rétention des ions métalliques par les adsorbants

Le pH et la température jouent un rôle très important dans la mobilité des métaux. Un pH acide entraîne la mise en solution des sels métalliques, la mise en solution des phases de rétention et de la désorption des espèces chimiques, qui sont plus ou moins mobiles selon aussi leur état d'oxydo-réduction. Par exemple, le chrome est considéré comme toxique et mobile sous sa forme Cr(VI), mais pas sous sa forme Cr(III).

Par ailleurs, la présence d'ions compétitifs agit défavorablement sur l'élimination des cations métalliques des solutions aqueuses. Par exemple, la présence des ions Cu, Zn, Ni,

réduit le taux de la rétention des ions Pb^{2+} par les apatites poreuses, par contre, la présence d'ions Cl^- stabilise la phase chloropyromorphe $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$, ce qui favorise la rétention des ions Pb^{2+} sur l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

II.5. Méthodes de traitement

Une large variété de méthodes a été développée pour le piégeage des métaux lourds, dont la présentation exhaustive dépasserait largement le cadre de cette introduction. Nous avons choisi d'en illustrer quelques unes dans le cadre spécifique de la rémediation du chrome, du fait de sa complexité liée au changement de son degré d'oxydation $Cr(III) \leftrightarrow Cr(VI)$.

II.5.1. Réduction du chrome (VI) par réaction d'oxydoréduction

Pour réduire la toxicité du chrome VI, la réduction du $Cr(VI)$ en $Cr(III)$ peut avoir lieu en condition standard surtout en présence de fer (II) [43]^l. La présence de composés soufrés réducteur ou de matière organique favorise la réduction du chrome (VI) surtout si le taux d'oxygène est faible. Les études menées sur la réduction du chrome (VI) par le fer (II) en solution ont montré que le pH et la température influençaient la vitesse de la réaction d'oxydoréduction. Les pH pour lesquels les cinétiques de réaction les plus rapides sont compris entre 6 et 8 [44]. L'élévation de la température permet aussi d'augmenter la vitesse de réaction de la réduction du $Cr(VI)$. Cependant, la réduction du $Cr(VI)$ est limitée dans les conditions environnementales des eaux usées ($pH < 5$), par conséquent le $Cr(VI)$ reste dangereux dans les milieux aquatiques acides.

II.5.2. Précipitation du chrome

Par l'addition des ions OH^- aux solutions de chrome (III), la précipitation de l'hydroxyde chromique $Cr(OH)_3$ s'effectue à des pH convenables. Les propriétés physico-chimiques de l'hydroxyde chromique sont très différentes suivant la façon dont l'hydroxyde a été précipité, et le produit obtenu manifeste des phénomènes de vieillissement très marqués, qui ont également pour effet de modifier ses propriétés physiques et chimiques [45]. Avena et coll. [46] ont étudié la précipitation des hydroxydes de chrome par l'hydroxyde de sodium NaOH. Ils ont établi les courbes relatives aux pH de début de précipitation du chrome en fonction de la concentration en $Cr(III)$ (Figure I-6).

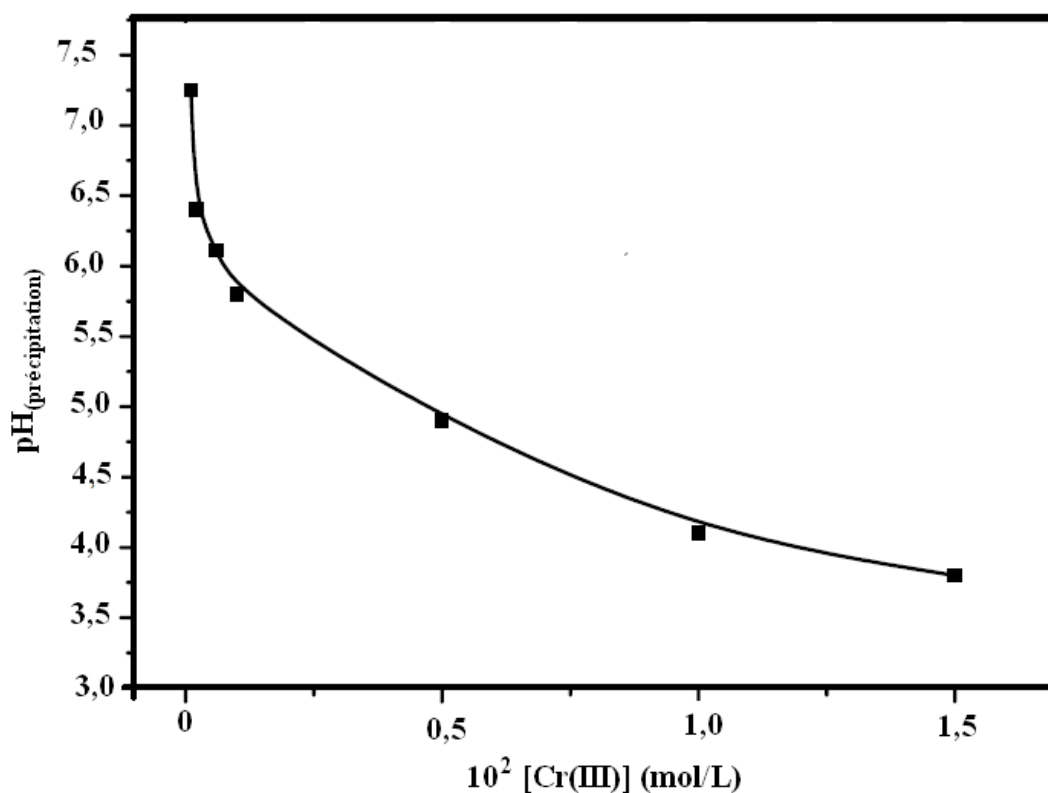


Figure I-6 : Variation du pH de précipitation du Cr(III) en fonction de la concentration.

La précipitation du chrome est considérée comme étant la méthode la plus ancienne et la plus fréquemment utilisée pour l'élimination du chrome contenu dans les eaux usées et les effluents industriels chargés en ce métal [47-48]. Plusieurs agents de précipitation tels que l'hydroxyde de sodium, le carbonate de calcium, le carbonate de magnésium et les oxydes de magnésium, ont été utilisés pour la récupération, par précipitation, du chrome résiduel dans les bains de tannage. Bien que ce processus soit efficace, il a des inconvénients ; il produit des quantités de boues énormes [49] à temps de tassements très longs.

II.5.3. Adsorption

Les phases inorganiques contenues dans le sol, telles que les phyllosilicates et les hydroxydes [50-51] sont de véritables réservoirs à chrome. Elles contiennent parfois des concentrations en Cr(III) très supérieures à celle de l'eau. Ceci résulte de la capacité que possèdent ces solides vis-à-vis de la sorption du chrome (III) et par conséquent sa déplétion de la solution. Pour cette raison, ces dernières années, il y a eu une augmentation considérable de l'usage de sorbants naturels pour contrôler la concentration de Cr(III) dans des milieux aqueux.

De nombreuses expériences de l'adsorption du chrome ont été réalisées sur des supports tels que les argiles [52], les zéolithes [53] le charbon actif [54], les fibres de carbone [55], et les oxydes [56-57]. Ces expériences de sorption consistent en général à mesurer dans les réacteurs fermés la quantité de chrome restant en solution après interaction avec des sorbants cités précédemment. Différents paramètres ont été pris en compte, notamment le pH, la température, la surface du solide et la nature de l'espèce chromique. Notons que ces études portent sur l'adsorption du Cr(III) alors que l'étude de l'adsorption du chrome (VI) (sous forme $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ou CrO_4^{2-}) par les systèmes poreux est rarement décrite dans la littérature à cause de sa faible capacité d'adsorption.

Nous rapportons brièvement ci-dessus quelques résultats de certaines études concernant l'adsorption du chrome trivalent sur des supports naturels. Griffon et col. [58] ont étudié l'influence du pH sur la sorption de Cr(III) sur deux types d'argiles : la kaolinite et la montmorillonite. Ils ont conclu que cette sorption dépend d'une part du pH des suspensions d'argile et d'autre part des propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés. Ces auteurs, ont montré que dans la zone de pH 2,5-5 :

- Les quantités adsorbées sont d'autant plus importantes que le pH de suspension d'argile augmente,
- Pour un même pH les quantités fixées par la montmorillonite sont supérieures à celles retenues par la kaolinite. Ce comportement a été attribué au fait que ces deux argiles n'ont pas la même structure,
- L'adsorption du Cr(III), par ces deux adsorbants, est régie par un mécanisme d'échange cationique.

D'autres études consacrées à l'adsorption du chrome (III) sur la perlite et la bentonite [59] ont montré que la bentonite adsorbe mieux le Cr(III) que la perlite ; cette adsorption est favorisée par l'augmentation du pH. L'adsorption du Cr(III) sur la perlite est régie, aux pH acides, par une complexation à la surface. Cependant à pH basique, le $\text{Cr}(\text{OH})_3$ réagit avec la perlite selon un mécanisme qui diffère probablement de celui de la précipitation à la surface. A $\text{pH} < 4$, le mécanisme de sorption du Cr(III) sur la bentonite est un échange cationique entre le sorbât et les cations existants dans l'espace interfoliaire. Lorsque le pH augmente, la précipitation de surface devient prédominante.

- Adsorption sur le charbon actif

Morozova [60] a observé que l'adsorption du chrome par le charbon fibreux n'est satisfaisante que pour des pH compris entre 4-6. Une autre étude concernant l'adsorption du chrome trivalent sur le charbon actif a été effectuée par Leyva-Ramos et col. [61]. Les résultats de cette étude ont conduit, pour une concentration initiale en Cr(III) de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4}$ M, aux conclusions suivantes :

- à pH = 5, 70% du chrome en solution est sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_2^{2+}$ qui est fortement adsorbé par le charbon actif,
- à pH = 4, le chrome se présente sous forme Cr^{3+} et $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ avec une distribution respectivement égale à 40 et 60 %. La fixation de Cr(III) est par conséquent 10 fois moins par le charbon actif.

- Adsorption sur la silice et l'alumine

L'adsorption de Cr(III) sur la silice et l'alumine a été étudiée en faisant varier un grand nombre de paramètres tels que la nature et la concentration des solutés, le pH, la force ionique et le temps de contact soluté - adsorbant. Dans le cas de l'adsorption des particules $\text{Cr}(\text{OH})_3$ à la surface de l'alumine, la vitesse d'adsorption et le nombre de particules adsorbées à l'équilibre augmente avec la force ionique, tandis que l'inverse est observé sur la silice. Le pH de la suspension exerce un impact notable sur la cinétique ainsi que sur le taux d'adsorption.

- Adsorption sur l'apatite

L'apatite a été largement utilisée grâce à ses propriétés d'adsorption et d'échange ionique. Il est capable d'immobiliser différents ions métalliques tels que Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} et Cd^{2+} [62-63]. A notre connaissance, aucune étude approfondie de l'adsorption du Cr(III) sur les apatites n'a été écrite dans la littérature.

III. Les apatites et leurs applications environnementales

III.1. Généralités sur la structure de l'apatite [63-66]

L'hydroxyapatite phosphocalcique de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ appartient à la famille cristallographique des apatites de structure hexagonale (groupe spatial $=\text{P}_{63/m}$), avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9,418 \text{ \AA}$, $c = 6,881 \text{ \AA}$ et $\beta = 120^\circ$, de rapport atomique Ca/P=1,67. Une particularité de cette structure réside dans sa capacité à former des solutions solides et à accepter un grand nombre des substituant anioniques et cationiques. La structure cristalline de l'apatite est représentée sur la figure I-7.

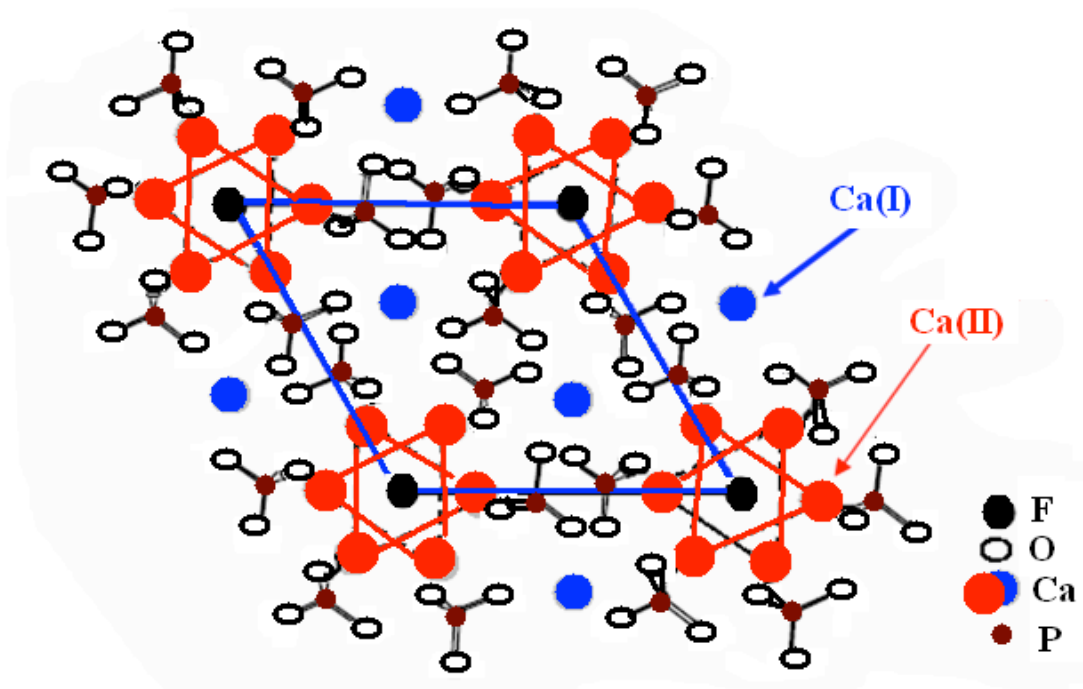


Figure I-7 : Représentation de la structure cristalline générale d'une apatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

La stabilité du réseau apatitique est assurée par l'assemblage des cations Ca^{2+} et des anions PO_4^{3-} indépendamment des ions localisés dans les canaux. L'arrangement compact des ions tétraédriques PO_4^{3-} constitue le squelette de la structure qui fait apparaître deux types de tunnels :

- Le premier tunnel situé sur la position (4f), coïncide avec l'axe ternaire de la maille hexagonale occupée par 4 ions du calcium de type I (noté Ca_I) en position $z = 0$ et $z = 1/2$. Ces atomes Ca_I sont entourés de 9 atomes d'oxygène qui forment dans le cas de l'apatite phosphocalcique un tunnel dont le diamètre est d'environ $2,5\text{\AA}$.
- Le second tunnel situé sur la position (6h), coïncide avec l'axe sénaire hélicoïdal du réseau, il est occupé par les ions OH^- dans le cas de l'hydroxyapatite. Ce type de tunnel est bordé par les oxygènes du tétraèdre PO_4^{3-} et 6 ions du calcium de type II (noté Ca_{II}), qui se positionnent à $z = 1/4$ et $z = 3/4$ en formant deux triangles équilatéraux alternés autour de l'axe sénaire. Il est de diamètre 3 à $4,5\text{\AA}$ dans l'apatite phosphocalcique.

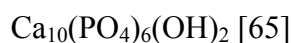
Etant donnée la taille importante des seconds tunnels, les anions situés en tunnels (OH^- ou F^-), seront relativement peu liés au reste du réseau, et vont avoir une certaine mobilité le long de l'axe c . Cependant, il faut noter que la force de la liaison entre cet anion et son

environnement va dépendre fortement de la nature des tétraèdres XO_4 et de l'électronégativité de l'anion sur le site Y (O^{2-} ou F^-) [64]. Les deux tunnels dans la structure apatitique donnent à ces matériaux des propriétés d'échange ionique importantes.

III.2. Substitution dans les apatites

La présence des tunnels joue un rôle très important dans les propriétés physico-chimiques des apatites. Par conséquent, les apatites peuvent se comporter soit comme des échangeurs d'ions, soit comme des composés dans lesquels différents ions peuvent se substituer. Une capacité de substitution pour de nombreuses espèces anioniques ou cationiques a été décrite dans la littérature, dont une liste non-exhaustive est donnée dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Liste non exhaustive des différentes substitutions dans l'apatite



Ca^{2+}		PO_4^{3-}	OH^-
Pb^{2+}	Na^+	AsO_4^{3-}	F^-
Cd^{2+}	K^+	VO_4^{3-}	Cl^-
Zn^{2+}	Ag^+	SiO_4^{4-}	Br^-
Ni^{2+}	Fe^{3+}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
Mn^{2+}	La^{3+}	HPO_4^{2-}	S^{2-}
Ba^{2+}		CO_3^{2-}	O^{2-}
Sr^{2+}			
Mg^{2+}			

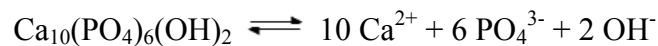
Ces substitutions permettent de comprendre pourquoi les minerais apatitiques naturels peuvent renfermer de nombreuses impuretés en quantités très variables, en fonction de leurs conditions de formation et d'évolution. Cette aptitude aux substitutions est largement mise à profit pour la synthèse d'innombrables apatites artificielles aux propriétés physico-chimiques intéressantes et très variables dépendant beaucoup de leur composition chimique. En effet, la solubilité peut varier fortement en fonction de la composition de la solution environnante. Enfin, les phénomènes de surface, qui sont très mal connus, ont une influence importante sur les mécanismes de dissolution surtout en présence des ions métalliques et dans les conditions environnementales. Ainsi, les apatites carbonatées ou organiquement modifiées sont un peu plus réactives car plus solubles en milieu acide et de stabilité thermique moindre. La présence de carbonates ou des modificateurs de surface est aussi une source de réactivité.

III.3. Propriétés physico-chimiques de l'hydroxyapatite

Cette partie est dédiée aux propriétés remarquables que développe l'hydroxyapatite au contact d'une solution aqueuse. La solubilité et les groupes fonctionnels de surface de l'hydroxyapatite sont notamment les principaux facteurs de la rétention des ions métalliques.

III.3.1. Solubilité de l'hydroxyapatite

La solubilité de l'hydroxyapatite se généralise sous la forme :



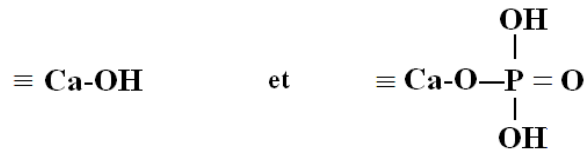
Cet équilibre est régi par une constante de dissolution-précipitation, appelée produit de solubilité, défini comme suit [65]:

$$K_s = (\text{Ca}^{2+})^{10} (\text{PO}_4^{3-})^6 (\text{OH}^-)^2 = 6,62 \cdot 10^{-126}.$$

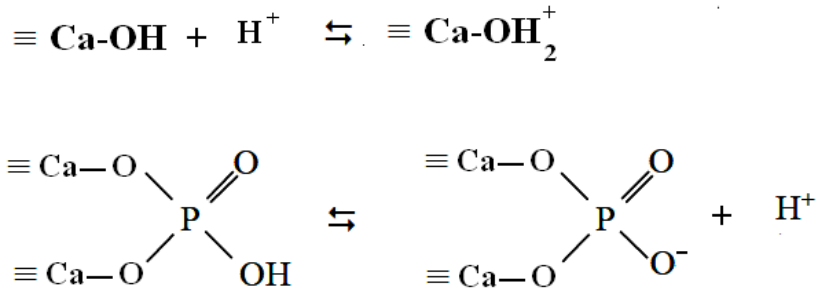
La solubilité est contrôlée par l'équilibre thermodynamique de dissolution-précipitation mais également par les équilibres acido/basiques des ions phosphates et calcium, et par le processus interfacial d'adsorption-désorption. En effet, l'hydroxyapatite placée au contact d'une solution aqueuse est capable de libérer ou de fixer des quantités non négligeables d'ions calcium et phosphates avant d'atteindre l'équilibre de dissolution-précipitation [66-69]. Il a été montré que ces ions contrôlent en partie l'équilibre de dissolution, et sont à l'origine des dissolutions incongruentes observées par certains auteurs [70-72]. La solubilité de l'HAp dépend de la composition chimique initiale et de l'environnement des ions constitutifs (pH, température, ions en solutions, cristallinité ...). Notons par exemple que la présence de carbonates dans l'HAp augmente sa solubilité tandis que la présence de fluorures la diminue [73].

III.3.2 Origine de la charge de la surface de l'hydroxyapatite

Les apatites possèdent incontestablement une charge de surface puisque cette dernière a été mise en évidence par exemple par des mesures de potentiel zéta. Cependant, quelle est l'origine de cette charge de surface ? En se basant sur des considérations d'ordre cristallographique, de la solubilité de l'hydroxyapatite [74-75] et d'évaluations de la concentration en sites de surface à l'aide de traceurs radioactifs ^{45}Ca et ^{32}P , plusieurs auteurs [76-77] ont supposé l'existence des sites suivants :



Ces groupements sont susceptibles d'adsorber ou de libérer les ions H^+ selon les réactions suivantes :



Les groupements $\equiv \text{PO}^-$ et $\equiv \text{CaOH}_2^+$ sont les sites prédominants pour une valeur de pH proche du pH_{ZPC} (charge nulle de la surface). Les sites $\equiv \text{POH}$ et $\equiv \text{CaOH}$ deviennent quant à eux significatifs, respectivement pour une valeur de pH inférieure et supérieure au pH_{ZPC} (Figure I-8).

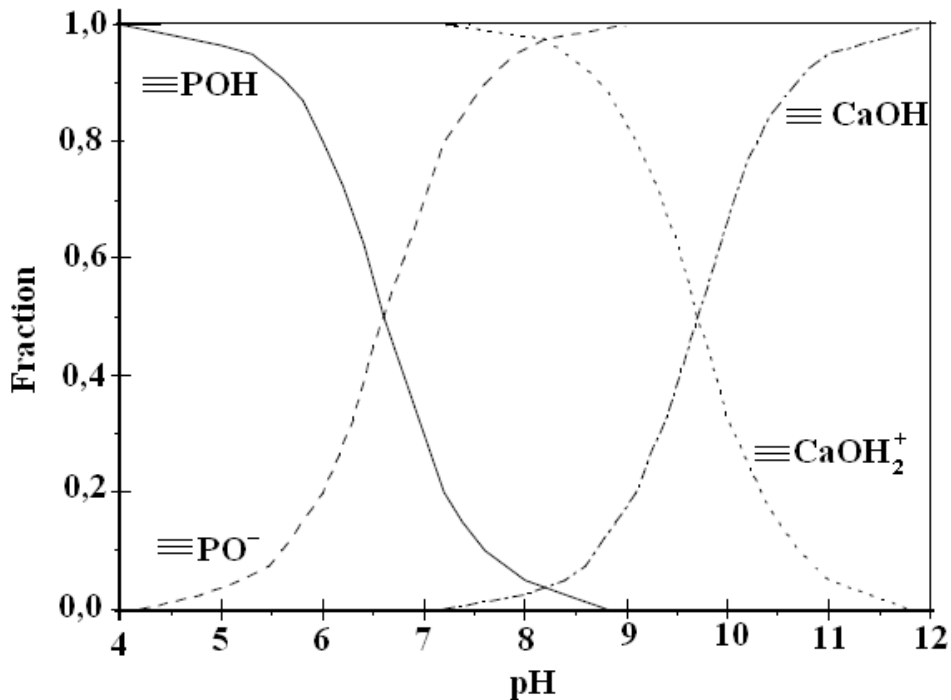
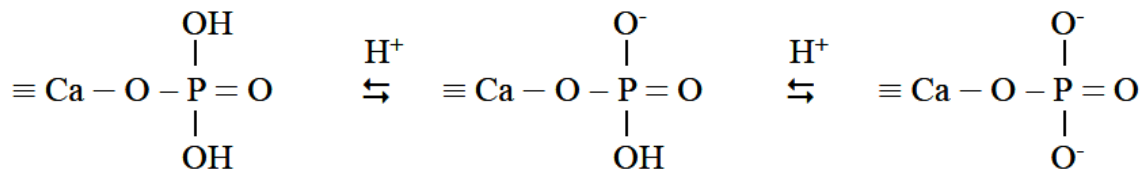
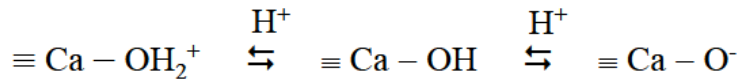


Figure I-8 : Evolution de la nature des complexes de surface d'une apatite en fonction du pH d'après les travaux de Wu et col. [78].

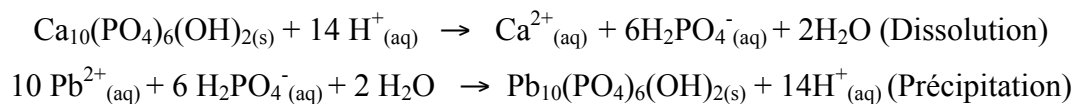
Wu et col. [80] ont montré que les groupements phosphates peuvent être liés à un seul atome de calcium de surface pour assurer l'électroneutralité de l'interface. Les équilibres de protonation et déprotonation des groupements de surface ont été définis comme suit :



III.3.3. Propriétés d'adsorption des apatites

La compréhension du mécanisme exacte de piégeage des ions métalliques par l'hydroxyapatite est toujours d'actualité. Les mécanismes de piégeage proposés sont différents en fonctions de l'élément considéré et des conditions naturelles. On trouve des échanges d'ions (échanges sur les sites cationiques du Ca^{2+}) associés à une diffusion dans la structure apatitique, des phénomènes de dissolution-précipitation et des adsorptions ou complexations de surface. Parfois, plusieurs phénomènes ont été mentionnés simultanément, reflétant la difficulté à distinguer entre ces différents mécanismes est difficile. En parallèle des phénomènes d'adsorption, nous trouvons, par exemple, dans le cas de piégeage de plomb, deux types de mécanismes :

- Le premier mécanisme est une succession de deux réactions : dissolution de l'HAp puis précipitation de pyromorphite [79-80]:



- Le deuxième mécanisme est un échange d'ions ($\text{Ca} \leftrightarrow \text{Pb}$) [81-82].

Parfois, ces deux mécanismes sont difficiles à dissocier puisqu'ils peuvent avoir lieu en même temps et que le produit final est similaire. Lorsque la totalité du calcium est remplacée par le plomb, on parle alors de pyromorphite. De nombreux auteurs sont en accord concernant la rapidité de la cinétique de piégeage du plomb par les apatites [83-84],

notamment en fonction du pH de la solution [85]. La synthèse de ces études révèle trois points importants influençant sur la capacité de piégeage des ions Pb^{2+} dans la matrice de l'HAp :

- **la solubilité**, qui est responsable de l'avancement de la réaction de dissolution et qui par conséquent influence l'immobilisation des ions métalliques (cas des ions Pb^{2+} par exemple): plus l'HAp est soluble favorisant la libération des phosphates dans la solution, plus la cinétique de piégeage est rapide [89-87].

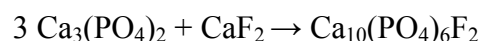
- **la structure et la porosité** : la dimension des grains, la surface spécifique et la cristallinité vont en particulier influencer le processus d'adsorption.

III.4.Méthodes de synthèse des phosphates apatitiques

Plusieurs grandes voies de synthèse sont utilisées pour la préparation des apatites telles que la réaction solide - solide, la précipitation par voie aqueuse et le procédé sol – gel.

III.4.1. Réactions en phase solide

La synthèse par réaction solide- solide consiste à chauffer un mélange réactionnel, constitué des divers sels des cations et des anions, dans un rapport Me/ XO_4 égal à 1,67. Ce mélange doit être parfaitement homogène pour permettre une réaction totale. La synthèse d'une fluorapatite phosphocalcique peut être effectuée, par exemple, à partir de phosphate tricalcique et de fluorure de calcium selon la réaction suivante :



Généralement, cette réaction s'effectue à 900°C pendant plusieurs heures. Dans le cas d'une réaction solide/gaz, le gaz provient soit de la sublimation d'un sel solide contenu dans le mélange réactionnel (la synthèse peut alors s'effectuer dans une enceinte fermée), soit par un apport extérieur sous forme d'un balayage du gaz réactif par exemple.

III.4.2. Réactions en phase aqueuse

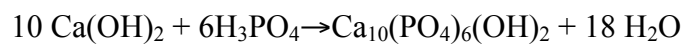
Les synthèses en phase aqueuse se font selon deux procédés différents : la méthode par double décomposition et la méthode par neutralisation. Ces procédés sont actuellement très utilisés pour la production industrielle d'apatite.

a)- Par double décomposition

La méthode par double décomposition consiste à ajouter de façon contrôlée une solution du sel de cation Me^{2+} dans une solution du sel de l'anion XO_4^{3-} . Le précipité est ensuite lavé et séché. Cette technique permet également d'obtenir des apatites mixtes (contenant deux cations différents) avec une maîtrise du rapport Me_1/Me_2 . Les cations sont introduits simultanément dans le réacteur avec le rapport Me_1/Me_2 désiré, cela permet d'éviter une ségrégation lors de la précipitation.

b) Voie par neutralisation

Elle consiste à neutraliser une solution de lait de chaux $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en y ajoutant une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 selon la réaction suivante :



La précipitation dépend de la dissolution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, de la diffusion des ions Ca^{2+} et OH^- ainsi que de l'hydrolyse de H_3PO_4 , ce qui rend donc complexe le contrôle de la réaction afin d'obtenir des poudres de caractéristiques désirées. Cependant, cette méthode reste intéressante en vue d'une application industrielle, elle permet d'obtenir de grandes quantités d'hydroxyapatite pure avec peu de matériel. Généralement, la plupart de synthèses par voie humide entraînent la formation d'une HAp non stœchiométrique (rapport $\text{Ca}/\text{P} \neq 10/6$).

III.4.3. Réactions sol – gel

Le procédé sol - gel est basé sur la polymérisation de précurseurs organométalliques de type alcoxydes $\text{M}(\text{OR})_n$. Après une hydrolyse contrôlée de cet alcoxyde en solution, la condensation des monomères conduit à des ponts oxo puis à un oxyde organique. La polymérisation progressive de ces précurseurs forme des oligomères puis des polymères en augmentant ainsi la viscosité. Ces solutions polymériques conduisent à des gels qui permettent une mise en forme aisée des matériaux (films denses et transparents, poudres ultra-fines, céramiques, ...) avec de nombreuses applications technologiques. De nombreuses études ont montré l'efficacité de cette méthode de synthèse d'apatite surtout pour le dépôt des films minces sur des supports.

Par ailleurs, le choix de la méthode de préparation des apatites dépend de l'application visée. Dans le cas de la préparation des hydroxyapatites à vocation environnementale, nous recherchons des matériaux à faible impact environnementaux, à bas prix, pouvant être obtenus

en grande quantité et ayant une grande porosité. Par conséquent, les réactions en phase aqueuse s'avèrent les mieux adaptées.

III.5. Modification et fonctionnalisation de la surface de l'apatite

La fonctionnalisation de la surface d'une apatite est réalisée selon des procédés en phase liquide. A partir d'une surface bien ordonnée et structurée, les molécules greffées forment des liaisons covalentes ou pseudo-covalentes avec les ions constitutifs de la surface apatitique. Ce greffage doit être réparti de manière homogène en conservant la structure apatitique.

L'hydroxyapatite possède des charges et des sites actifs hydrogénés à sa surface : il s'agit de sites amphotères $\equiv\text{Ca-OH}$ et/ou $\equiv\text{P-OH}$ capables de réagir avec les aditifs organiques pour former des matériaux hybrides organique-inorganique. Le greffage peut être effectué de deux façons : (i) le post-greffage sur une apatite pré-formée et le greffage *in situ* par ajout de la fonction organique à la solution de précurseurs minéraux. La première approche a été utilisée pour l'incorporation des organophosphates tels que l'hexylphosphate, le décylphosphate et l'acide pyrophosphorique, et engendre une variation des propriétés de la surface de l'HAp (acidité et basicité, affinité et réactivité vis-à-vis des molécules, mobilité électrophorétique) [88-89]. D'autres travaux ont été menés sur le greffage de l'organophosphonate (acide phosphonique vinyle (APV)) au sein de la matrice de l'HAp préalablement préparée par double décomposition [90].

Le greffage *in situ* a pour sa part été étudié pour des phosphonates C-POH [91-92] et des aminophosphonate N-C-POH en surface des apatites [93]. L'avantage de cette dernière approche est que le greffon peut modifier à la fois la taille et les propriétés de surface des particules d'apatite et donc la porosité du matériau obtenu.

Dans le cadre de cette thèse, il est à noter que peu de travaux se sont axés l'utilisation des surfaces d'apatites modifiées pour fixer des ions métalliques [94-95].

III.6. Association de l'hydroxyapatite avec des oxydes métalliques

Les oxydes métalliques sont aisément obtenus sous forme de matériaux poreux qui peuvent donc aussi être utilisés pour le piégeage d'ions métalliques. Cependant, leur chimie de surface est moins riche que celle des hydroxyapatites et reste principalement liée aux propriétés acido-basiques des liaisons M-OH. Par contre, ils peuvent présenter certaines

propriétés physico-chimiques (stabilité en milieu acide, propriétés mécaniques) et fonctionnalités (magnétiques, optiques, conductivité...) qui rendent leur utilisation intéressante en association avec l'apatite. Ainsi l'alumine Al_2O_3 et la zirconie ZrO_2 ont été utilisés pour améliorer les propriétés mécaniques de certains implants et favoriser la réactivité du phosphate de calcium avec le tissu vivant [96-98]. De même, multiples travaux ont été réalisés sur le système mixte apatite-silice [99-100], en particulier dans le cadre de l'immobilisation des métaux lourds des solutions aqueuses [101]. Des nanocomposites associant apatite- TiO_2 ont aussi été décrits pour utiliser les propriétés de photocatalyse de l'oxyde de titane pour la dégradation des polluants [102]. Enfin, des composites oxydes de fer-apatite ont été développés pour favoriser la récupération et donc le recyclage du matériau adsorbant [103].

IV. Conclusion et présentation du travail de thèse

Parmi les solides poreux, les hydroxyapatites présentent des propriétés structurales, d'adsorption et d'échange ionique qui peuvent contribuer à leur valorisation. Elles peuvent être utilisées comme biomatériaux et adsorbants. La possibilité de modifier la surface de ces matériaux par des molécules biologiques et/ou de fabriquer des matériaux composites associant apatite et oxydes métalliques a été largement décrite, reflétant la versatilité des matériaux dérivés de l'apatite.

Néanmoins, comme nous l'avons noté, l'étude de l'adsorption d'ions métalliques dans le cadre de l'immobilisation de polluants a été très largement effectuée sur des apatites naturels ou synthétiques pures et très peu sur des organo-apatites ou des nanocomposites incorporant cette phase. Ce sont donc les deux axes que nous avons suivis au cours de cette thèse.

REFERENCES

- [1] Y.-M. Xia, Trace Elements in Health and Diseases. *Biomed Environ Sci.* 1996, 9, 130-136.
- [2] G.C. Becking, The effect of essentiality on risk assessment. *Biol Trace Elem Res*; 1998, 66, 423-438.
- [3] ZL. He, XE. Yang et PJ. Stoffella,. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *J. Trace Elem Med Biol*; 2005, 19, 439-448.
- [4] M. Satoh, H. Koyama, T. Kaji, H. Kito, C. Tohyama, Perspectives on cadmium toxicity research. *Tohoku J Exp Med*, 2002, 196, 23-32.
- [5] P.B. Tchounwou, W.K. Ayensu, N. Ninashvili, D. Sutton, Environmental exposure to mercury and its toxicopathologic implications for public health. *Environ Toxicol.* 2003, 18, 149-175.
- [6] NC. Papanikolaou, EG. Hatzidaki, S. Belivanis, GN. Tzanakakis, A.M. Tsatsakis, Lead toxicity update. A brief review. *Med Sci Mon* 2005, 11, 329-336.
- [7] J.L. Vasseur, J.L. Morel, conséquences de la contamination de sols par les éléments traces sur les plantes. *Comptes rendus de l'académie d'agriculture de France* 2000, 86, 39-48.
- [8] B.J. Alloway, Heavy metals in soils. Blackie academic, professional, London, second edition, 1995.
- [9] F. Karg, Sites polluée par les métaux lourds ; les pollutions les plus anciennes. *Environnement et Technique*, 2001, 212, 91-96.
- [10] D. Baize, Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA édition, Paris, 1997, 410 pages.
- [11] Valeurs de références ou valeurs guides. ANTEA, 2000.
- [12] C. Pagotto, Thèse , Université de poitiers 1999.
- [13] S.R. Taylor, S.M. McLennan, The continental crust its composition and evolution. Blackwell Scientific Publications, Oxford 1985, 312.
- [14] S. Audry, J. Schäfer, G. Blanc, C. Bossy, G. Lavaux, Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). *Appl Geochem*; 2004, 19, 769-786.
- [15] S. Audry, J. Schäfer, G. Blanc, JM. ouanneau, Fifty-year sedimentary record of heavy metal pollution (Cd, Zn, Cu, Pb) in the Lot River reservoirs (France). *Environmental Pollution* 2004, 132, 413-426.
- [16] O. Jacquat, (2008) Long term fate of zinc in contaminated soils: zinc speciation by synchrotron spectroscopy and chemical extractions. Diss. ETH Zurich 179-92.

- [17] K.S. Kasprzak, F.W. Sunderman, K. Salnikow, Nickel carcinogenesis. *Mutat Res Fund Mol Mech Mutagen* 2003, 533, 67-97.
- [18] M.P. Cadmium carcinogenesis. *Mutat Res Fund Mol Mech Mutagen* 2003, 533, 107-120.
- [19] L. Sigg, P. Berha, W. Stumm, "Chimie des milieux aquatiques, Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement" 1999, 567.
- [20] J.O. Nriagu, *The biogeochemistry of lead in the environment*, Ed JO Nriagu, Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 1978.
- [21] S. Montinaro, A. Concas, M. PiSII, G. Cao, «Immobilization of heavy metals III contaminated soils through ball milling with and without additives». *Chemical Engineering Journal*, 2008, 142, 271-284.
- [22] H. C. H. Hahne, W. Kroontje, Significance of pH and chloride concentration on behaviour of heavy metal pollutant : mercury (II), cadmium (II), zinc (II), and lead (II), *Journal of Environmental Quality* 1973, 2, 444-450.
- [23] W.M. Latimer, *The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution*. Prentice-hall, Engle-wood Cliffs, NJ, USA, 1952, 281.
- [24] D. Rai, B.M. Sass, D.A. Moore, Chromium (III) hydrolysis constants and solubility of chromium (III) hydroxide. *Inorg. Chem.* 1987, 26, 345-349.
- [25] R. Lyva-ramos, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-coronado, J. Mendoza-Barron, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1995, 62, 64-67.
- [26] E. Nieboer, A. Jusys, *A Biologic chemistry of chromium*. *Advances in environmental Sciences and Technology* 1988, 20, 21-81.
- [27] V. Balzani, V. Carassiti, *Photochemistry of coordination compound*. Academic Press London 1970.
- [28] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Masson. 1959, 14, 167.
- [29] M.E. Losi, C. Amrhein, Factors affecting chemical and biological reduction of hexavalent chromium in soil. *Environmental Toxicological and chemistry*. 1994, 13, 1727-1735.
- [30] A. Manceau, D. Chateigner, W. P.Gates, Polarized EXAFS Distance-valence least squares modeling (DVLS) and quantitative texture analysis approaches to the structural refinement 1996.
- [31] L. Charlet, P. W. Schindler, L. Spadini, G. Furrer, M. Zysset, Cation adsorption on oxides and clays: The aluminium case. *Aquatic science* 1993, 55, 291-303.
- [32] G. Macchi, D. Marani, M. Pagano, G. Bagnuolo, A bench study on lead removal from battery manufacturing wastewater by carbonate precipitation, *Water Research*, 1996, 30, 3032-3036.

- [33] S. Sugiyama, M. Fujisawa, T. Koizumi, S. Tanimoto, K. Kawashiro, T. Tomida, H. Hayashi, Immobilization of aqueous heavy metal cations with phosphates and sulfates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2003, 76, 2419–2422.
- [34] A. Ringbom, "Les complexes en chimie analytique", Paris, 1967, 369.
- [35] R.R. Navarro, K. Sumi, M. Matsumura, Heavy metal sequestration properties of a new amine-type chelating adsorbent, *Water Science and Technology*, 1998, 38, 195-201.
- [36] J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia, M. Lindo, V. Gascón, Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica, *Journal of Hazardous Materials* 2009, 163, 213-221.
- [37] I.G. Shibi, T.S. Anirudhan, Adsorption of Co(II) by a carboxylate-functionalized polyacrylamide grafted lignocellulosics, *Chemosphere* 2005, 58, 1117-1126.
- [38] J. H. Park, D. Lamb, P. Paneerselvam, G. Choppala, N. Bolan, J. Chung, Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal contaminated soils *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185, 549-574.
- [39] B.J. Alloway, *Heavy metals in soils*. Blackie academic, professional, London, second edition, 1995
- [40] M.M. Dubinin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1979, 1961.
- [41] UICPA 1985 – types d'isothermes de physisorption.
- [42] S.J. Gregg, K.S. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London 1982
- [43] *Handbook*, 82nd Ed, 2001
- [44] I. J. Buerge, S. L. Hug, Kinetics and pH dependence of chromium (VI) reduction by iron (II). *Environmental Science and Technology* 1997, 31, 1426-1432.
- [45] F. Charles, Jr. Base, E.M. Robert, *The Hydrolysis of cations*. a Wiley- Interscience Publication, John Wiley & Sons, New York. London. Sydney. Toronto
- [46] M.J. Avena, C.E. Giacomelli, C.P. De Pauli, Formation of Cr (III) hydroxides from chrome alum solutions: Precipitation of active chromium hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 180, 428-435.
- [47] R.P. Daigle, D. Benett, Effluent chrome recovery at thru-blu. *J. Amer. Leather Chemists Assoc.*, 1986, 81, 305-311.
- [48] D.A. Boast - large scale chrome recovery from chrome wash liquors. *J. Amer. Leather Chemists Assoc.*, 1988, 83, 17-23
- [49] G. Macchi, M. Paganot, M. Pettine, M. Santori, G. A. Tiraventi, bench study on chromium recovery from tannery sludge. *Wat. Res.*, 25 (1991) 1019-1026
- [50] R.L. Barlett, J.M. Kimble, *J. Environ. Qual.* 5 (1976) 379.

- [51] D. C. Schroeder, G. F. Lee, - Water, Air, Soil pollut. 4 (1975) 355.
- [52] R. A. Griffin, K.A.U. Anna, R.R. Frost. Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. J. Environ. Sci. Health, 1977, A12(8), 431-449
- [53] M. Loizidou, K.J Haralambous, A. Loukatos, D. Dimitrakopoulou. Natural zeolites and ion exchange behaviour towards chromium. J. Environ. Sci. Health, 1992, A27(7), 1759-1769.
- [54] R. Lyva-ramos, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-coronado, J. Mendoza-Barron. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1995, 62, 64-67.
- [55] A.A. Morozova, Adsorption of chromium (III) and chromium (VI) from aqueous solutions by fibrous carbon sorbents. Russian J. Appl. Chem., 1995, 68, 673-676.
- [56] K.S. Chang, C.F.Lin, D.Y. Lee, S.L. Lo, T. Yasunaga, Kinetics of Cr (III) adsorption / desorption at the Al₂O₃/ water interface by the pressure - jump technique. J. Colloid Interface Sci. 1994, 165, 169-176.
- [57] B. Wehrli, S. Ibric, W. Stumm, Adsorption kinetics of vanadyl (IV) and chromium (III) to aluminium oxide: Evidence for two-step mechanism. Colloids Surf., ,1990, 51, 77-88.
- [58] R. A. Griffin, K.A.U. Anna, R.R. Frost Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals. J. Environ. Sci. Health, 1977, A12, 431-449.
- [59] A. Chakir, J. Bessiere, K.El Kacemi, B.Marouf, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. Journal of Hazardous Materials 2002, 95, 29-46.
- [60] A. A. Morozova - Adsorption of chromium (III) and chromium (VI) from aqueous solutions by fibrous carbon sorbents. Russian J. Appl. Chem., 1995, 68, 673-676
- [61] R. Lyva-ramos, L. Fuentes-Rubio, R.M. Guerrero-coronado, J. Mendoza-Barron - J. Chem. Tech. Biotechnol. 1995, 62, 64-67.
- [62] Y. Xu, F.W. Schwartz, S.J. Traina, Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces, Environ. Sci. Technol. 1994, 28, 1472- 480.
- [63] L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, M.Meyer, P. Barboux, Some factors affecting the removal of lead(II) ions from aqueous solution by porous calcium hydroxyapatite: relationships between surface and adsorption Properties, Adsorption Science and Technology 2006, 24, 506-516.
- [64] J. Carpéna, L. Boyer, M. Fialin, et al., Ca²⁺, PO₄³⁻ = Ln³⁺, SiO₄⁴⁻ coupled substitution in the apatite structure: stability of the mono-silicated fluor-britholite, Earth Plan. Sci., 2001, 333, 373-379.
- [65] J. C. Elliott, "Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates". Amsterdam-London-New York-Tokyo, Elsevier, 1994

- [66] S.V. Dorozhkin, "A review on the dissolution models of calcium apatites". *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*: 2002, 45-61.
- [67] P. Gramain P. Schaad, *Dissolution of Calcium Hydroxyapatite*, *Surfactant Science* 2000, 88, 475-512.
- [68] S. Shimabayashi and M. Nakagaki, *Concurrent adsorption of calcium ion and hydroxyl ion on hydroxyapatite*". *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, 1983, 31, 2976-2985.
- [69] I. D. Smiciklas, S. K. Milonjic, P. Pfendt and S. Raicevic, *The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium (II) ions on synthetic hydroxyapatite*". *Separation and Purification Technology* 2000, 18, 185-194.
- [70] Y. Avnimelech, E. C. Moreno and W. E. Brown, *Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite*, *Journal of Research of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry*, 1972, 77A, 149-153.
- [71] S.V. Dorozhkin, *Surface reactions of apatite dissolution*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 191, 489-497.
- [72] A. N. Smith, A. M. Posner, J. P. Quirk, *Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 48, 1974, 442-449.
- [73] J. C. Elliot *structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphate*, *studies Inorganic chemistry* 18, 1msterdam, London, New York, Tokyo, Elsevier 1994.
- [74] L. Wu, W. Forsling, P. W. Schindler, *Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution*". *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 147, 178-185.
- [75] A. N. Smith, A. M. Posner and J. P. Quirk, *Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1974, 48, 442-449
- [76] M. Kukura, L.C. Bell, A. M. Posner, J.P. Quirk, *Radioisotope determination of the surface concentrations of calcium and phosphorous on hydroxyapatite in aqueous solution*, *Journal of Physical Chemistry* 1972, 76, 900-904
- [77] J.M. Cases, P. Jacquier, S. M. Smani, J. E. Poirier, J.Y. Bottero, *Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité*, *Revue de l'Industrie Minérale*, Janvier-Février: 1989, 122-133.
- [78] L. Wu, W. Forsling, P. W. Schindler, *Surface Complexation of Calcium Minerals in Aqueous Solution*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1991, 147, 178-185.
- [79] Q.Y Ma, S.J. Trania and T.J. Logan, *In situ Lead immobilization by apatite*, *Environmental Science and Technology* 1993, 27, 1803-1810
- [80] M-V. Ruby. A Davis and A. Nicholson. *In Situ Formation of Lead phosphates in Soils as a Method to Immobilize*, *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 646-654.

- [81] T. Suzuki, T. Hatsushika, M. Miyake, Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation-exchangers: Part 2, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1982), 78, 3605-3611.
- [82] Y. Takeuchi, T. Suzuki, H. Aria, A Study of equilibrium and mass transfer in process for removal of heavy-metal ions by hydroxyapatite, *Journal of chemical Engineering Japan* 1988, 21, 98-100
- [83] T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa, Synthetic hydroxyapatites employed as inorganic cation-exchangers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1981, 77, 1059-1062.
- [84] X. Cao, L.Q. Ma, D.R. Rhue, C.S. Appel, Mechanisms of lead, copper, and zinc retention by phosphate rock, *Environmental Pollution* 2004, 131, 453-444
- [85] E. Valsami-Jones, K.V. Radgnarsdottir, A. Putnis, D. Bosbach, A.J. Kemp, G. Cressey, The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7, *Chemical Geology*, 1998, 151, 215-233.
- [86] Q.Y. Ma, S.J. Trania and T.J. Logan. In situ Lead immobilization by apatite, *Environmental Science and Technology*, 1993, 27, 1803-1810
- [87] E. Valsami-Jones, K.V. Radgnarsdottir, A. Putnis, D. Bosbach, A.J. Kemp, G. Cressey, The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7, *Chemical Geology*, 1998, 151, 215-233.
- [88] H. Tanaka, M. Futaoka, R. Hino, Surface modification of calcium hydroxyapatite with pyrophosphoric acid, *Journal of Colloid and Interface Science* 2004, 269, 358.
- [89] H. Tanaka, A.Y. asukawa, K. Kandori, T. Ishikawa, Surface modification of calcium hydroxyapatite with hexyl and decyl phosphates, *Physicochemical and Engineering Aspects* 1997, 125,53.
- [90] H.W. Choi, H. J. Lee, K.J. Kim, H.M Kim, S.C Lee, Surface modification of hydroxyapatite nanocrystals by grafting polymers containing phosphonic acid groups, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 304, 277.
- [91] L. El Hammari, A. Laghzizil, P. Barboux, A. Saoiabi, M. MEYER, Chemical modification of porous calcium hydroxyapatite surfaces by grafting phenylphosphonic and phenylphosphite acids; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2006, 289, 84-88.
- [92] L. El Hammari, H. Marroun, A. Laghzizil, A. Saoiabi, C. Roux, J. Livage, T. Coradin Organically modified porous hydroxyapatites: A comparison between alkylphosphonate grafting and citrate chelation, *Journal of Solid State Chemistry* 2008, 181, 848-854.
- [93] S. Saoiabi, S.El Asri, A. Laghzizil, T. Coradin, K. Lahlil, Nanoporous surface of organofunctionalized hydroxyapatite fabricated from natural phosphate rock, *Materials Letters* 2010, 64, 2679-2681

- [94] U. Ulusoy, R. Akkaya, Adsorptive features of polyacrylamide–apatite composite for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} , *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 163, 98–108.
- [95] S. Saoiabi, S. El Asri, A. Laghzizil, K. Lahlil, T. Coradin, , J. L. Ackerman, Lead and zinc removal from aqueous solutions by aminotriphosphonate-modified natural phosphates, *Journal of Hazardous Materials* (submitted)
- [96] I. Mobasherpour, M. S. Hashjin, S. S. Razavi Toosi, R. D. Kamachali, Effect of the addition $ZrO_2-Al_2O_3$ on nanocrystalline hydroxyapatite bending strength and fracture toughness, *Ceramics International*, 2009, 35, 1569-1574.
- [97] V. V Silva, R. Z Domingues, F. S Lameiras, Microstructural and mechanical study of zirconia-hydroxyapatite (ZH) composite ceramics for biomedical applications, *Composites Science and Technology*, 2001, 61, 301-310.
- [98] R. Artır, Ş.Avcı, I. Küçük, Effect of mullite–zircon addition on sintering and mechanical properties of hydroxyapatite, *Journal of Biomechanics*, 2011, 44, 10.
- [99] J.L. Xu, K.A. Khor, Chemical analysis of silica doped hydroxyapatite biomaterials consolidated by a spark plasma sintering method *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2007, 101, 187-195.
- [100] L. Borum, O. C. Wilson Jr., Surface modification of hydroxyapatite. Part II. Silica, *Biomaterials*, 2003, 24, 3681-3688.
- [101] O. G. Silva, E C. F Silva, M. G. Fonseca, N. H. Luiza, A. C. Arakaki, Hydroxyapatite organofunctionalized with silylating agents to heavy cation removal, *J. of Colloid. and Interface Science*, 2006, 302, 485–491
- [102] T. Nonami, H. Hase, K. Funakoshi, Apatite-coated titanium dioxide photocatalyst for air purification. *Catalysis Today*, 2003, 96, 113-118.
- [103] E. B. Ansar, M. Ajeesh, Y. Yokogawa, W. Wunderlich, H. Varma, Synthesis and Characterization of Iron Oxide Embedded Hydroxyapatite Bioceramics, *Journal of the American Ceramic Society* , DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.05033.

Chapitre II

Modification de la surface des apatites phosphocalciques par les acides carboxyliques et étude de la sorption de métaux

**Role of carboxylate chelating agents on the chemical, structural and textural properties
of hydroxyapatite**

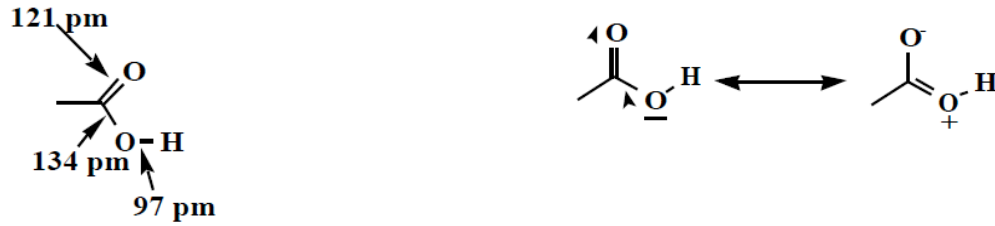
K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, A. Saoiabi, A. Laghzizil, T. Coradin, *Dalton Trans.*, 39,
10644-10651 (2010).

Introduction

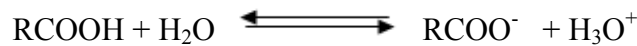
La solubilité et la réactivité de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAp) dépendent de différents paramètres tels que la taille des grains, la porosité et la cristallinité [1-2]. En outre, les hydroxyapatites poreuses sont bien connues pour leurs propriétés de surface et d'échange ionique avec diverses substances organiques et inorganiques [3-6]. Les modifications de la surface de l'apatite ont principalement été réalisées par post-greffage d'espèces organiques ou biologiques [7-12]. Au contraire, très peu d'études ont été consacrées à la modification en une seule étape au cours de la fabrication des nanoparticules de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Une possibilité est d'utiliser des molécules organophosphorés qui remplacent une partie des phosphates inorganiques PO_4^{3-} [13-16]. Ces procédures permettent non seulement le greffage homogène de la fonction organique sur l'ensemble du volume du matériau, mais, les organophosphonates peuvent inhiber la croissance cristalline des particules de phosphate de calcium. Une autre stratégie repose sur la fonctionnalisation de surface et le contrôle simultané de la structure d'apatite à l'aide de la chélation des ions Ca^{2+} [17-19]. En conséquence, les acides carboxyliques apparaissent comme des modificateurs de surface les plus prometteurs en raison de leur forte affinité pour la complexation des ions Ca^{2+} pouvant conduire à l'inhibition de la croissance cristalline des particules d'apatites formées [20-26]. Dans ce travail, nous avons évalué une série d'acides carboxyliques selon la longueur de la chaîne carbonylée et le nombre de fonctions acides $-\text{COOH}$. Leur impact sur la formation des apatites et leurs propriétés d'adsorption de métaux a été étudié.

I. Généralités sur les carboxylates et leurs réactivités

Le terme acide carboxylique désigne une molécule comprenant un groupement carboxyle $-\text{COOH}$. Ce sont des acides et leurs bases conjuguées sont appelées carboxylates. En chimie organique, un carboxyle est un groupe fonctionnel composé d'un atome de carbone, lié par une double liaison à un atome d'oxygène et une liaison simple à un groupement hydroxyle. Les trois liaisons $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ et $\text{O}-\text{H}$ sont polarisées, par conséquent la fonction acide carboxylique est fortement polaire à la fois donneur et accepteur de liaisons hydrogènes. Les deux atomes d'oxygène portent chacun deux doublets libres. La longueur de la double liaison est du même ordre de grandeur que dans les composés carbonylés. La liaison simple est, cependant, beaucoup plus courte ; ce qui peut s'interpréter par la conjugaison entre le doublet libre de l'oxygène O et la double liaison $\text{C}=\text{O}$. On retrouve cette conjugaison dans l'anion carboxylate où les deux liaisons $\text{C}-\text{O}$ sont équivalentes.

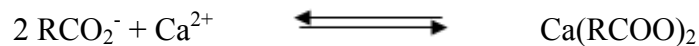


En solution aqueuse, l'acide se dissocie partiellement en ion carboxylate, selon l'équation-bilan :

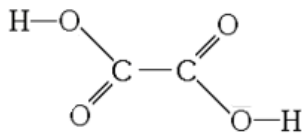


Ce sont des acides faibles dans l'eau (pK_a entre 4 et 5).

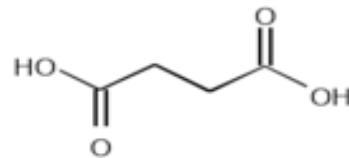
La complexation avec les ions Ca^{2+} avec les carboxylates RCOO^- est donnée selon l'équation de la réaction :



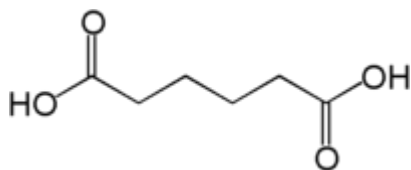
Le choix des acides donnés par la figure II-1 a été réalisé sur la base du nombre de fonctions COOH et de la longueur de la chaîne carbonylée, il s'agit alors les acides oxalique, adipique, succinique et citrique.



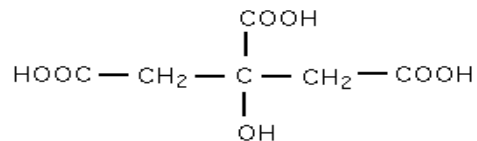
Acide oxalique



Acide succinique



Acide adipique



Acide citrique

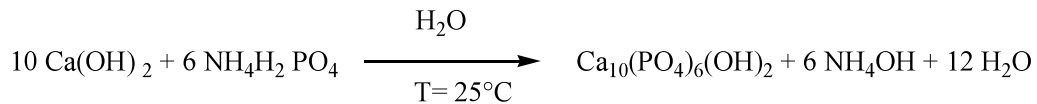
Figure II-1 : Structures chimiques des acides (a) oxalique, (b) succinique, (c) adipique et (d) citrique.

II. Préparation des hydroxyapatites organiquement modifiées par les carboxylates

II.1.Cas de l'apatite de référence HAp

L'hydroxyapatite phosphocalcique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAp) a été préparée par voie de neutralisation modifiée entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en milieu aqueux. En effet, $\text{Ca}(\text{OH})_2$

présente de bonnes caractéristiques pour l'obtention de nanoparticules d'apatite. Son attaque par l'acide H_2PO_4^- conduit à la libération des ions OH^- en solution induisant ainsi la basicité nécessaire au milieu réactionnel pour ne pas former les phosphates acides, qui peuvent altérer la structure apatitique formée et modifier par la suite les propriétés de surface du solide préparé. La composition des solutions du calcium et phosphate est choisie selon la stœchiométrie de l'équation de la réaction suivante dont le rapport atomique $\text{Ca/P} = 10/6=1,67$.



Deux solutions ont été préparées :

Solution A : Dans un ballon de 500 mL, on dissout 14,82 grammes de Ca(OH)_2 dans 200 mL d'eau distillée. Le mélange réactionnel est agité pendant 1 h 30 min à la température ambiante.

Solution B : On dissout 13,81 g de dihydrogénophosphate d'ammonium $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ dans 100 mL d'eau distillée.

Enfin, nous ajoutons la solution B à la solution A. Le mélange est laissé sous agitation magnétique continue à la température ambiante. Après avoir laissé mûrir le précipité obtenu pendant une durée optimale de 48 h, il est filtré à chaud sur Büchner, puis séché à l'étuve pendant une nuit. La poudre obtenue est calcinée dans un four tubulaire à 900°C pendant trois heures.

II.2.Cas des apatites modifiées par les carboxylates

Les hydroxyapatites modifiées par les carboxylates ont été préparées par une procédure similaire à celle de HAp pure, à la différence que les solutions d'acide carboxylique ont été additionnées sur celle des suspensions de Ca(OH)_2 . A température ambiante, on dissout 1,667 mole de Ca(OH)_2 dans 200 mL d'eau bidistillée dans un réacteur de volume $V = 1 \text{ L}$. Le rapport molaire acide/calcium = 0,15. Le mélange est laissé à la température ambiante et sous agitation pendant 1 h 30 min puis additionnée à celle du phosphate (Solution B). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant 48 h. Le précipité est filtré et lavé par l'eau distillée, puis séché à l'étuve (100°C) pendant une nuit à la température ambiante. Les poudres obtenues ont été nommées o-HAp (acide oxalique), s-HAp (acide succinique), a-HAp (acide adipique) et c-HAp (acide citrique) (Figure II-1).

III. Caractérisation des matériaux préparés

III.1. Examen par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'identification des phases d'un composé cristallin. Elle donne des informations sur la pureté, la cristallinité et les valeurs des paramètres cristallographiques. Cette méthode d'analyse a été utilisée pour caractériser les différentes phases cristallines présentes dans les matériaux préparés. L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée sur poudre dans les conditions ambiantes de température et de pression. Le diffractomètre des rayons X utilisé est un appareil Philips PW131 équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5454 \text{ \AA}$) et piloté par un ordinateur pour le stockage et le traitement des données.

Les diagrammes de diffraction des rayons X des matériaux synthétisés en présence d'acides carboxyliques après séchage à 100°C sont présentés sur la figure II-2. L'analyse structurale par diffraction des RX montre que la structure apatitique des précipités est conservée quelque soit la formulation de l'acide à intercaler. Cependant, nous constatons que les raies de diffraction deviennent larges lorsque la chaîne carbonylée de l'acide est longue, traduisant une réduction significative de la cristallinité comparée à celle de la référence HAp.

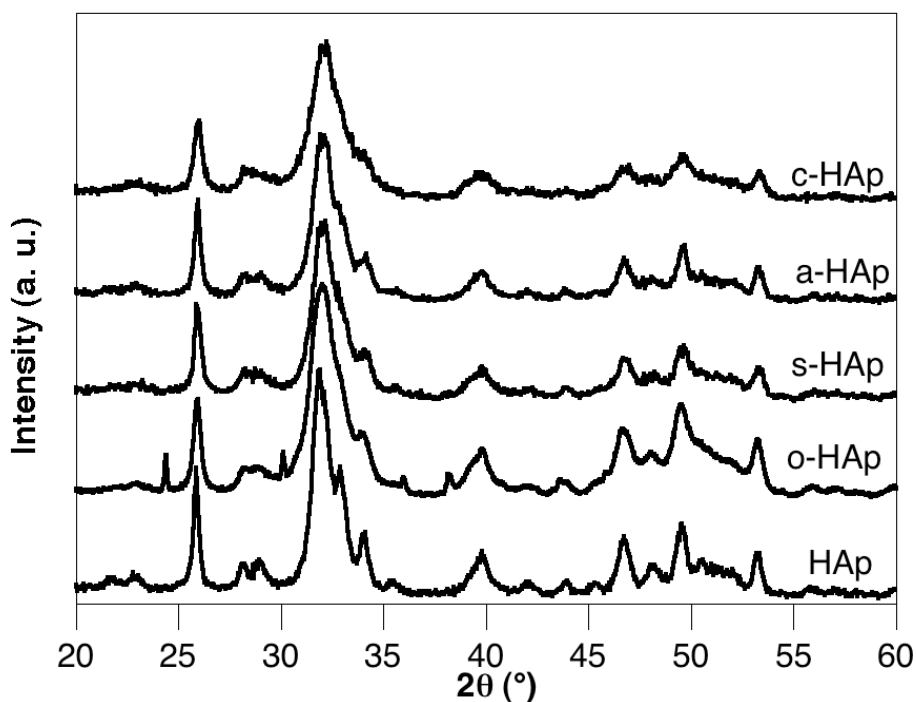


Figure II-2 : Diagrammes de diffraction des RX des précipités organiquement modifiés par les carboxylates et étuvés à 100°C pendant une nuit.

Le traitement thermique à 900°C pendant 3 heures de ces apatites donne des raies de diffraction des RX bien résolues, ce qui traduit une bonne cristallinité des matériaux calcinés à cette température (Figure II-3). Pour les acides citrique et adipique, aucune raie de diffraction étrangère à la phase apatitique n'a été observée. Par contre, en présence des acides, oxalique et succinique, des raies supplémentaires à celles de la phase apatitique sont apparues et sont attribuables à la phase de $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Ceci indique que la présence de ces deux derniers acides dans le mélange réactionnel empêche la formation de l'apatite de rapport atomique Ca/P=1,67 et favorise la formation d'un autre phosphate de calcium attribuable au $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ de rapport molaire Ca/P=1,5. Ce changement structural est expliqué par la neutralisation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par les acides oxalique et succinique, qui est plus favorable que celle relative à la complexation des ions Ca^{2+} par les espèces carboxylates RCOO^- que nous retrouvons dans le cas des autres acides carboxyliques (adipique et citrique).

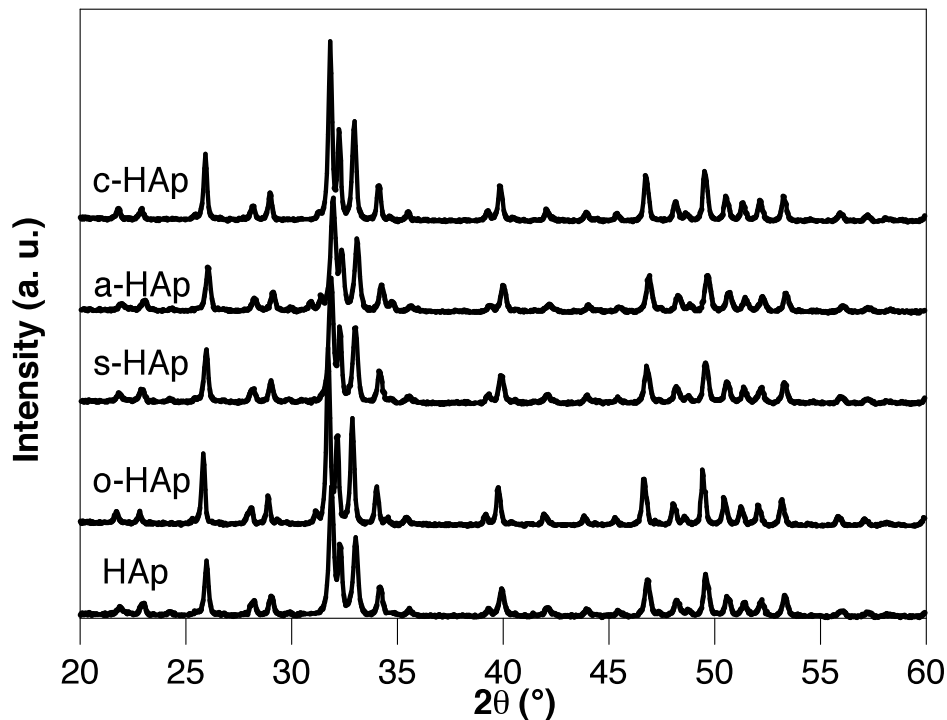


Figure II-3 : Diagrammes de diffraction des RX des poudres d'apatites modifiées et calcinées à 900°C comparées à celui de la référence HAp.

III.2. Examen par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres infrarouges sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier VERTEX 70 (UATRS-CNRTS-Rabat). Le domaine spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les mesures sont réalisées en transmission au

travers de pastilles de KBr dans lesquelles les poudres à analyser sont diluées : une masse de 2 mg de poudre préalablement broyée dans un mortier en Agathe est mélangée avec 300 mg KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange dans une matrice en acier. Les analyses spectrométriques sont réalisées à température ambiante. Cette technique de caractérisation a permis l'identification des différents modes de vibrations des groupements fonctionnels présents dans les différentes apatites préparées. Nous avons également détecté les vibrations des groupements carboxylates RCOO^- lorsqu'ils sont introduits dans la matrice apatitique.

Les spectres infrarouges des apatites préparées sont présentés sur la figure II-4. Les bandes d'absorption des ions PO_4^{3-} se caractérisent par deux domaines d'adsorption situés entre 1100 et 900 cm^{-1} et entre 500 et 600 cm^{-1} . Le premier correspond aux vibrations symétriques et antisymétrique P-O ($\nu_1+\nu_3$) et le second aux vibrations de la déformation O-P-O ($\nu_2+\nu_4$). Les bandes d'adsorption caractéristiques aux carbonates sont situées à 1458, 1430 et 870 cm^{-1} . Deux bandes sont décelées à 3560 et 630 cm^{-1} , caractéristiques de la vibration des groupements hydroxyles OH que ce soient dans les produits étuvés ou calcinés. Ces résultats permettent de confirmer que les produits ainsi modifiés sont des hydroxyapatites. En présence d'acide oxalique, une bande supplémentaire apparaît à 1300 cm^{-1} correspondant à la bande de vibration des ions oxalate $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ alors que les bandes dans le 1600-1650 cm^{-1} correspondent à la fois à la vibration de l'eau adsorbée $\delta(\text{H-O-H})$ et celle des ions COO^- . Pour les apatites modifiées par les acides succinique (s-HAp) et adipique (a-HAp), les bandes correspondants aux vibrations asymétriques des groupements carboxylates sont également identifiées vers 1550 cm^{-1} alors que celles de la vibration symétrique sont apparues vers 1400 cm^{-1} .

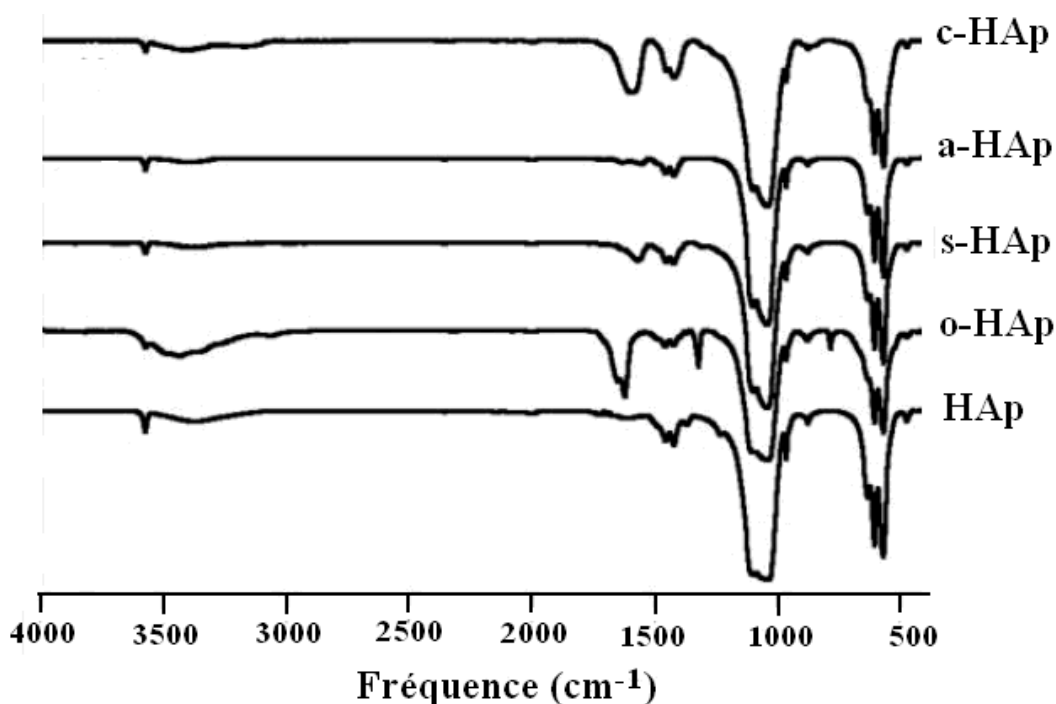


Figure II-4 : Spectres infrarouges des apatites modifiées par les carboxylates comparés à celui de la référence HAp.

Dans le cas de l'hydroxyapatite modifiée par l'acide citrique c-HAp, en raison de la forte teneur en acide organique incorporée, cette dernière bande est clairement visible à 1420 cm^{-1} avec la bande asymétrique déplacée vers une fréquence plus élevée (à environ 1590 cm^{-1}). Visiblement, l'intensité relative des bandes de vibration OH à 3560 cm^{-1} et 630 cm^{-1} par rapport aux bandes de vibration PO_4 à 602 cm^{-1} et 562 cm^{-1} est plus faible en présence des acides organiques.

III.3. Etude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire à l'état solide

Les études de la RMN ont été réalisées sur des spectromètres Bruker Avance III 300 et 500 par Sylvie Masse et Guillaume Laurent au LCMCP. Le détail des conditions d'enregistrement sont indiquées dans la publication correspondant à ce travail [27].

Les spectres RMN- ^1H sont similaires pour tous les échantillons qui sont composés d'un large pic centré à 4,8 et 4,9 ppm et un pic étroit à -0,4 ppm qui correspondent respectivement à l'eau et aux groupements hydroxyles OH de la structure de l'hydroxyapatite (Figure II-5).

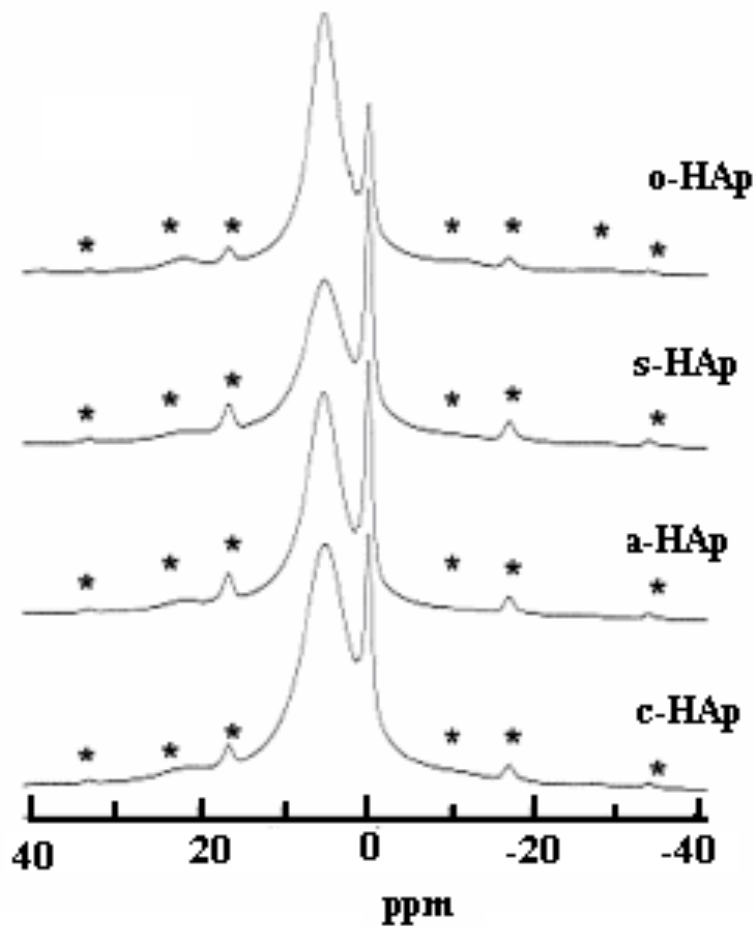


Figure II.5 : Spectre ^1H MAS pour les apatites modifiées (* indiquent les bandes de rotation).

Des informations complémentaires sont obtenues par l'enregistrement des spectres $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C CP MAS, présentés sur la figure II-6. Dans le cas de l'hydroxyapatite modifiée o-HAP, un seul pic est observé à 167,9 ppm. Par contre pour le produit s-HAP, en plus du signal à 31,8 ppm correspondant aux atomes de carbone du squelette moléculaire, un pic intense est observé à 184,6 ppm et l'autre de très faible intensité est situé à 169,1 ppm. Une situation similaire est observée pour les échantillons a-HAp et c-HAp où, en plus des signaux des atomes de carbone du squelette moléculaire dans la gamme 25-75 ppm, un signal intense à 185,1 ppm et 180,3 ppm respectivement est observé, avec une résonance de faible intensité à 169,7 ppm et 169,9 ppm.

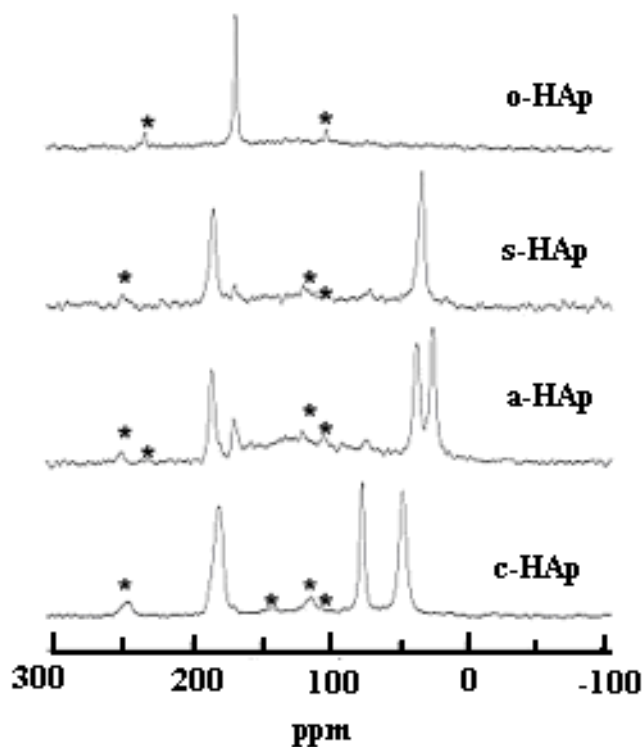


Figure II.6 : Spectre $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P CP MAS (temps de contact = 2 ms) pour les apatites modifiées (* indiquent les bandes de rotation).

Sur la base de la littérature, les signaux de faible champ correspondent à des groupements carboxylates tandis que les composantes à haut champ sont attribuées à la présence des ions carbonates dans la structure des solides. Une exception est observée pour le composé oxalate où le signal de l'atome de carbone de groupement carboxylate se trouve à un déplacement chimique à proximité aux carbonates CO_3^{2-} [28]. Pour tous les échantillons, le signal attribué aux ions carbonates se trouve entre les pics de résonance attendus, correspondant au type B (c.-à-d substitution du phosphate) et au type A (c.-à-d substitution d'hydroxyle). Cette raie est large en accord avec la faible cristallinité des matériaux [29-30].

Les matériaux ont ensuite été étudiés par la RMN du ^{31}P à l'état solide. Les spectres HPDec-MAS du ^{31}P montrent une seule résonance large pour toutes les apatites organiquement modifiées, comprise entre 2,8 et 2,9 ppm correspondant à l'atome de phosphore inorganique des groupements PO_4^{3-} dans la structure apatitique (Figure II-7). Ces résultats sont en bon accord avec d'une part ceux de la diffraction des RX où nous avons

obtenu une seule phase phosphatée caractéristique de la structure de l'apatite et d'autres part ceux décrits dans la littérature [29].

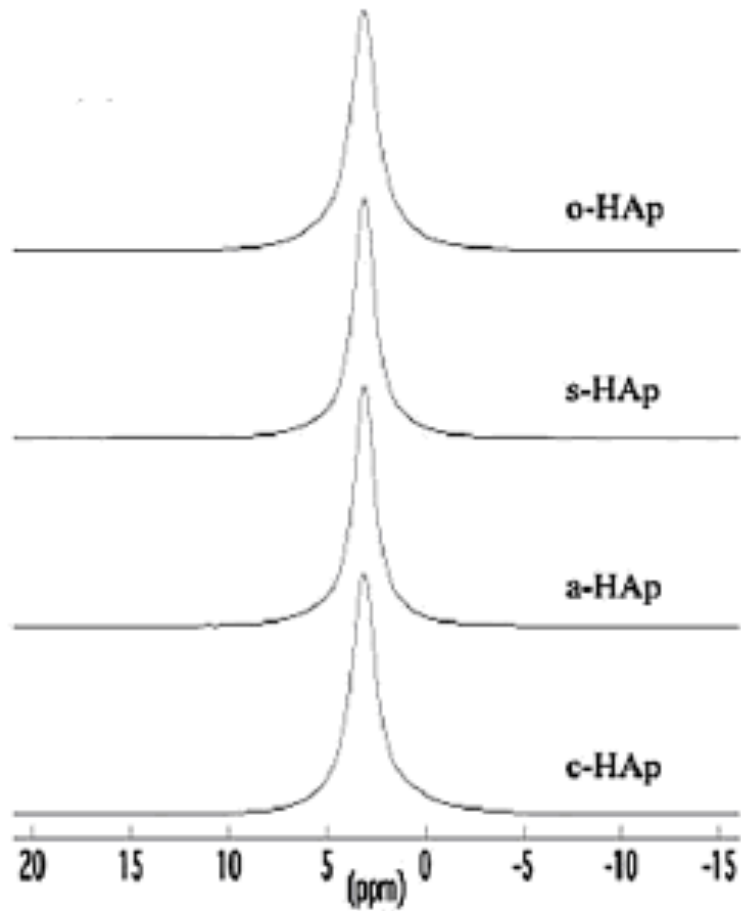


Figure II-7 : Spectres HPDEC-MAS du ^{31}P des différents échantillons

Cependant, les spectres CP-MAS $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ enregistré avec un temps de contact de 2 ms suggère que le signal est asymétrique avec un pic étroit centré près de 2,9 ppm et un large signal à une faible valeur de déplacement chimique (Figure II-8).

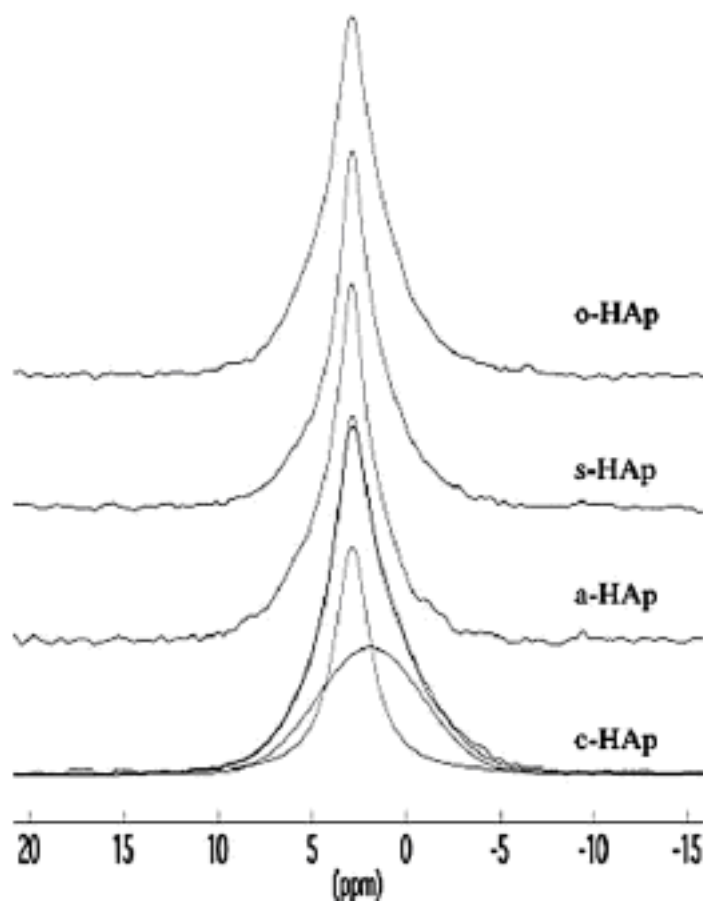


Figure II-8 : Spectres CP MAS $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ (temps de contact = 2 ms) pour les apatites modifiées. La déconvolution du signal CP en deux composantes est également montré pour le c-HAp.

Ce résultat a été confirmé en faisant varier le temps de contact. L'intensité de signal étroit, à faible champ, augmente lentement avec le temps de contact, alors que dans le même temps l'intensité du signal large, à haut champ, augmente rapidement, puis diminue (Figure II-9). Cela signifie que le premier signal, qui est une composante étroite de type Lorentzien, est régi par une loi $T_{\text{H-P}}$ de relaxation croisée, qui est typique pour une structure rigide et bien cristallisée dans lesquelles les noyaux ^1H et ^{31}P sont loin les uns des autres, comme prévu pour les structures de l'apatite [31]. Par contre, le second signal, une composante large de type Gaussien, suit une relaxation $T_{1\rho}$ décroissante avec un maximum d'intensité atteint pour un faible temps de contact, qui est le plus probablement attribuable à une couche hydratée et désordonnée.

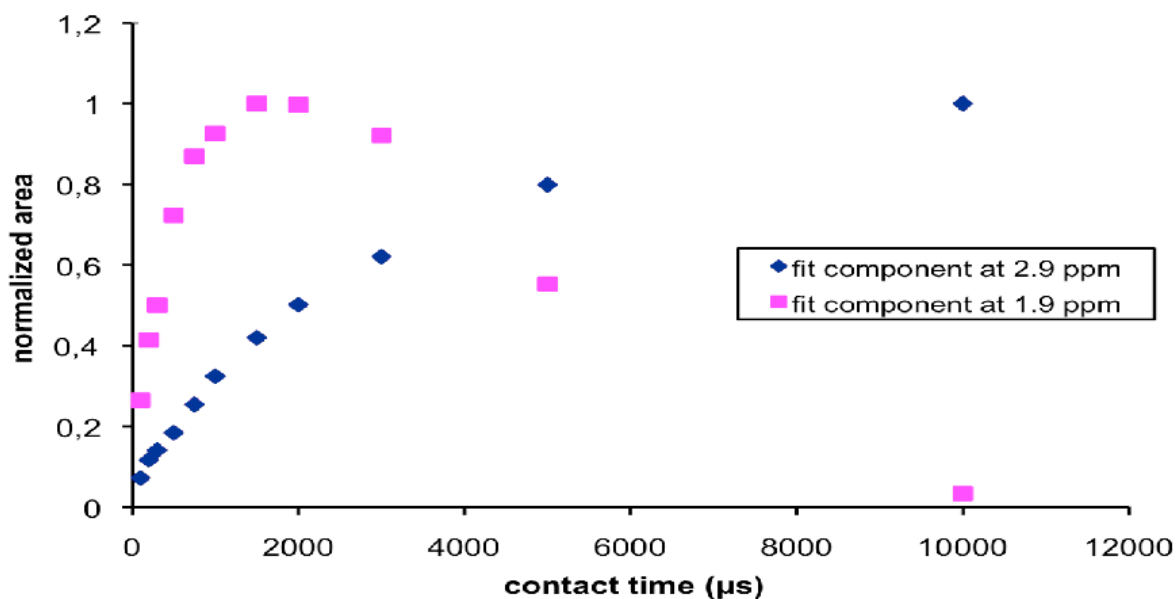


Figure II-9: Courbes de montée de polarisation $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ pour c-HAp.

En outre, la largeur de raie de ces deux composantes enregistrées pour c-HAp dans les deux champs magnétiques différents ($B_0 = 7,0$ et $11,7$ T) a montré une réduction apparente en ppm pour la composante Lorentzienne, mais non pas pour la composante Gaussienne (Figure II-10). Cependant, la largeur de raie Lorentzienne exprimée en Hz est indépendante du champ. Ces observations confirment l'hypothèse que la raie Lorentzienne est gouvernée par la relaxation T_2 , correspond d'un environnement bien défini, tandis que la composante Gaussienne est liée à la distribution des sites, comme attendue pour les phases amorphes. Ainsi, la résonance à champ faible peut être attribuée à une apatite cristallisée alors que le signal à haut champ correspond à une apatite désordonnée fortement hydratée, probablement située à la surface du matériau.

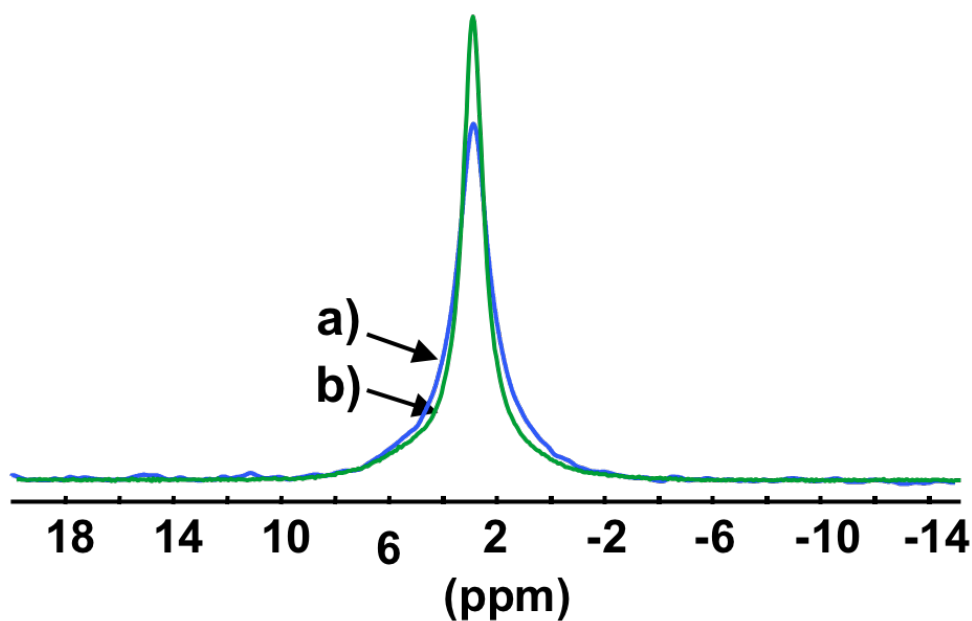


Figure II-10: Spectre $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ CP MAS de c-HAp avec un temps de contact de 10 ms à a) 7.0 T and b) 11.7 T.

Pour clarifier ce point, les expériences de découplage $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ HETCOR à 2D ont également été réalisées (Figure II-11). Deux corrélations distinctes existent, d'abord entre la résonance du phosphore ^{31}P à 2,9 ppm et à -0,4 ppm dans la dimension du proton et la deuxième entre la résonance ^{31}P à 1,9 ppm et la large résonance de ^1H centrée à environ 4,8 ppm. Aucune corrélation n'a été observée ni entre le pic étroite de ^{31}P à 2,9 ppm et la large résonance de ^1H à 4,8 ppm, ni entre le pic large à 1,9 ppm ^{31}P et le pic étroit ^1H à -0,4 ppm, ce qui confirme nos attributions précédentes.

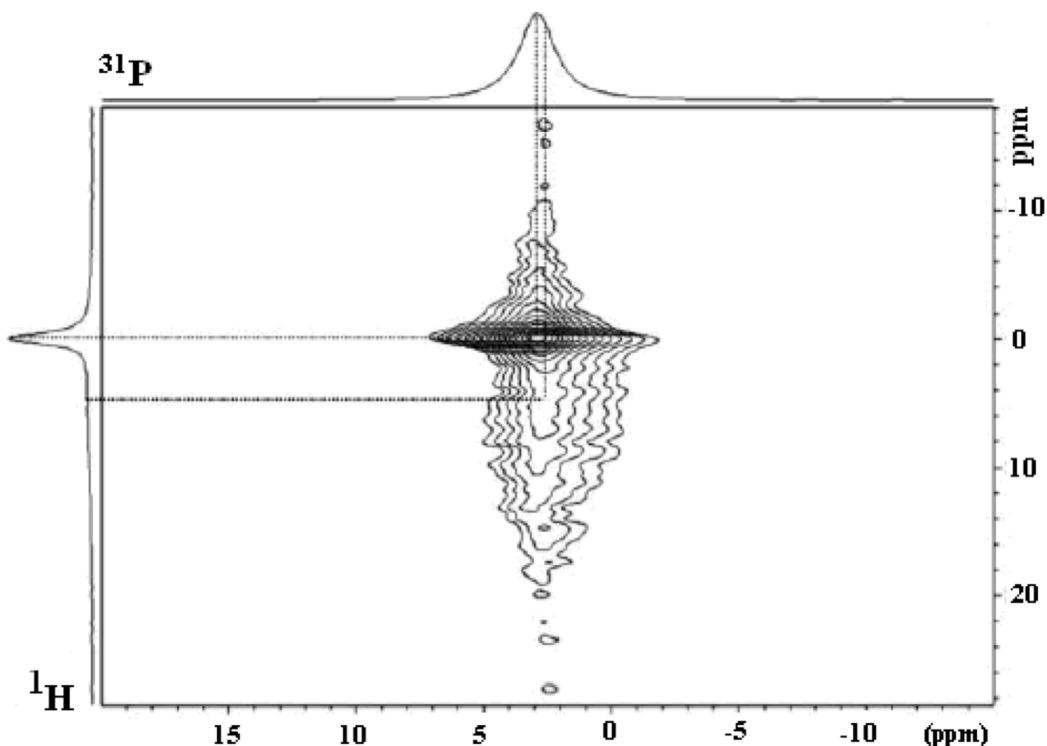


Figure II-11 : Spectre 2D $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P HETCOR CP c-HAp (temps de contact = 10 ms). Les lignes en pointillées ont été ajoutées pour guider le lecteur.

III.4. Analyses thermiques

Le comportement thermique des apatites modifiées par les carboxylates a été étudiée par analyse thermogravimétrie ATG couplé à l'analyse thermique différentielle ATD, qui permet de mettre en évidence les transferts de matière mis en jeu au cours du traitement thermique. Pour ce faire, les analyses thermogravimétriques ont été réalisées de la température ambiante à 1000 °C, sous un courant d'un mélange de gaz (air-argon) avec une montée de vitesse en températures de 10 °C/ min. D'après la figure II-12, tous les échantillons montrent des profils similaires, ils présentent trois étapes de perte de masse : la première est enregistrée entre 25°C-200°C correspondant à la désorption de l'eau adsorbée à la surface du solide et de certaines matières organiques légères peu liées au solide, et la seconde étape entre 200°C et 500°C correspond à la décomposition de la chaîne carbonylée et les fonctions acides COOH incorporés dans la couche d'apatite. Dans cette dernière étape, la perte de poids par rapport au différent matériau est dans l'ordre c-HAp (8% en poids)> a HAp-(4% en poids)> s-HAp, o-HAp (3% en poids)> HAp (<2% en poids). Une dernière perte, de faible intensité, a été aussi observée au-delà de 500°C, qui peut être attribuable à une certaine transformation

structurale des groupements phosphates à savoir la réaction des ions OH^- de l'apatite avec les ions $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ selon les équations suivantes [32]:

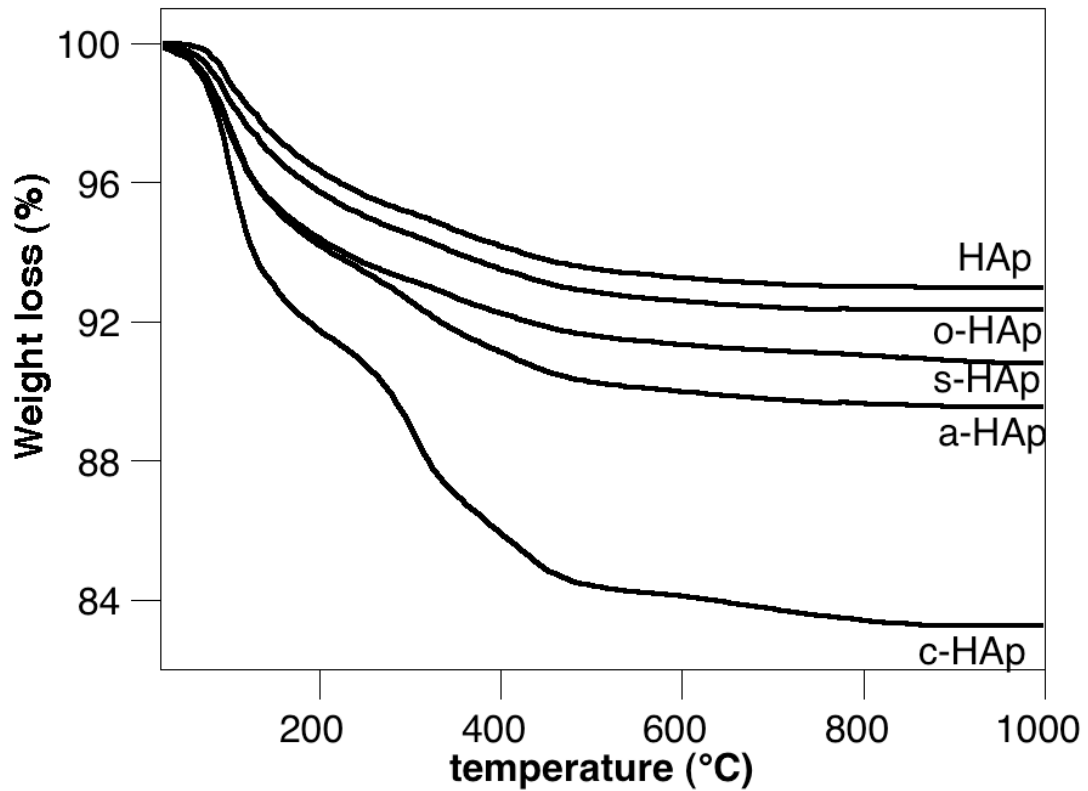
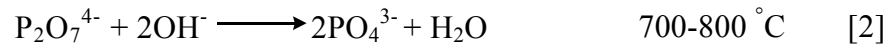


Figure II-12. Courbes d'ATG des apatites modifiées par les acides carboxyliques.

Tableau II-1 : Valeurs de pertes de masse, calculées à partir des courbes d'ATG, des apatites modifiées par les acides carboxyliques.

Apatites	Perte de masse (%)			
	Δm_1 25-200°C	Δm_2 200-500°C	Δm_3 500-800°C	$\Delta m_{(totale)}$
HAp	3,9	2,2	0,3	7,0
o-HAp	4,4	2,8	0,5	7,7
s-HAp	5,7	2,8	0,7	9,2
a-HAp	5,7	4,1	0,7	10,5
c-HAp	8,3	8,0	1,1	16,7

Les quantités des groupements carbonylés incorporés dans la structure apatitique ont une influence certaine sur les taux des pertes de masse des apatites modifiées, en supposant que la combustion de la majorité de ces groupements se réalise principalement entre 200 et 500 °C. Le traitement thermique de ces produits à des températures élevées conduit à l'élimination complète des composés organiques et à la formation d'une hydroxyapatite bien cristallisée $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Les résultats du tableau II-1 montrent que, la perte de masse relative à la combustion de la matière organique entre 200°C et 500°C est très importante dans le cas des acides adipique et citrique, ce qui peut s'expliquer par une complexation des ions Ca^{2+} suivie d'une phosphatation (Figure II-13). Par contre dans le cas des autres acides la perte de masse relative à la quantité de la matière organique liée à l'apatite est relativement faible, suggérant une plus faible interaction avec le calcium.

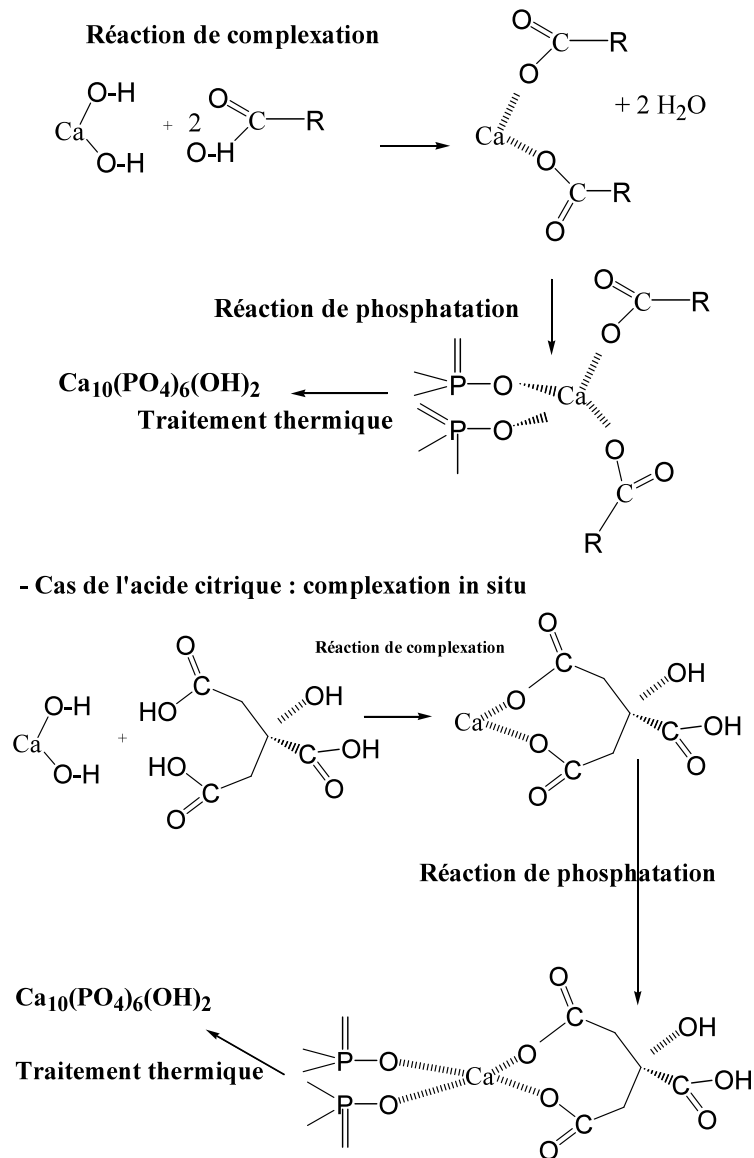


Figure II-13 : Proposition du mécanisme de complexation des ions Ca^{2+} par des acides carboxyliques

III.5. Analyses chimiques

Le carbone organique total (COT) tel que déterminé par la technique de microanalyse élémentaire CHNOS, concorde avec l'analyse ATG (Tableau II-2), il augmente avec le nombre de fonctions COOH et la longueur de la chaîne carbonylée de chaque acide organique. Ceci peut être attribuée à la forte affinité de l'apatite avec les polyacides par le phénomène de complexation et l'établissement des liaisons avec les ions Ca^{2+} , sachant qu'au cours de l'addition de l'acide citrique, par exemple, dans la solution initiale, le calcium peut être complexé par les groupements RCOO^- avant de réagir avec les groupements H_2PO_4^- . Le rapport molaire Ca/P des échantillons de synthèse a également été obtenu par des analyses ICP-AES et varie de 1,60 à 1,71. Il est intéressant de noter que le rapport molaire Ca/P de c-

HAp est proche de celui de la référence, alors que les autres additifs conduisent à des rapports Ca/P significativement beaucoup plus élevés. La variation du rapport Ca/P dépend de la réactivité relative de chaque acide carboxylique avec les ions constitutifs du solide apatitique, ce qui influe sur la masse totale du solide préparé.

Tableau II-2 : Analyses chimiques des apatites modifiées par les carboxyliques : %Ca, %P, rapport molaire calcium / phosphore (Ca/P) et le carbone organique total (% C),

apatite	%Ca	%P	Ca/P	%C
HAp	36,30	17,34	1,60	0,15
o-HAp	36,81	16,65	1,71	1,30
s-HAp	36,28	16,59	1,69	1,85
a-HAp	36,29	16,07	1,69	2,65
c-HAp	35,02	16,68	1,61	4,50

III.6 Caractérisation morphologique par microscopie électronique

Les échantillons se sont avérés difficile à distinguer par microscopie électronique à balayage (MEB) en raison de la présence de matières organiques, étant tous constitués principalement de matériaux granulaires sans relief avec des microplaquettes parfois visibles (Figure II-14).

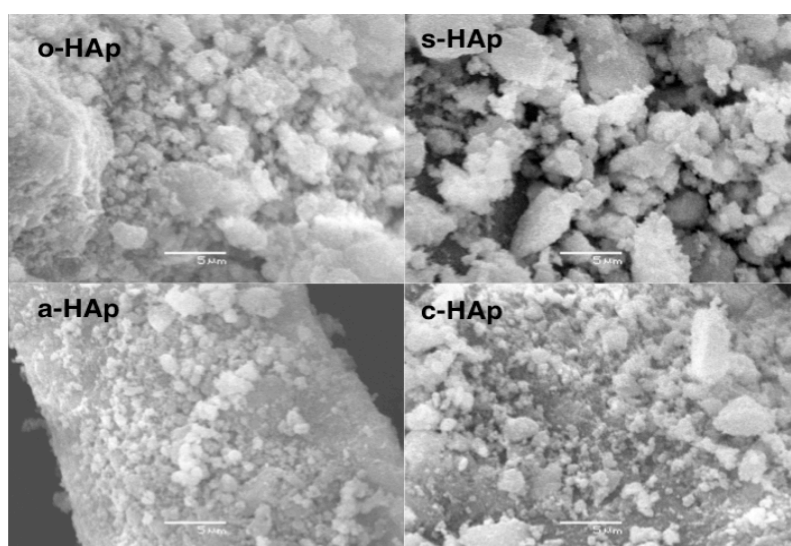


Figure II-14 : Images MEB représentatives des apatites modifiées (barre d'échelle = 5 µm).

Au contraire, les observations par microscopie électronique en transmission (MET) indiquent clairement que ces poudres sont constituées de nanoparticules agrégées (Figure II-15).

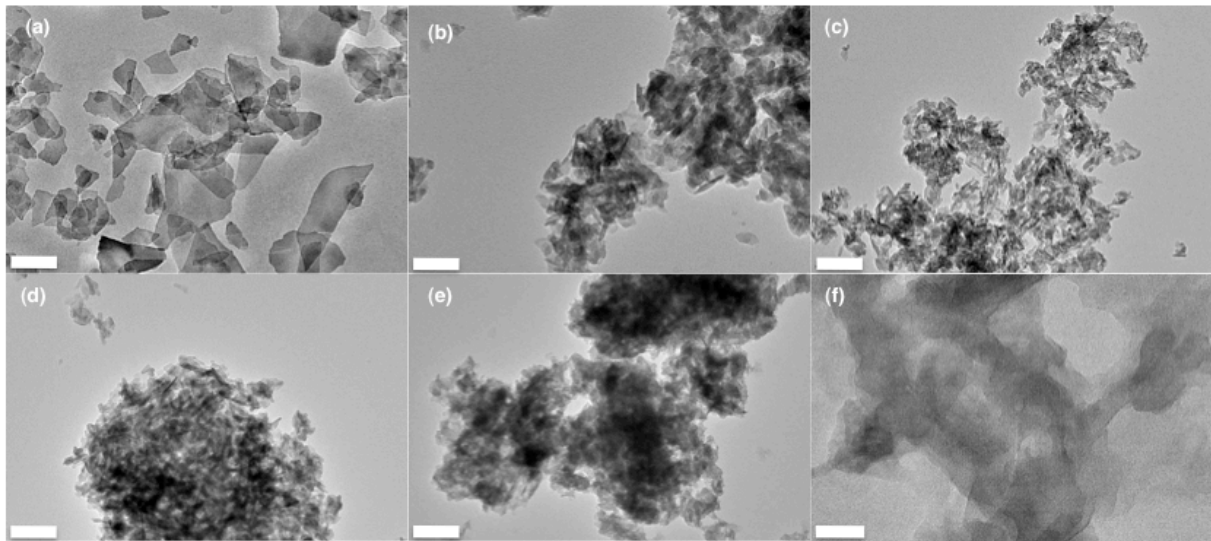


Figure II-15 : Images MET (a) de HAp, (b) o-HAp (c) s-HAp, (d) a-HAp et (e) c-HAp (barre échelle = 100 nm). (f) c-HAp à plus fort grossissement (barre d'échelle = 20 nm).

L'échantillon de référence HAp est composé de plaquettes avec une taille moyenne de 100 nm. En revanche, toutes les apatites modifiées sont constituées de particules en forme de bâtonnets avec parfois des morphologies plaquettaires. Notamment, les apatites o-HAp et s-HAp présentent une structure plutôt ouverte avec des particules individuelles aisées à distinguer. La densité d'agrégation semble augmenter entre le composé a-HAp et le composé c-HAp, qui est formé de nanoparticules peu individualisées et collées par une matrice amorphe, sans doute organique. La taille des nanoparticules varie selon l'acide incorporé, elle est de l'ordre de 20 nm pour o-HAp, 30 nm pour s-HAp et 35 nm pour a-HAp. Dans le cas de c-HAp, la valeur moyenne est de 20 nm.

III.7. Etude par porosimétrie

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur des apatites modifiées par différents acides carboxyliques, comparées à celle de la référence HAp, séchées à 100°C sont représentées sur la figure II-16.

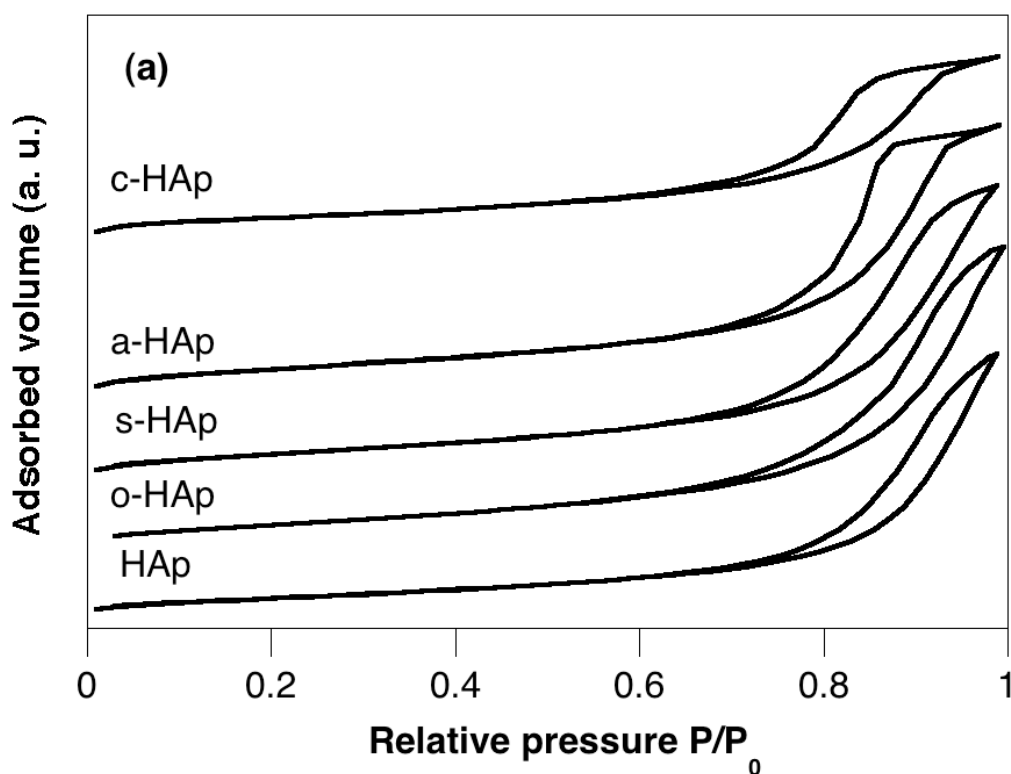


Figure II-16 : Isothermes de sorption de N₂ à 77 K sur les hydroxyapatites modifiées.

La présence d'une hystérèse suggère une mésoporosité de la surface des matériaux étudiés dans lesquels se produit une condensation capillaire. Rappelons que ces isothermes d'adsorption - désorption de N₂ sont de type IV selon la classification de l'IUPAC [33]. Après traitement chimique de l'apatite par divers acides carboxyliques, la boucle d'hystérèse s'étale sur une gamme de pressions relatives assez large. Cet élargissement augmente lorsque le complexant est un triacide ou un diacide avec une chaîne carbonylée plus longue, alors que la boucle d'hystérèse ne change pas significativement dans le cas des solides o-HAp et s-HAp, comparée à celle de la référence HAp. Sur toutes les isothermes, la présence d'une concavité pour les faibles pressions traduit une forte interaction entre les solides et l'azote N₂. Nous constatons que la boucle d'hystérèse pour l'apatite c-HAp se déclenche à une pression relative $p/p^{\circ} = 0,45$, plus basse à $p/p^{\circ} = 0,6$ et $0,65$ respectivement pour o-HAp et HAp.

Les résultats relatifs aux mesures de la surface spécifique (S_{BET}), du volume poreux (V_p) et du diamètre moyen du pore (D_p) des apatites préparées en présence d'acides carboxyliques sont donnés dans le tableau II.3.

Tableau II. 3 : Caractéristiques poreuses des apatites modifiées : surface spécifiques S_{BET} , volume poreux V_p , distribution de la taille des pores D_p et constante C_{BET} .

Apatite	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	D_p (nm)	C_{BET}
HAp	140	0,42	5-50	310
o-HAp	170	0,38	5-40	320
s-HAp	165	0,37	5-30	150
a-HAp	160	0,36	5-15	170
c-HAp	155	0,18	5-12	80

L'analyse des données du tableau montre que la surface spécifique augmente de $140 m^2 \cdot g^{-1}$ pour la référence HAp à $165 m^2 \cdot g^{-1}$ à environ pour l'o-HAp et s-HAp. Donc, la surface spécifique des différentes apatites modifiées augmente lorsque la chaîne carbonylée est courte et le nombre de fonctions COOH est réduit. La valeur maximale de la surface spécifique est obtenue dans le cas de l'acide oxalique ($S_{BET} = 170 m^2/g$). Cependant le volume poreux V_p n'est pas significativement modifié. Pour le composé c-HAp, la valeur de la surface S_{BET} est similaire à celles des apatites o-HAp et s-HAp, mais son volume poreux ($0,18 cm^3 \cdot g^{-1}$) est beaucoup plus faible que ceux de tous les autres échantillons.

Nous avons aussi déterminé la distribution du volume poreux à l'aide de la méthode de BJH (Barrett, Joyner et Halenda), sachant que celle-ci ne prend pas en compte les pores dont le diamètre excède 200 nm. Le modèle de pores considéré est celui de ceux à parois cylindriques dont le rayon varie de 2 à 40 nm. La distribution volumique des mésopores est calculée à partir de la branche de désorption d'azote pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,1 et 0,98, qui donnent des informations sur le diamètre des pores d'accès. Les courbes de distribution volumique de la taille des pores des apatites modifiées par les acides carboxyliques sont illustrées sur la figure II.17

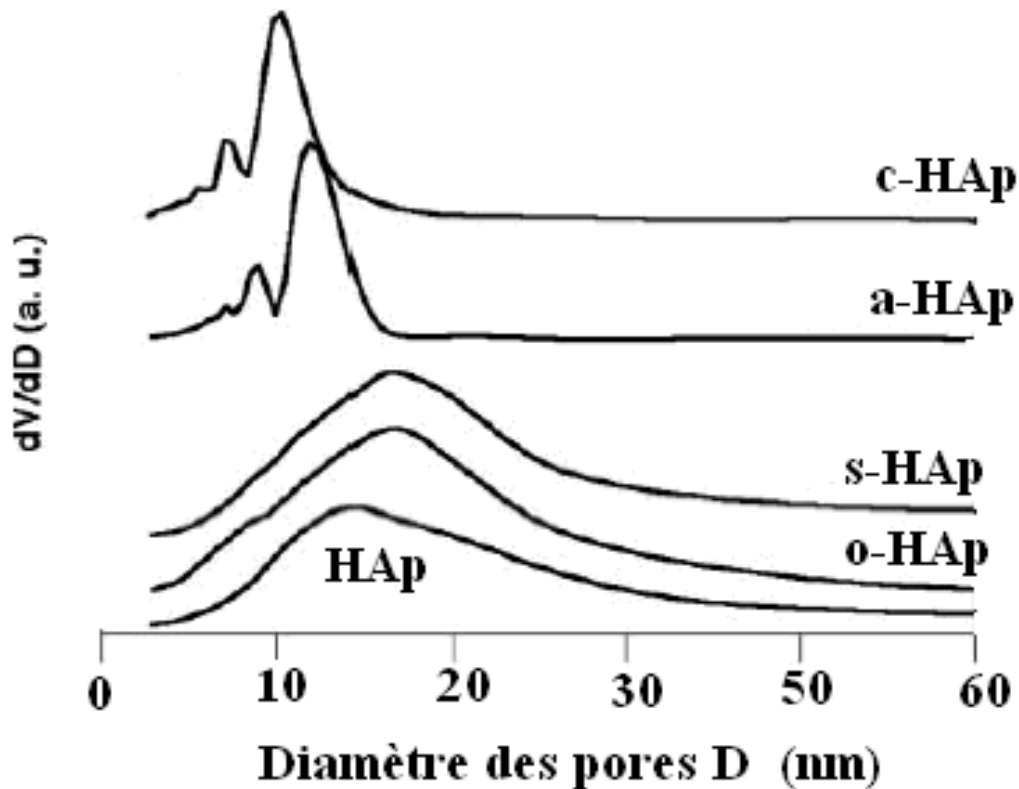


Figure II-17 : Distributions volumiques de taille de pore des apatites modifiées par les acides carboxyliques.

La taille des pores est comprise entre 5 nm et 50 nm pour HAp qui se rétrécit légèrement à moins de 30 nm pour s-HAp. Par contre, la distribution en taille des pores pour a-HAp est beaucoup plus étroite dans la gamme 10-20 nm et une nouvelle population en dessous de 10 nm apparaît, et se rapproche de celle de c-HAp. Les constantes C_{BET} ont également été calculées, qui indiquent l'affinité de la surface du matériau avec le gaz de sorption (N_2). Comme le montre le tableau II.3, les valeurs de C_{BET} des produits HAp et o-HAp sont élevées et similaires (300 environ), tandis que celles de s-HAp et a-HAp ont des paramètres intermédiaires (150 environ), mais le matériau c-HAp a la plus faible C_{BET} (70 environ).

IV. Discussion intermédiaire

La préparation et la caractérisation des organoapatites en présence des acides carboxyliques ont fait l'objet de notre étude. Cette étude nous a permis de déterminer les caractéristiques structurales et texturales des apatites modifiées par divers acides carboxyliques en milieu aqueux. Il est maintenant important d'essayer de comprendre les différences observées en fonction de l'acide carboxylique ajouté.

En présence d'acides carboxyliques, les réactions suivantes peuvent avoir lieu [34] :



En effet, l'oxalate peut établir une liaison faible monodentée avec Ca^{2+} . Cependant, parce qu'il peut relier deux ions calcium ensemble, la précipitation de l'oxalate de calcium se produit facilement. Les acides succinique et adipique agissent comme des ligands forts et bidentés vis-à-vis des cations Ca^{2+} . Enfin, l'acide citrique est un complexe tridenté avec Ca^{2+} , résultant du complexe le plus stable dans la série ci-étudié. La collecte des données infrarouges suggère que la nature de la liaison de l'acide organique sur la surface d'apatite suit la géométrie de coordination prévue pour le complexe ligand- Ca^{2+} correspondant. La différence entre les ν_{sym} et ν_{asym} des vibrations du groupement COO^- est grande pour l'o-HAp, suggérant une liaison monodentée et une faible variation $\Delta\nu$ pour le cas de c-HAp, en faveur d'une situation de chélation [34]. Pour les apatites modifiées par les acides succinique (s-HAp) et adipique (a-HAp), le chevauchement entre la bande ν_{sym} (COO^-) et celle relative aux carbonates rend la résolution imprécise avec une valeur $\Delta\nu$ intermédiaire et plausible, indiquant une coordination bidentate.

Les analyses chimiques montrent que le rapport molaire Ca : ligand dans les matériaux préparés varie de 1:0,015 pour l'o-HAp et s-HAp à 1: 0,025 pour c-HAp, avec un rapport intermédiaire 1: 0,020 pour a-HAp, indiquant qu'environ 10-15% du ligand est resté associé à la structure de l'apatite. Globalement, ces teneurs augmente avec la coordination du ligand bien que s-HAp et a-HAp incorporent des quantités sensiblement différentes en acides organiques, malgré une coordination que l'on peut envisager équivalente et des valeurs des constantes K similaires.

La fixation du ligand sur les particules d'apatite en croissance peut perturber la structure de la couche externe d'apatite. Les résultats de la RMN $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P CP et HETCOR-CP NMR suggèrent la présence d'une phase mal ordonnée et hautement hydratée, qui pourrait correspondre à cette couche de surface. Des observations similaires ont déjà été rapportées dans la littérature pour des nanocristaux HAp synthétiques. En effet, la coexistence de deux signaux, un large et un étroit, du ^{31}P à proximité de 2,6 à 2,8 ppm, et qui présentent différentes

courbes de polarisation de CP $\{^1\text{H}\}-^{31}\text{P}$, a été décrit et attribué à la présence de deux phases : une phase d'apatite cristalline et une phase d'apatite désordonnée [35]. D'autres études suggèrent la présence d'un phosphate de calcium amorphe et l'existence de groupements HOPO_3^{2-} en surface [36]. Dans notre cas, le fait que le signal de la RMN du ^{31}P de la couche superficielle soit légèrement décalé par rapport au pic d'apatite modifiée et n'est pas en corrélation avec les protons des hydroxyles OH de la structure d'apatite suggère l'existence d'une liaison carboxylate - calcium.

En parallèle, les résultats de la spectroscopie IR montrent la diminution de l'intensité des bandes de vibration des groupements OH par rapport à celles des ions PO_4^{3-} des apatites modifiées par les acides carboxyliques. Ceci suggère que les ligands R-COO^- peuvent substituer les ions OH^- plutôt que ceux PO_4^{3-} . Cet effet peut être observé dans les structures d'apatite avec des faibles degrés de stœchiométrie. Pour l'apatite de référence, la présence d'ions carbonates, provenant probablement de la dissolution de CO_2 de l'ambiante, est suggérée par les deux données IR et CHNOS (analyse élémentaire). Dans ce cas, la stœchiométrie du matériau doit être évaluée en calculant le rapport molaire réel $\text{Ca}/(\text{P}+\text{C})$, conduisant à la valeur de 1,59 en accord avec l'hypothèse précédente. Un tel calcul n'est pas valable pour les échantillons organiquement modifiés car le rapport molaire Ca/P peut être une moyenne des compositions chimiques de la couche de surface et le noyau des particules.

En raison de la liaison du ligand situé à la surface avec les ions Ca^{2+} , la couche superficielle est appauvrie en groupements phosphates (et/ou hydroxyles), présentant ainsi un rapport molaire Ca/P élevé. En conséquence, si l'on suppose que les particules des solides modifiés ont une composition similaire à l'apatite de référence HAp, le rapport moyen Ca/P est plus élevé en présence de ligands RCOO en raison de la contribution de la couche externe. En effet dans le cas du composé c-HAp, le rapport Ca/P est plus faible que pour les autres apatites modifiées, mais il est plus proche de celui de l'échantillon de référence HAp, c'est-à-dire que la couche de surface a un plus faible rapport Ca/P . Ceci peut être dû à la forte affinité du calcium vis-à-vis des citrates, conduisant ainsi à la formation des complexes lors de la réaction de la précipitation de l'apatite, qui persiste à la surface du solide au cours du processus de lavage. Un phénomène similaire peut se produire pour tous les ligands, mais il devrait diminuer avec l'affinité calcium-ligand. Une exception est observée pour l'oxalate qui forme un complexe insoluble avec le calcium, expliquent la formation de l'oxalate de calcium monohydraté révélé par l'analyse DRX.

La présence de ligands organiques peut également limiter la taille des particules d'apatite en croissance, empêchant l'ajout supplémentaire de calcium, de phosphate et d'hydroxyle sur la surface des particules en croissance. Les études de la microscopie électronique à transmission et de la diffraction des RX indiquent la diminution de la taille des particules et de la cristallinité des apatites préparées en présence de ligands RCOO^- par rapport au système pur HAp. En se basant sur la variation des propriétés structurales et texturales entre les différents échantillons organiquement modifiés, il est difficile d'établir une classification. Cependant, il peut être remarqué que o-HAp et c-HAp présentent de manière significative une taille des particules beaucoup plus réduites par rapport aux composés a-HAp et s-HAp. Cette différence pouvait être attendue pour l'acide citrique, le ligand qui présente la plus forte affinité pour le calcium. En revanche, cet effet est plus difficile à expliquer en détail pour l'acide oxalique, mais il peut que ce ligand agit comme un pont liant deux ions calcium et donc deux fois plus efficace que l'acide succinique et adipique pour perturber la croissance d'apatite pour une même concentration initiale.

En se basant sur les caractéristiques poreuses des matériaux, il est intéressant de noter que toutes les apatites modifiées ont des surfaces spécifiques S_{BET} relativement plus élevées, des volumes poreux V_p inférieurs et des tailles de pores plus petites que l'échantillon de référence HAp. Les faibles valeurs de la constante C_{BET} confirment que le ligand $-\text{COOH}$ est situé sur la surface des pores, c'est-à-dire sur la couche externe de particules. Ces ligands peuvent également remplir partiellement les pores des matériaux, en accord avec les observations MET, expliquant la diminution de la taille moyenne des pores ayant un contenu organique. Par conséquent, l'apatite c-HAp, avec la plus haute teneur en matière organique, présente la plus petite taille moyenne des pores. Un tel comportement n'est pas observé pour le cas de l'hydroxyapatite modifiée a-HAp en dépit d'une distribution de taille des pores étroite. Ceci peut être attribué à la faible teneur en matière organique ainsi que la plus grande taille des particules de ce matériau par rapport à celle de c-HAp. La compréhension de la répartition des pores bimodale observée dans le cas de a-HAp et c-HAp est difficile à expliquer, mais nous suggérons qu'il existe pour tous les échantillons organiquement modifiés en raison de leur morphologie en forme bâtonnets, qui peut conduire à des assemblages différents, et par conséquent une taille des pores différente.

Enfin, il faut souligner les différences inattendues observées entre les acides succinique et adipique. Ces deux ligands ont été initialement choisis parce qu'ils ont des longueurs de chaîne inter-carboxylate différentes, mais ils présentent des constantes de liaison

calcium-ligand similaires pour la formation des complexes en solution. Notons que le matériau a-HAp intègre plus de ligands que celui de s-HAp, ce qui suggère que l'acide adipique a une affinité significativement plus élevée pour le calcium sur la surface de l'apatite. Cela peut être dû au fait que la chaîne alkyle d'acide adipique est plus longue que celle de l'acide succinique conduisant à la plus grande flexibilité conformationnelle et donc une meilleure adaptation du ligand chélatant à la contrainte stérique provenant de l'environnement $\text{PO}_4^{3-}/\text{OH}^-$ et Ca^{2+} dans la structure apatitique.

Dans ce travail, nous avons démontré la forte interaction existant entre les carboxylates et la surface de l'apatite, ce qui contrôle à la fois les caractéristiques structurales et chimiques des nanoparticules d'apatite formées. L'incorporation des ligands choisis n'améliore pas significativement la surface spécifique des matériaux et du volume poreux comparés à ceux de la référence HAp. Ce dernier paramètre est même sensiblement abaissé par addition d'acide citrique. Cependant, certains de ces ligands réduisent sensiblement la distribution de taille des pores et modifient la nature chimique de la surface (comme indique la variation de constante C_{BET}). La première modification peut être d'une importance primordiale car elle permet un meilleur contrôle de la vitesse de dissolution d'apatite, prévoyant des applications en bioactifs et /ou matériaux d'administration des médicaments [37]. La deuxième caractéristique est également importante dans le domaine médical, car elle peut influencer sur l'interaction de la surface de l'apatite avec des biomolécules ou des cellules. Par ailleurs, la modification des propriétés de sorption des apatites organiquement modifiées peut être utile à des fins de remédiation [38-39], C'est sur ce dernier aspect que se focalise la suite de ce chapitre.

V. Etude de l'adsorption de Pb^{2+} et Zn^{2+}

Dans cette partie de notre étude, nous avons cherché à comprendre comment la présence des fonctions carboxylates au sein de notre phase apatitique pouvait modifier ses propriétés d'adsorption de métaux. Pour ce faire, nous avons sélectionné deux ions métalliques largement étudiés dans le domaine de la remédiation, le Pb^{2+} et le Zn^{2+} . Cette sélection a été basée sur le fait que le plomb (II) a une très bonne affinité pour la surface des apatites, mais ne forme pas aisément de complexes de coordination avec les carboxylates, alors que la situation inverse se présente pour le Zn(II).

V.1. Mode opératoire et modèles

Les solutions aqueuses des ions métalliques (Pb^{2+} et Zn^{2+}) à différentes concentrations utilisées au cours de cette étude ont été préparées à partir de leurs sels correspondants ($\text{M}(\text{NO}_3)_2, x\text{H}_2\text{O}$). Le processus d'adsorption a été suivi en mettant en contact 0,2 g de l'adsorbant et 100 mL de la solution métallique, à la température ambiante (25°C) et sous agitation magnétique. Toutes les expériences d'adsorption ont été effectuées à un pH initial de 5 et l'évolution du pH au cours de la réaction a été suivie par une électrode de mesure. Le temps de réaction a été fixé à 3 heures, sauf dans le cas des études cinétiques. A la fin de la réaction, la suspension est filtrée et le filtrat est dosé par inductively coupled plasma (ICP) emission spectroscopy (ICPS-7500, Shimadzu, Japan).

La quantité de métal adsorbé par gramme d'adsorbant q_t (en mg.g^{-1}) au temps t est calculée par (eq. 1):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad (\text{eq.1})$$

où C_0 et C_t sont les concentrations en ion métallique (en mg L^{-1}) dans la phase liquide initialement et au temps t , respectivement, m est la masse d'adsorbant (en g) dans la solution, et V est le volume de la solution (en L). Toutes les mesures ont été effectuées en triplicat et l'erreur expérimentale était toujours inférieure à 5 %.

Pour déterminer les constantes cinétiques de la réaction d'adsorption, les deux modèles les plus utilisés sont les modèles de Lagergren de premier ordre (Eq. 2) et du second ordre (eq. 3) [40]:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_{e,1} - \frac{k_1}{2.303} t \quad (\text{eq.2})$$

où $q_{e,1}$ la quantité maximale de métal adsorbé par gramme d'adsorbant (en mg g^{-1}) à l'équilibre, et k_1 la constante de vitesse de premier ordre.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,2}^2} + \frac{1}{q_{e,2}} t \quad (\text{eq.3})$$

où $q_{e,2}$ la quantité maximale de métal adsorbé par gramme d'adsorbant (en mg g^{-1}) à l'équilibre, et k_2 la constante de vitesse de deuxième ordre. La simulation a été effectuée à l'aide du logiciel Kaleidagraph.

Pour modéliser les isothermes d'adsorption, deux principales équations sont utilisées. Dans le modèle de Langmuir, on assume qu'il existe un maximum d'adsorption qui correspond à la saturation des sites de surface par une monocouche d'espèces sorbes. Dans ce modèle, tous les sites de sorption ont la même énergie d'interaction avec l'espèce adsorbée, ces espèces n'interagissent pas entre elles et la réaction limitante est celle de la surface. L'une des formes de l'équation de Langmuir est (eq. 4):

$$q_e = q_{e,max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{eq.4})$$

où q_e la quantité de métal adsorbé à l'équilibre (mg.g^{-1}), $q_{e,max}$ est la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}), K_L est la constant d'équilibre de la réaction d'adsorption (L. mg^{-1}) et C_e est la concentration d'espèces restant en solution à l'équilibre (mg.L^{-1}).

Le modèle de Freundlich assume que l'adsorption a lieu sur une surface hétérogène par un processus multicouche. La quantité d'espèces adsorbées varie alors selon l'équation (5):

$$q_e = q_{e,max} \frac{K_F C_e^\beta}{1 + K_F C_e^\beta} \quad (\text{eq.5})$$

où K_F est la constante d'équilibre de la réaction d'adsorption b un paramètre empirique qui varie avec l'hétérogénéité du matériau. Quand β varie entre 0.1 et 1, les conditions d'adsorption sont favorables.

V.2. Cinétiques d'adsorption

Pour des raisons de temps, les courbes cinétiques d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} n'ont été obtenues que pour deux des échantillons (a-HAp et c-HAp) avec une concentration de 100 mg.L^{-1} d'espèces métalliques. Elles sont présentées sur la figure II-18 et comparées à celle de l'HAp pure.

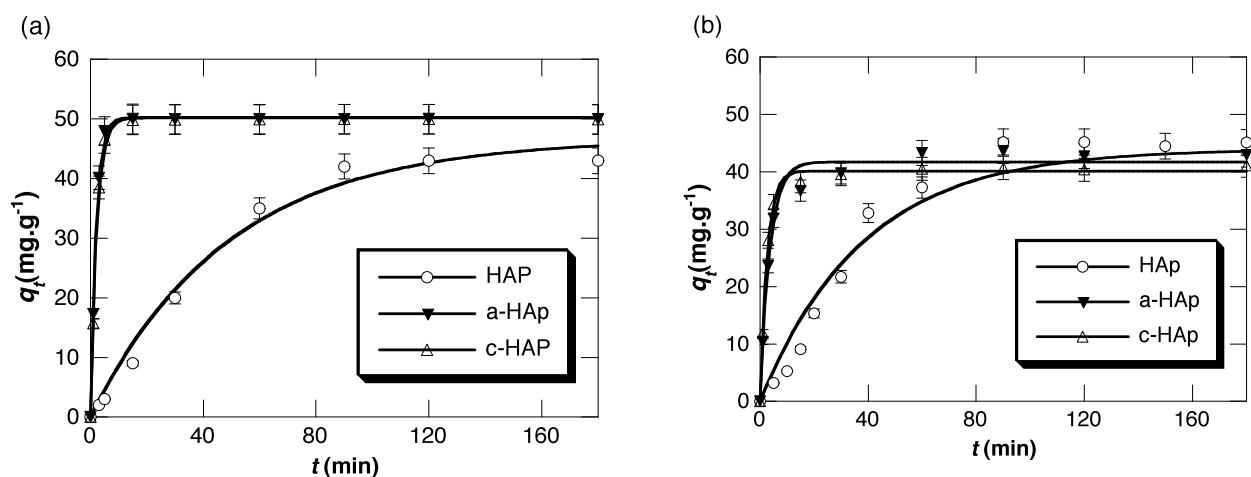


Figure II-18. Cinétique d'adsorption de (a) Pb^{2+} et (b) Zn^{2+} . Les traits pleins représentent la simulation des données par une cinétique d'ordre 1.

On constate que la présence des acides carboxyliques augmente significativement la vitesse d'adsorption et, pour le cas du plomb, la capacité à l'équilibre par rapport aux apatites pures. Par contre, les deux organoapatites testées ne semblent pas se différencier nettement. Pour ces deux métaux, nous avons tenté d'appliquer les modèles cinétiques de 1^{er} et 2^{ème} ordre. Comme le montre les résultats de simulation présentés sur la figure II-18 et rassemblés dans le tableau II-4, les courbes obtenues avec le modèle de 1^{er} ordre reproduisent bien les données expérimentales d'adsorption du Pb^{2+} pour les apatites modifiées. Par contre, les données du Pb^{2+} sur l'apatite pure sont moins bien simulées. Nos essais d'utilisation du modèle cinétique de second ordre n'ont pas permis d'améliorer la simulation. Ce phénomène est en accord avec des études précédentes et reflète l'affinité particulière du Pb^{2+} pour les surfaces d'apatite. Dans le cas du Zn^{2+} , les simulations les plus fidèles ont aussi été obtenues avec les cinétiques du premier ordre, avec à nouveau une reproduction moins fidèle des données de l'apatite pure.

Tableau II-4. Paramètres obtenus par la simulation des données de sorption en utilisant un modèle de 1^{er} ordre (Pb^{2+}) et deuxième ordre (Zn^{2+})

	Pb^{2+}			Zn^{2+}		
	k_1 (min^{-1})	$q_{e,1}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2	k_1 (min^{-1})	$q_{e,1}$ ($mg.g^{-1}$)	R^2
HAp	0.020 ± 0.005	45 ± 2	0.994	0.025 ± 0.005	43 ± 1	0.990
a-HAp	0.50 ± 0.05	50 ± 1	0.998	0.35 ± 0.05	42 ± 1	0.993
c-HAp	0.50 ± 0.05	50 ± 1	0.998	0.25 ± 0.05	41 ± 1	0.998

V.3. Isothermes d'adsorption

Sur la base des études précédentes, les isothermes d'adsorption de Pb^{2+} et Zn^{2+} ont été obtenues après 3 heures de réaction. Elles sont présentées sur la figure II-19 et comparées à celle de l'HAp pure.

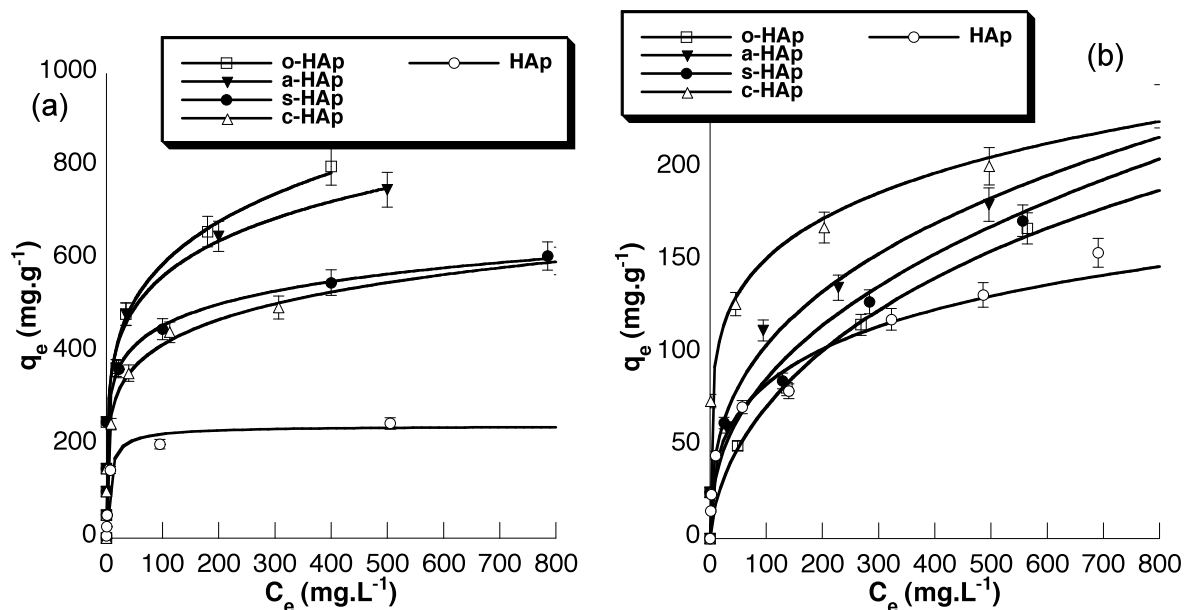


Figure II-19. Isothermes d'adsorption de (a) Pb^{2+} et (b) Zn^{2+} . Les traits pleins représentent la simulation des données par l'équation de Freundlich.

Dans le cas du Pb^{2+} , nous pouvons distinguer trois catégories de matériaux : (a) l'HAp pure qui présente une saturation rapide et une capacité de sorption faible (environ 200 mg.g^{-1}), (b) les matériaux s-HAp et c-HAp avec des saturations plus lentes et des capacités intermédiaires (environ 550 mg.g^{-1}) et (c) o-HAp et a-HAp dont la capacité maximale n'est pas atteinte pour une concentration à l'équilibre de 1000 mg.L^{-1} utilisée dans ces expériences.

Pour le Zn^{2+} , les courbes obtenues sont très différentes. La plupart des matériaux présente une saturation assez lente et les capacités maximales expérimentales ne sont pas atteintes, même à une concentration initiale de 2000 mg.L^{-1} pour le Pb^{2+} et 1300 mg.L^{-1} pour le Zn^{2+} . Les quatre apatites modifiées présentent un comportement similaire et les capacités d'adsorption apparentes augmentent dans la série o-HAp < s-HAp < a-HAp < c-HAp, en étant toutes supérieures à HAp pure.

Afin de caractériser un peu mieux ces phénomènes, nous avons tenté de simuler les données expérimentales avec les équations de Langmuir et Freundlich. Ce dernier s'est avéré

le mieux adapté pour l'ensemble des matériaux et pour les deux ions. Les courbes simulées sont indiquées sur la figure II-19 et les paramètres calculés sont reportés dans les tableaux II-5 et II-6.

Tableau II-5. Paramètres issus de la simulation des isothermes d'adsorption de Pb^{2+} sur les matériaux apatitiques par le modèle de Freundlich.

	$q_{e,max}$ ($mg.g^{-1}$)	K_F ($L.mg^{-1}$)	β	R^2
HAp	250 ± 10	0.20 ± 0.05	0.8 ± 0.1	0.994
o-HAp	> 1000	0.01 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.984
s-HAp	600 ± 50	0.02 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.986
a-HAp	> 1000	0.01 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.984
c-HAp	600 ± 50	0.03 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.987

Dans le cas du Pb^{2+} , le fait que nous n'atteignons pas la saturation avec les apatites modifiées conduit à une simulation incertaine ($R^2 < 0.99$) en particulier en ce qui concerne la capacité maximale $q_{e,max}$. On peut néanmoins constater que les matériaux modifiés présentent des valeurs de K_F et de β inférieures à celles de l'HAp.

Tableau II-6. Paramètres issus de la simulation des isothermes d'adsorption de Zn^{2+} sur les matériaux apatitiques par le modèle de Freundlich.

	$q_{e,max}$ ($mg.g^{-1}$)	K_F ($L.mg^{-1}$)	β	R^2
HAp	250 ± 50	0.05 ± 0.02	0.4 ± 0.1	0.992
o-HAp	700 ± 100	0.01 ± 0.01	0.6 ± 0.2	0.990
s-HAp	> 1000	0.01 ± 0.01	0.4 ± 0.2	0.986
a-HAp	> 2000	0.01 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.984
c-HAp	600 ± 50	0.03 ± 0.01	0.2 ± 0.1	0.987

Pour les ions Zn^{2+} , nous avons de la même façon une détermination incertaine des paramètres. Les différences de K_F et, surtout, de β sont moins évidentes entre les phases modifiées et la phase pure.

Sur la base de ces résultats, on peut donc proposer que, les valeurs de S_{BET} étant comparables pour tous les matériaux, la présence des acides carboxyliques semble augmenter

le nombre de sites de fixation (augmentation de K_F) pour les deux ions. Cependant, ces sites semblent avoir une affinité plus faible que l'apatite vis-à-vis des ions Pb^{2+} . Ce résultat semble plausible en considérant que l'apatite est connue pour interagir fortement avec Pb^{2+} et peu avec Zn^{2+} alors que la réactivité contraire est attendue pour les acides carboxyliques.

Si l'on cherche maintenant à comparer les matériaux modifiés entre eux, les données expérimentales suggèrent que s-HAp et c-HAp sont moins favorables que a-HAp et o-HAp pour l'adsorption du Pb^{2+} . D'après notre hypothèse, on peut s'attendre à ce que la quantité adsorbée résulte de la somme des ions métalliques adsorbés sur l'apatite et complexés aux carboxylates. Plus on incorpore de ligands, plus la première population diminue au profit de la seconde. Dans le même temps, cette deuxième population dépend de l'affinité métal-carboxylate. Sur cette base, o-HAp et s-HAp sont les matériaux qui contiennent les moins de ligand (en mole) ; les meilleures performances du premier indiquent donc que l'acide oxalique est un meilleur ligand pour Pb^{2+} que l'acide succinique. Le cas de c-HAp, qui présente la plus grande quantité de ligand suggère une faible affinité de l'acide citrique pour cet ion. Finalement, l'acide adipique, présent en quantité intermédiaire, paraît avoir une bonne affinité pour le plomb. Il est important de noter que cette affinité du ligand pour l'ion métallique prend en compte le mode de coordination de l'acide carboxylique avec la surface d'apatite, c'est-à-dire le nombre de groupes carboxylates « pendants » disponibles pour interagir avec Pb^{2+} . Ceci peut expliquer la faible affinité apparente de l'acide citrique malgré la présence de 3 fonctions complexantes dans la structure de la molécule libre.

Dans le cas de Zn^{2+} , l'augmentation de la capacité expérimentale d'adsorption semble suivre directement le taux de ligand incorporé. Ceci est en accord avec le fait que la surface d'apatite a moins d'affinité que les groupements carboxylates pour cet ion. Dans cette situation néanmoins, on peut noter que la nature de l'acide carboxylique semble jouer un rôle moins important.

V.4 Variation du pH au cours de la réaction d'adsorption

Dans un premier temps, nous montrons dans la Figure II-20 l'évolution du pH de suspension d'apatites et d'apatites modifiées dans une solution aqueuse de pH initial égal à 5 (correspondant au pH initial des solutions métalliques utilisées par la suite).

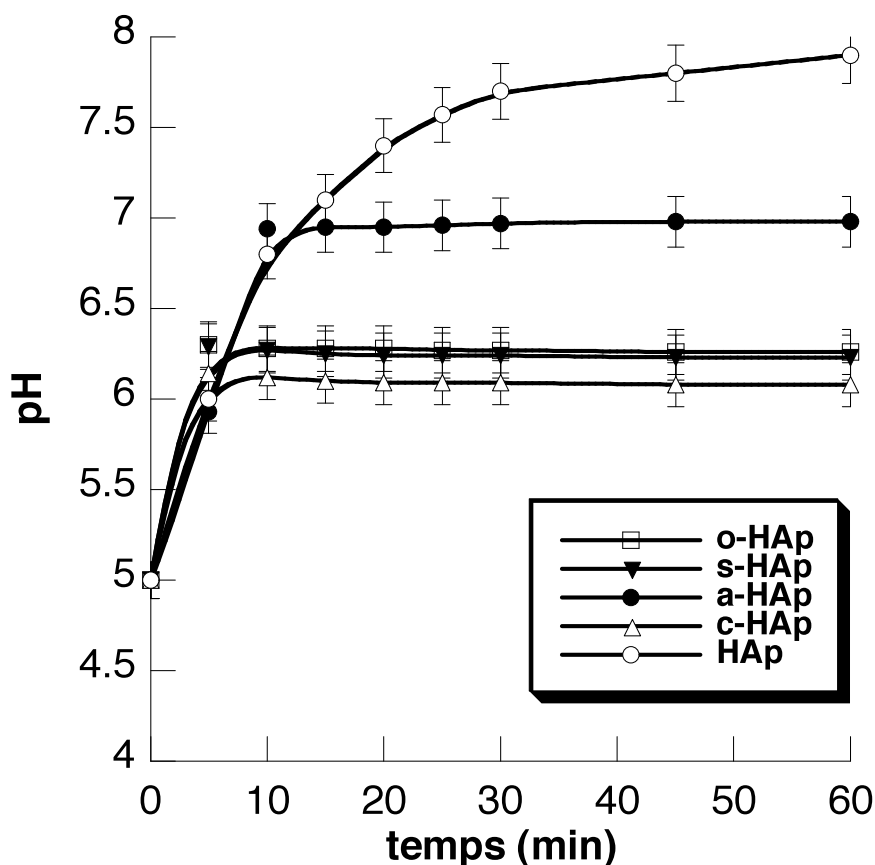


Figure II-20. Evolution au cours du temps d'une suspension d'apatite et apatites modifiées dans l'eau acidifiée (pH 5). Les traits continus sont ajoutés pour une meilleure lecture des points expérimentaux

Comme nous pouvons le constater, la poudre d'apatite pure conduit à une augmentation du pH jusqu'à une valeur de plateau proche de 8, atteinte a bout d'une heure de contact. Comme déjà mentionné dans la littérature [41], cette augmentation de pH peut indiquer à la fois la protonation de la surface de l'apatite et sa dissolution partielle, conduisant à la libération d'ions calcium et hydroxydes. La présence des acides carboxyliques diminue ce phénomène, de façon très marquée pour c-HAp, s-HAp et o-HAp et de façon significative mais plus limitée pour a-HAp. Le plateau est aussi atteint beaucoup plus rapidement (environ 10 minutes). Ce phénomène peut résulter de la présence des ligands sur la surface des particules de HAp qui diminue sa réactivité (à la fois de dissolution et de protonation puisque la surface est moins accessible à l'eau). Néanmoins, en parallèle, la protonation des fonctions carboxylates peut avoir lieu. En effet, les analyses infrarouges ont suggéré que ces groupes se trouvent sous forme COO^- , en interaction avec le Ca^{2+} . Le pK_a de ces fonctions à l'état libre étant proche de 4, il est envisageable qu'une partie d'entre elles se protonent au contact avec la solution acide. Il est difficile d'évaluer la contribution de chacun de ces phénomènes. Ainsi

c-HAp présente une charge organique plus importante que s-HAp et o-HAp, mais l'acide citrique possède aussi plus de fonction carboxylate que les deux autres acides considérés. Le cas l'acide adipique est intéressant car il possède autant de fonctions acide carboxylique que les acides succinique et oxalique mais est présent en plus grande quantité dans la phase apatitique. Puisque nous observons ici qu'il perturbe moins la réaction d'alcalinisation du milieu, cela suggère que l'effet de protection de surface est moins efficace et/ou que sa protonation est plus prononcée. Ce cas particulier de l'acide adipique a déjà été mentionné à plusieurs reprises dans cette étude et suggère un mode de coordination différent par rapport en particulier à l'acide succinique.

Les études du suivi de pH ont ensuite été effectuées en présence des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} et rassemblées dans la figure II-21.

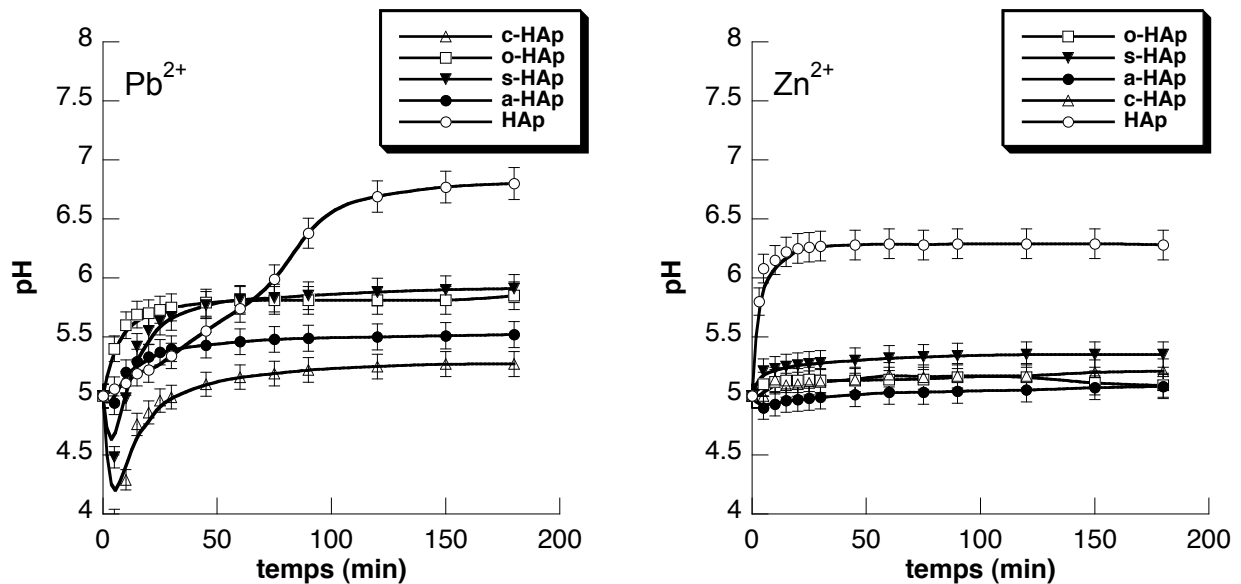


Figure II-21. Evolution au cours du temps d'une suspension de certaines apatites modifiées dans l'eau acidifiée (pH 5) en présence de Pb^{2+} (500 ppm) et Zn^{2+} (150 ppm). Les traits continus sont ajoutés pour une meilleure lecture des points expérimentaux

Dans le cas du Pb^{2+} , on peut observer :

- pour HAp, il y a une augmentation progressive d'un pH initial de 5 à pH d'équilibre de 6,7. Cette valeur est inférieure à celle obtenue pour HAp dans l'eau acidifiée
- pour o-HAp une montée progressive du pH jusqu'à un plateau de pH inférieur mais très proche de la valeur obtenue pour o-HAp dans l'eau acidifiée et plus basse que celle pour HAp de référence.

- pour s-HAp, une baisse rapide puis une remontée du pH jusqu'à un plateau lui aussi inférieur mais proche du pH d'équilibre de s-HAp en absence de plomb.
- pour a-HAp et c-HAp, une baisse rapide puis une remontée du pH mais le plateau à l'équilibre est à une valeur de pH très inférieure (environ 2 unités de pH) à celle obtenue pour ce matériau dans l'eau acidifiée.

Le comportement de HAp est en accord avec la littérature issue de notre laboratoire, qui montre qu'en présence de Pb^{2+} , la variation de pH pour des apatites en suspension est nettement amoindrie [42]. Ceci a été attribué à l'interaction du Pb^{2+} avec la surface d'apatite qui en diminue la solubilité. Par contre, la baisse initiale observée n'a pas été rapportée dans les travaux précédents, suggérant qu'elle est due à l'interaction des acides carboxyliques avec le plomb. Il est intéressant de constater que pour a-HAp et c-HAp, la durée de cette baisse correspond à la très rapide adsorption montrée par la figure II-18. On peut donc suggérer que la diminution de pH indique la complexation du Pb^{2+} par les acides qui limite sa protonation par l'eau et/ou conduit à l'ionisation de fonctions carboxylates initialement sous forme acide, libérant des protons.

Dans le cas de Zn^{2+} , une baisse du pH final est aussi observée pour HAp par rapport à l'eau acidifiée. Par contre, tous les matériaux organo-apatites observés ont un comportement à peu près équivalent aux erreurs expérimentales près, avec une valeur de pH qui reste proche de la valeur initiale sur tout le temps de l'étude. Il semble donc que dans ce cas la nature des groupements carboxylates ait peu ou pas d'influence sur la réactivité de Zn^{2+} avec les matériaux. Il faut noter que ces expériences ont été effectuées à une concentration assez faible (150 ppm). D'après les données d'adsorption (Figure II-19), tous les matériaux adsorbent des quantités similaires d'ions dans cette gamme de concentration. Il aurait donc été intéressant de les reproduire à plus grand contenu de Zn^{2+} pour mieux discriminer les différentes apatites modifiées.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons cherché à utiliser des molécules organiques qui pouvaient à la fois contrôler la croissance de l'apatite, en particulier diminuer la taille des particules pour augmenter la surface spécifique des matériaux, et en augmenter les capacités de sorption de métaux, en contribuant à leur immobilisation.

Dans la première grande partie de ce chapitre, nous avons montré que l'ajout de différents acides carboxyliques au cours de la synthèse de l'apatite permettait effectivement d'obtenir des matériaux apatitiques nanostructurés incorporant des fonctions organiques. Néanmoins, la diminution de la taille des particules élémentaires minérales s'est trouvée compensée par la présence d'une quantité croissante de matière organique qui semble se localiser dans les pores dans la structure. Il en résulte que tous les matériaux présentent des surfaces spécifiques assez similaires, même si des variations notables de distribution poreuse ont été obtenues.

Cependant, comme le suggère les constantes C_{BET} issues de l'analyse de porosité, ces matériaux présentent une chimie de surface très variable. Afin d'évaluer dans quelle mesure ces variations pourraient être mises à profit dans le domaine de la remédiation environnementale, nous avons étudié et comparé les capacités de sorption de cette nouvelle famille d'organoapatites. Même si nous n'avons pas pu mener cette étude à son terme, elle a révélé le rôle bénéfique de la présence des acides carboxyliques, qui semble néanmoins dépendre des affinités relatives des ions métalliques pour l'apatite d'une part et l'acide carboxylique d'autre part. De façon intéressante, ce résultat est en bon accord avec une autre thèse effectuée en parallèle au laboratoire portant sur l'utilisation d'aminotriphosphonates comme agent modificateur de l'apatite.

Nous proposerons en conclusion de ce manuscrit quelques pistes pour continuer à développer des organo-apatites adaptées au captage d'ions métalliques. Dans le cadre de cette thèse, nous avons plutôt choisi une autre voie de modification de l'apatite reposant sur la mise au point de nanocomposites associant l'apatite avec d'autres phases minérales pouvant présenter des capacités d'adsorption complémentaires de celles des phosphate de calcium.

REFERENCES

- [1] J. C. Elliott, *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*, Elsevier, Amsterdam, 1994.
- [2] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, H. Sfihi and A. Barroug, *Mater. Sci. Eng., C*, 2007, 27, 198.
- [3] X. Chen, J. V. Wright, J. L. Conca and L. M. Peurrung, *Environ. Sci. Technol.*, 1997, 31, 624.
- [4] A. Dybowska, D. A. C. Manning, M. J. Collins, T. Wess, S. Woodgate and E. Valsami-Jones, *Sci. Total Environ.*, 2009, 407, 2953.
- [5] H. Tanaka, T. Watanabe and M. Chikazawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93, 4377.
- [6] (a) A. Laghzizil, M. Mekkaoui, P. Barboux and M. Ferhat, *Toxicol. Environ. Chem.*, 2001, 81, 9; (b) A. Bahdod, S. El Asri, A. Saoiabi, T. Coradin and A. Laghzizil, *Water Res.*, 2009, 43, 313.
- [7] S. Deb, M. Wang, K. E. Tanner and W. Bonfield, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 1996, 7, 191.
- [8] H. Tanaka, A. Yasukawa, K. Kandori and T. Ishikawa, *Langmuir*, 1997, 13, 821.
- [9] Q. Liu, J. R. de Wijn, K. de Groot and C. A. van Blitterswijk, *Biomaterials*, 1998, 19, 1067.
- [10] S. C. D'Andrea and A. Y. Fadeev, *Langmuir*, 2003, 19, 7904.
- [11] A. Aissa, M. Debbabi, M. Gruselle, R. Thouvenot, P. Gredin, R. Traksmas and K. Tonsuaadu, *J. Solid State Chem.*, 2007, 180, 2273.
- [12] Y. Cui, Y. Liu, Y. Cui, X. Jing and P. Zhang, *Acta Biomater.*, 2009, 5, 2680.
- [13] A. Zieba, G. Sethuraman, F. Perez, G. H. Nancollas and D. Cameron, *Langmuir*, 1996, 12, 2853.
- [14] L. El Hammari, A. Laghzizil, A. Saoiabi, P. Barboux and M. Meyer, *Colloids Surf., A*, 2006, 289, 84;
- [15] L. El Hammari, H. Marroun, A. Laghzizil, A. Saoiabi, C. Roux, J. Livage and T. Coradin, *J. Solid State Chem.*, 2008, 181, 848.
- [16] A. Bouladjine, A. Al-Kattan, P. Dufour and C. Drouet, *Langmuir*, 2009, 25, 12256.
- [17] J. E. Barralet, M. Tremayne, K. J. Lilley and U. Gbureck, *Chem. Mater.*, 2005, 17, 1313.
- [18] H. Qiu, J. Yang, P. Kodali, J. Koh and G. A. Ameer, *Biomaterials*, 2006, 27, 5845.
- [19] N. Ikawa, T. Kimura, Y. Oumi and T. Sano, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 4906.
- [20] M. Johnsson, C. F. Richardson, J. D. Sallis and G. H. Nancollas, *Calcif. Tissue Int.*, 1991, 49, 134;

- [21] (a) V. K. Sharma, M. Johnsson, J. D. Sallis and G. H. Nancollas, *Langmuir*, 1992, 8, 676; (b) A. Tsortos and G. H. Nancollas, *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, 250, 159.
- [22] A. Lopez-Macipe, J. Gomez-Morales and R. Rodriguez-Clemente, *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 200, 114.
- [23] N. Wada, K. Kanamura and T. Umegaki, *J. Colloid Interface Sci.*, 2001, 233, 65.
- [24] M. R. T. Filgueiras, D. Mkhonto and N. H. de Leeuw, *J. Cryst. Growth*, 2006, 294, 60.
- [25] W. Jiang, H. Pan, Y. Cai, J. Tao, P. Liu, X. Xu and R. Tang, *Langmuir*, 2008, 24, 12446.
- [26] C. Li, *Powder Technol.*, 2009, 192, 1.
- [27] K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, A. Saoiabi, A. Laghzizil, T. Coradin, *Dalton Trans.*, 2010, 39, 10644
- [28] M. Bak, J. K. Thomsen, H. J. Jakobsen, S. E. Petersen, T. E. Petersen and N. C. Nielsen, *J. Urol.*, 2000, 164, 856.
- [29] K. Beshah, C. Rey, M. J. Glimcher, M. Schimizu and R. G. Griffin, *J. Solid State Chem.*, 1990, 84, 71.
- [30] (a) S. Hayakawa, K. Ohnishi, K. Tsuru, A. Osaka, E. Fujii, K. Kawabata, F. Babonneau and C. Bonhomme, *Key Eng. Mater.*, 2006, 309–311, 503; (b) F. Babonneau, C. Bonhomme, S. Hayakawa and A. Osaka, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2007, 9840984-MM06-05.
- [31] F. Pourpoint, C. Gervais, L. Bonhomme-Coury, T. Azais, C. Coelho, F. Mauri, B. Alonso, F. Babonneau and C. Bonhomme, *Appl. Magn. Reson.*, 2007, 32, 435
- [32] M. Johnsson, C. F. Richardson, J. D. Sallis and G. H. Nancollas, *Calcif. Tissue Int.*, 1991, 49, 134
- [33] J. Rouquerol, D. Avnir; C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.M. Hayner, N. Pernicone, J.D. Ramsay, K.S.W. Singh, K.K. Unger, *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, 1739-1758.
- [34] G. V. Mitrofonava, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2002, 75, 712
- [35] T. Isobe, S. Nakamura, R. Nemoto, M. Senna and H. Sfihi, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 5169.
- [36] C. Jäger, T. Welzel, W. Meyer-Zaika and M. Epple, *Magn. Reson. Chem.*, 2006, 44, 573
- [37] (a) M. Epple, K. Gensan, R. Heumann, J. Klesing, A. Kotvun, S. Neumann and V. Sokolova, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 18; (b) M. Vallet-Regi, *Dalton Trans.*, 2006, 5211; (b) M. Vallet-Regi and D. Arcos, *Biomimetic Nanoceramics in Clinical Use*, RSC Publishing, Cambridge, 2008.
- [38] L. Di Palma, R. Mecozz, *J. Hazard Mater.* 2007, 147, 768
- [39] D. G. Klarup, *Sci. Total Environ.* 1997, 204, 223.
- [40] F.C Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, *Water Res.* 2001, 35, 613
- [41] W. Zheng, X.M. Li, Qi Yang, G.M. Zeng, X.X. Shen, Y. Zhang, J.J. Liu, *J. Hazard.*

Mater. 2000, 147, 534

[42] S. El Asri, A. Laghzizil, T. Coradin, A ; Saoiabi, A. Alaoui, R. M'hamedi, *Colloids Surf A* 2010, 362, 33.

Chapitre III

Elaboration de nanocomposites ZrO₂-hydroxyapatite et étude de leurs propriétés de sorption d'ions métalliques

Ultrasound-assisted synthesis of mesoporous zirconia-hydroxyapatite nanocomposites and their dual surface affinity for Cr³⁺/Cr₂O₇²⁻ ions.

K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, C. Roux, A. Laghzizil, A. Saoiabi, T. Coradin,
Langmuir 2011, 27, 15176–15184

Introduction

L'association d'hydroxyapatite avec des oxydes métalliques pour des applications biomédicales est largement décrite dans la littérature [1]. En particulier les composites à base de silice [2-4], d'alumine [5-7], d'oxyde de titane [8-10], et de zircone,[11-13] sont largement étudiés autant que matériaux pour l'élaboration de biocéramiques en raison principalement de leur composition chimique améliorée et de leur stabilité mécanique par rapport à la phase d'apatite pure. En revanche, très peu d'études ont examinées l'application de ces matériaux tels qu'adsorbants [14-16].

Ces composites à base d'apatite sont facilement produits sous une forme dense. Ils sont préparés à partir de mélange d'oxyde du métal et d'apatite en poudre micrométrique ou nanométrique par des traitements à haute pression / température [17-18] ou par SPS (spark plasma sintering) [19-20]. Cependant, l'élaboration des matériaux poreux a une importance primordiale pour la conception de supports biomédicaux ou pour des applications de remédiation. Dans ce contexte, les voies de la chimie douce peuvent être préférées, mais elles font face à un véritable défi en raison de diverses conditions de formation et de stabilité de l'apatite et des phases d'oxyde métallique. Ainsi, les ions calcium forment facilement des phases stables avec des oxydes métalliques, tels que CaSiO_4 [21], CaTiO_3 [22] ou CaZrO_3 [23] alors que les ions phosphates ont également une forte affinité pour les cations de métaux de transition.

Par conséquent, plusieurs sous-produits peuvent être formés lorsque la préparation est réalisée à partir de précurseurs ioniques. Un autre paramètre clé est lié aux différents pH de formation ou de stabilité. En particulier, si les pH des milieux réactionnels sont trop acides, l'hydroxyapatite est aisément transformée en phase de phosphate tricalcique β [1, 24]. Enfin, les approches colloïdales sont limitées par la mauvaise dispersion des nanoparticules d'apatite dans une solution qui nécessitent la modification de la surface pour atteindre la stabilité souhaitée [25-28].

Dans ce chapitre, nous décrivons une nouvelle approche alternative basée sur le procédé sol-gel. Ce dernier s'appuie sur la formation *in situ* d'un gel d'oxyde de métal à partir d'un alcoxyde métallique, en présence de nanoparticules d'apatite préformées. Nous avons choisi la zircone en raison de sa haute stabilité chimique et mécanique et de nombreuses applications dans le domaine des biomatériaux [29]. Les voies alternatives de la chimie douce

précédemment proposées étaient basées soit sur la précipitation de l'apatite préformée en présence des colloïdes de ZrO_2 ou sur la co-précipitation d'apatite-zircone, mais ces approches sont limitées en faible teneur de zircone [30-31].

La réaction a été réalisée sous sonication pour assurer une bonne dispersion des colloïdes d'apatite avant la gélification. Ces matériaux sont des micro- et mésoporeux de composition différentes, ce qui les rendent des matériaux prometteurs pour des applications biomédicale [1]. En termes de propriétés de surface, il est très intéressant de combiner l'affinité de l'apatite pour les espèces cationiques et de ZrO_2 pour les polyanions faisant d'eux les premiers matériaux à jour avec des bonnes propriétés de liaison à la fois pour les ions Cr^{3+} et $Cr_2O_7^{2-}$, une propriété prometteuse pour les futurs développements dans le processus d'immobilisation de métal [32].

II. Partie expérimentale

II.1. Synthèse des nanocomposites purs ZrO_2 et HAp

La poudre d'apatite (HAp) est préparée selon le protocole neutralisation de $Ca(OH)_2$ et par dihydrogénophosphate d'ammonium $NH_4H_2PO_4$ dans l'eau en suivant une procédure décrite précédemment (chapitre II) [33]. L'ajout de 0 à 3,268 g de poudre d'apatite à 12 mL d'une solution de $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$ à 20 wt% dans le 1-propanol [34] selon le rapport massique $R=ZrO_2/HAp$ est effectué sous sonication dans un bain thermostaté X-tra 35 kHz à ultrasons (de Fisher Bioblock) et à une puissance du travail de 160W pendant 30 minutes. Ensuite, l'hydroxyde d'ammonium (30 wt % dans l'eau) est ajouté goutte à goutte jusqu'à un pH 10,5 et la sonication est maintenue pendant 90 minutes. Les précipités résultants sont récupérés par centrifugation, lavés avec de l'eau déminéralisée et séchés pendant une nuit dans une étuve à 120 °C. Les échantillons préparés sont nommés ZHn d'après le rapport massique $ZrO_2:HAP$ (voir tableau III-1). D'autres traitements thermiques ont été effectués à 900 °C.

Tableau III-1. Teneur en apatite (HAp) dans les composites préparés ZrO_2 -HAp (ZHn)

Echantillons	ZrO_2	$ZH4$	$ZH2$	$ZH1$	$ZH0.5$	$ZH0.25$	HAp
HAp (g)	0	0,204	0,408	0,817	1,634	3,268	-

II.2. Préparation des nanocomposites ZrO_2 -HAp.

Afin de mettre en place le protocole de synthèse pour les nanocomposites ZrO_2 -HAp, nous avons d'abord émis l'hypothèse que la co-précipitation de ZrO_2 et HAp à partir de

précurseurs ioniques et moléculaires conduirait à la formation de phosphate de zirconium ou de zirconate de calcium comme sous-produits. Pour cette raison, nous avons décidé de commencer par la préparation d'une dispersion de nanopoudre d'apatite et la formation de ZrO_2 *in situ* selon le procédé sol-gel. Cependant, les sols d'HAp ont tendance à se précipiter rapidement, ce qui nous a obligé d'effectuer la formation de gel de zircone sous sonication

Dans une première étape, la dispersion et la stabilité des particules d'apatite dans le solvant du précurseur alcoxyde de zirconium/1-propanol, est étudiée par diffusion dynamique de la lumière (DLS) (ZetaPlus, Brookhaven Instruments). Les contenus des solutions d'apatite variant de $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ à 1 mg.mL^{-1} sont préparés et soumis à une sonication pendant 5 à 30 min. Comme indiqué dans la Figure III-1, des agrégats de grandes particules sont observés pour des concentrations supérieures à $0,5 \text{ mg.mL}^{-1}$ après 30 minutes et le temps de décantation, comme indiqué par la décroissance de l'intensité du signal de diffusion, a eu lieu dans les 5 minutes après sonication. En revanche, pour une concentration de $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ et après 30 minutes, la principale population se composait de colloïdes d'environ 100 nm et il reste stable durant 15 min.

L'étape suivante est d'atteindre pour que ce processus des rapports finaux HAp: ZrO_2 arrive à un pourcentage entre 10-90%. Une première série des tentatives est réalisée en gardant un contenu fixe de l'HAp et en faisant varier la concentration de l'alcoxyde de zirconium. Cependant, nous avons observé que la présence des colloïdes d'apatite a un fort impact sur la formation du réseau de zircone, ce qui ralentit la cinétique de formation du gel de quelques minutes à plusieurs heures pour la concentration la plus faible d'alcoxyde de zirconium. Sur cette base, la concentration d'alcoxyde a été fixée et des quantités variables de poudre d'apatite ont été ajoutées et leur dispersion/stabilité a été étudiée après 30 min de sonication. Les analyses DLS ont indiqué que la présence de l'alcoxyde de zirconium a un impact significatif sur la dispersion d'apatite après sonication mais il a une influence modérée sur sa stabilité (Figure III-1). Pour cette raison, la sonication est maintenue pendant l'addition de la solution d'hydroxyde d'ammonium. Il est à noter que les conditions de sonication sont similaires à la préparation des particules de zircone stabilisée à l'yttrium dans l'éthanol [35].

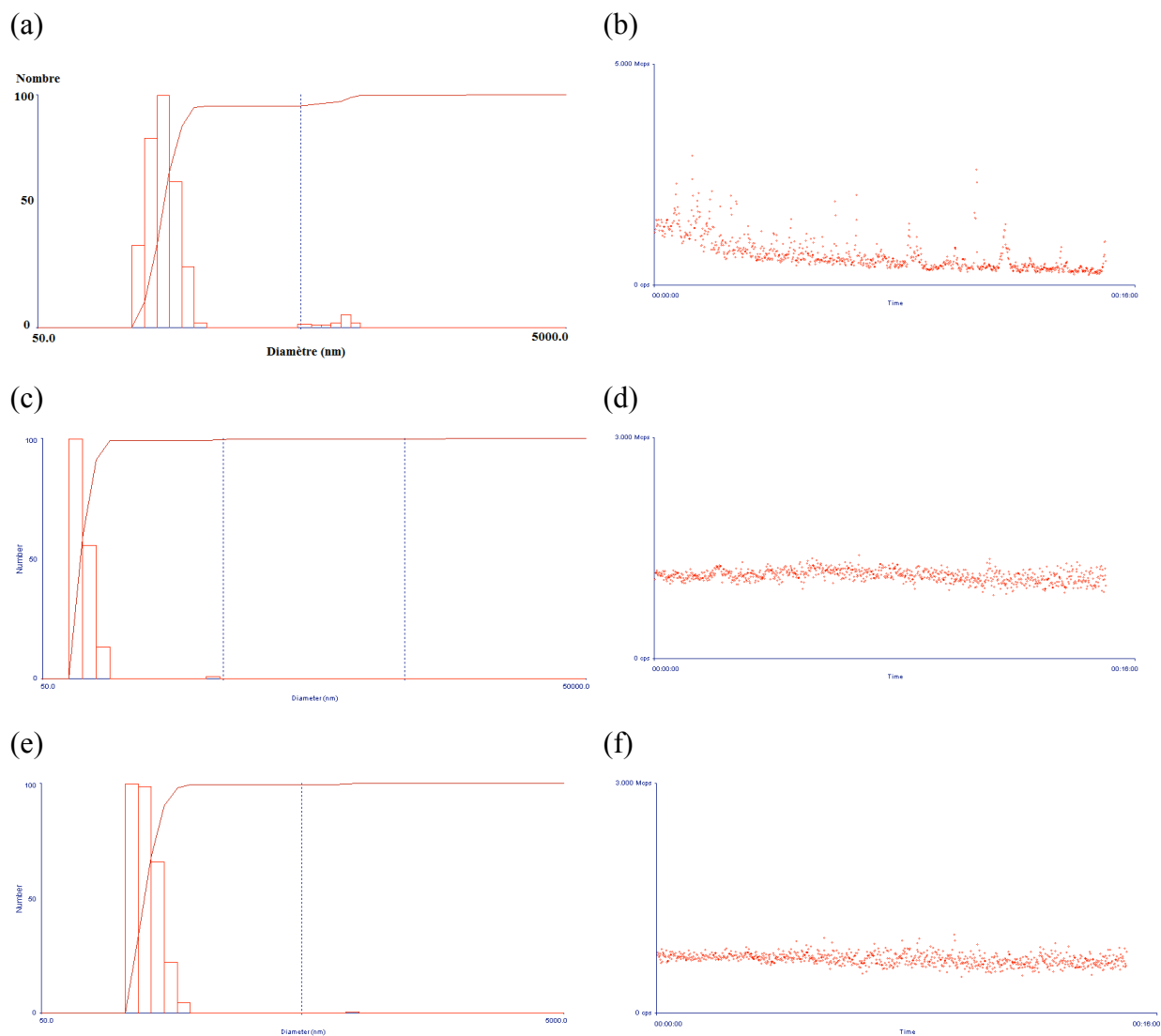


Figure III-1. Etude par DLS d'une suspension d'apatite (gauche, distribution de taille de particule après 30 min d'ultrasonication; droite: variation d'intensité du signal de diffusion) pour (a,b) une suspension à 0.5 mg.mL^{-1} dans le 1-propanol, (c,d) une suspension à $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ dans le 1-propanol et (e,f) une suspension à $0,25 \text{ mg.mL}^{-1}$ dans la solution d'alcoxyde

Dans ces conditions, la formation du gel de zircone s'est produite instantanément, ce qui suggère que les particules d'apatite sont piégées dans le réseau de ZrO_2 . Cependant, ce gel a été rapidement transformé en un précipité. Prenant en compte que les réactions sol-gel impliquent une dissolution/reprécipitation complexe, une maturation et des mesures de réorganisation structurale lors du vieillissement, nous avons trouvé plus approprié de maintenir une sonication sur une période de temps plus long (soit 90 min).

Par conséquent, la synthèse est effectuée comme il est résumé dans la Figure III-2. La poudre d'apatite est ajoutée à $Zr(OCH(CH_3)_2)_4$ / 1-propanol sous sonication pendant 30 min pour assurer la dispersion appropriée des particules. Le pH du mélange est ensuite élevé à une valeur de pH de 10,5 et la sonication est poursuivie. Un gel est formé dans les premières minutes après l'addition d'ammoniaque, qui se transforme ensuite en une dispersion de particules. Après 90 min de sonication, un précipité homogène est récupéré et séché à 120°C..

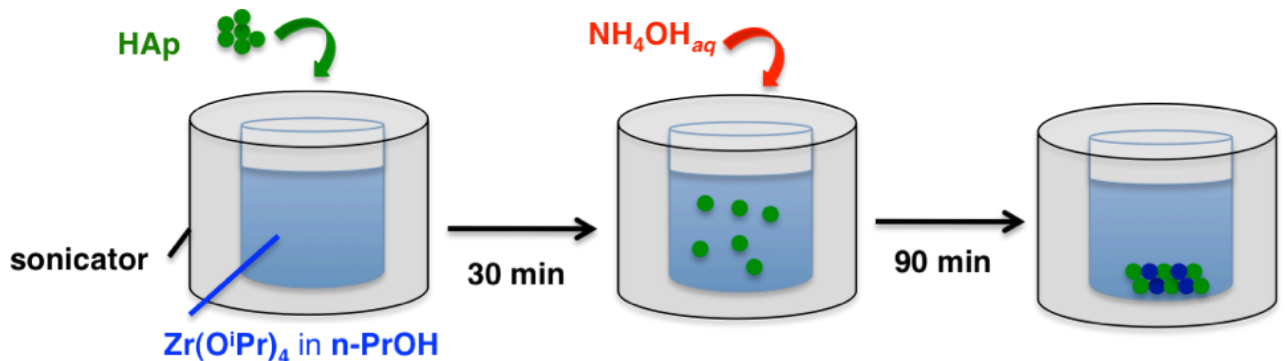


Figure III-2. Vue d'ensemble de la voie de synthèse des nanocomposites d'oxyde de zirconium-hydroxyapatite (HAp)

III. Caractérisation des matériaux

III.1. Examen par diffraction des rayons X

Dans un premier temps, les poudres obtenues ont été analysées par diffraction des rayons X pour vérifier l'influence de la procédure de synthèse sur la structure de l'apatite et identifier la phase de zirconium. Comme le montre la Figure III-3, la poudre de la zircone sans apatite présente un large pic de diffraction centré à $\theta = 31,5^\circ$, avec deux raies de diffraction larges qui se chevauchent à environ 50° et 60° . On peut suggérer que cela correspond à une phase amorphe de précurseur d'oxyhydroxyde de zirconium [36] ou à des nanoparticules de ZrO_2 avec des domaines de cohérence très faible. En ce qui concerne la poudre initiale d'HAp, son diffractogramme DRX correspond bien à une structure d'hydroxyapatite à partir du fichier JCPDS (09-0432). Quand le rapport ZrO_2 :HAp augmente, les pics de diffraction correspondant à la structure HAp se confondent dans des larges pics de la phase de zirconium. Cependant, les pics les plus intenses d'HAp sont encore visibles pour l'échantillon ZH4 alors qu'aucun des pics de diffraction supplémentaires n'apparaît, suggérant ainsi la préservation de la structure d'apatite dans toutes les conditions de synthèse.

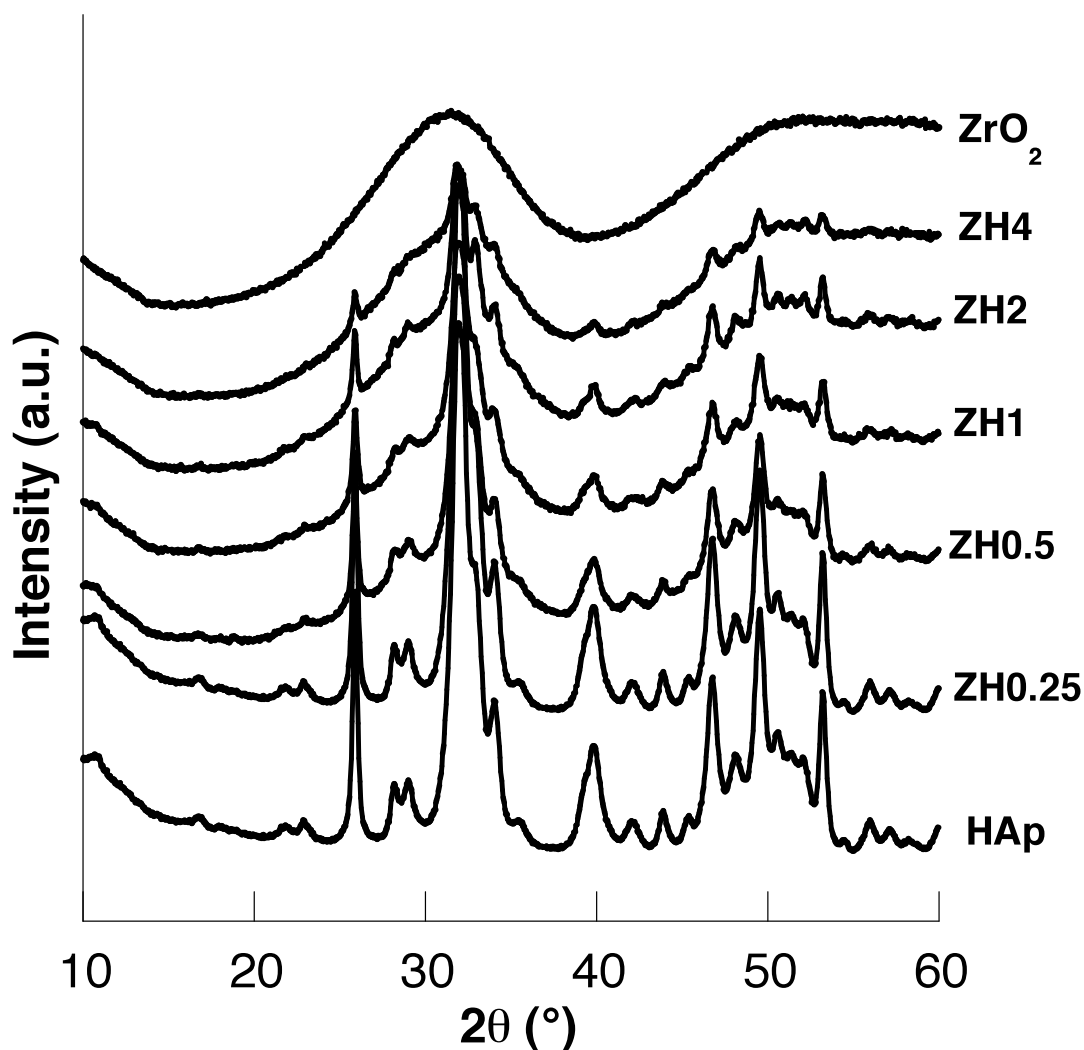


Figure III-3. Diffractogrammes de DRX de ZrO_2 , HAp et nanocomposites ZHn, après une nuit de séchage à $120^\circ C$.

Il est également important d'identifier tout effet de la présence d'apatite sur la phase de zircon. Dans ce but, des échantillons choisis sont chauffés jusqu'à $900^\circ C$ et étudiés par diffraction des RX (Figure III-4). Pour l'échantillon d'apatite, un rétrécissement des pics est observé et aucune autre phase de phosphate de calcium différente de l'HAp n'apparaît (JCPDS 09-0432). Pour le système ZrO_2 pur, tous les pics apparents peuvent être attribués à la phase monoclinique m- ZrO_2 (JCPDS 37-1484). En revanche, pour les matériaux ZH1, les principaux pics de diffractions appartiennent à la phase quadratique t- ZrO_2 (JCPDS-17-0923), bien que la présence de m- ZrO_2 en petites quantités ne puisse pas être totalement exclue en raison d'un chevauchement possible avec les pics de la phase HAp. Visiblement, aucun pic de diffraction correspondant aux phases de phosphate de zirconium n'a pu être identifié. Par ailleurs, la formation de t- ZrO_2 est en accord avec des études précédentes montrant que les

ions phosphates peuvent influencer la cristallisation de ZrO_2 à partir de l'hydroxyde de zirconium [37].

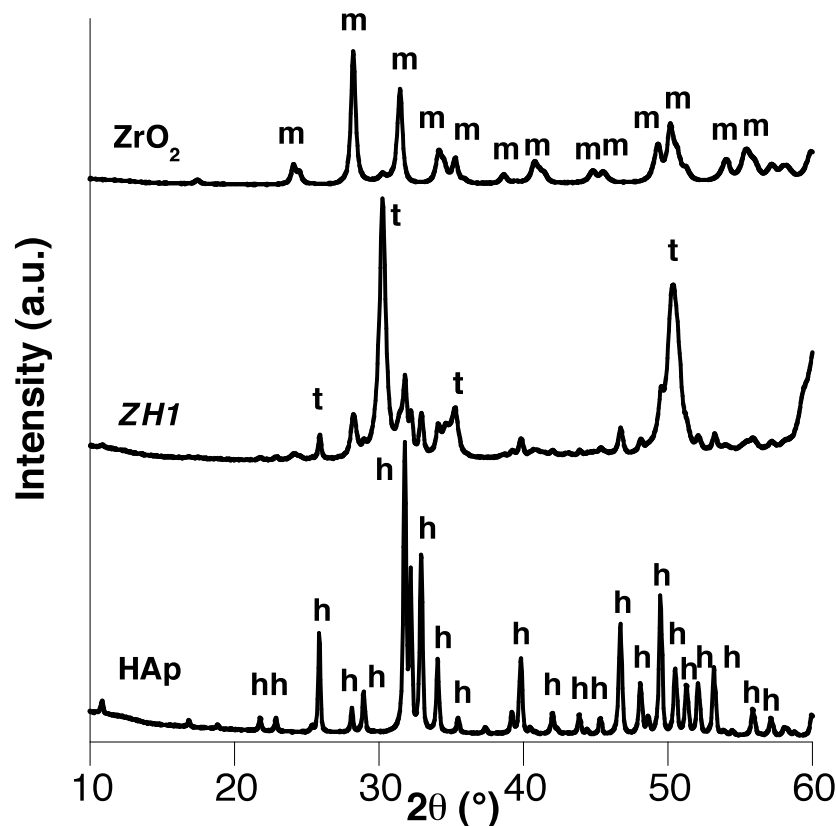


Figure III-4. Diffractogrammes de DRX des HAp, ZH1 et ZrO_2 après traitement thermique à $900\text{ }^\circ\text{C}$. h, t et m correspondent respectivement aux pics de diffraction des RX de l'hydroxyapatite, de t- ZrO_2 et m- ZrO_2 , sur la base des fichiers JCPDS correspondants.

III.2. Examen par spectroscopie RMN- MAS du ^{31}P et ^{13}C à l'état solide

Il est important d'étudier plus en détail la nature de l'interface entre les cristaux d'apatite et le ZrO_2 en utilisant des techniques de RMN-MAS du ^{31}P (Figure III-5). Ces expériences ont été réalisées par Sylvie Masse et Guillaume Laurent au LCMCP et les conditions d'acquisition sont détaillées dans la publication correspondant à ce travail [38].

Les spectres $\{^1\text{H}\}$ - ^{31}P HPDec MAS de l'apatite pure montrent un pic principal à 2,7 ppm, caractéristique de l'atome de phosphore des groupements phosphates dans la structure d'apatite (Figure III-5) [39-44]. Un signal similaire est observé pour tous les échantillons, mais son intensité diminue avec la teneur en apatite. En outre, un signal large de faible intensité est présent dans la région 0-5 ppm, en accord avec les précédents rapports sur les groupements phosphates situés dans la couche amorphe de surface des apatites nanocristallines^[5-10] Enfin,

pour le composite ZH4, des signaux supplémentaires sont observés dans la région comprise entre (-20) et (-25) ppm.

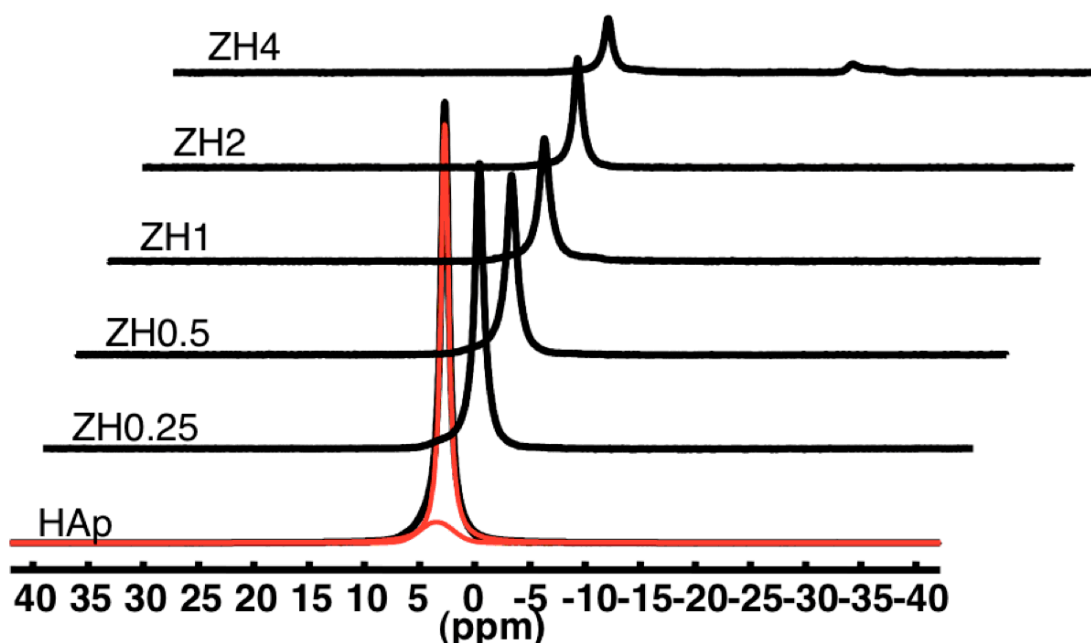


Figure III-5 : Spectres RMN $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ HPDec MAS des différents échantillons apatite-zircone.

Une analyse plus approfondie de l'échantillon ZH4 a été réalisée suite à des expériences de polarisation croisée (CP) $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ MAS (Figure III-6). Ces expériences permettent une meilleure identification des signaux à -19,5 ppm, -20,5 ppm, -22,3 ppm et -24,7 ppm qui, d'après la littérature, correspondent à des espèces H_2PO_4^- et/ou HPO_4^{2-} adsorbées sur les surfaces de zircone ou formant des phases $\text{Zr}(\text{HPO}_4)\cdot x\text{H}_2\text{O}$ [45-47]. La région large comprise entre 0 et 5 ppm est clairement résolue avec au moins deux pics aux environs 0 et 3,5 ppm et un signal supplémentaire à -4,2 ppm. Comme ces signaux n'ont pas été clairement mis en évidence dans les spectres $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ HPDec MAS, ils doivent sans doute correspondre à des espèces protonées de phosphates, en particulier celles HPO_4^{2-} , qui ont également été identifiées dans la couche ACP. Cette attribution a été confirmée par l'étude relative aux variations de l'intensité des différents signaux en fonction du temps de contact t_{CP} (Figure III-7).

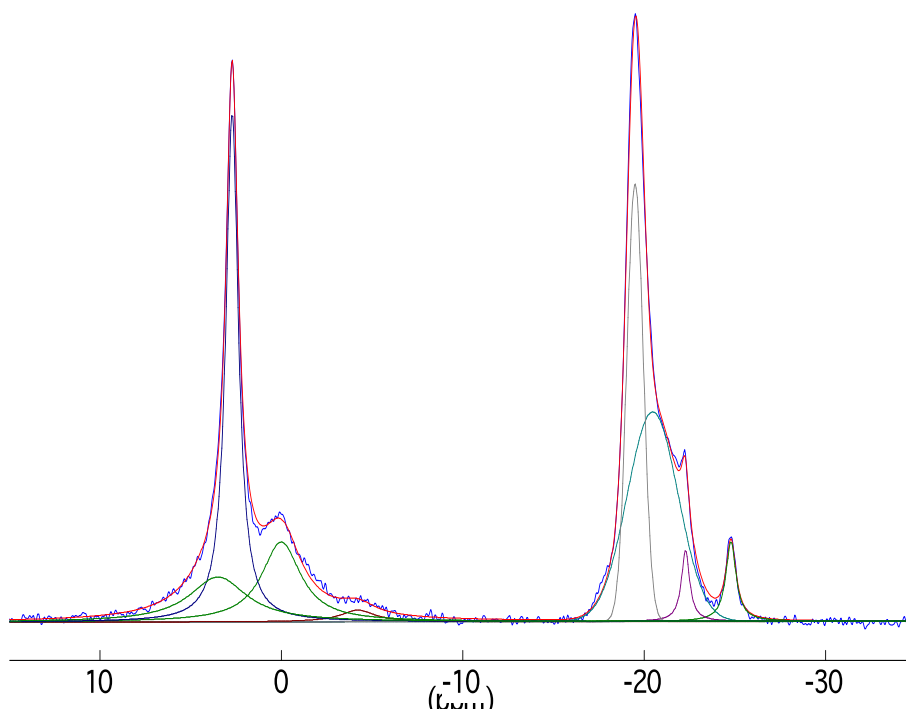


Figure III-6. Déconvolution du spectre $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ CP MAS de ZH4 avec un temps de contact de 2 ms .

Tous les signaux, à l'exception de celui qui correspond à 2,7 ppm, montrent une montée rapide, indiquant une courte distance entre P... H, comme prévu pour les espèces H_2PO_4^- et/ou HPO_4^{2-} , suivie d'une relaxation T_1 . En revanche, le signal situé à 2,7 ppm de groupes PO_4^{3-} d'apatite montre une augmentation continue avec le t_{CP} , comme attendu pour des grandes distances P... H. Dans l'ensemble, ces données indiquent que l'échantillon ZH4 contient des groupes phosphates appartenant au cœur cristallin et à la couche hydratée amorphe de l'HAp ainsi que les groupements H_2PO_4^- et/ou HPO_4^{2-} en interaction avec des espèces Zr (IV). Comme les suspensions d'apatite initiale ne présentent aucun groupement phosphate acide H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-} , ils doivent provenir de la dissolution des colloïdes d'apatite pendant le processus de préparation du composite et s'incorporer à l'intérieur du ZrO_2 ou s'adsorber sur les colloïdes ZrO_2 en croissance.

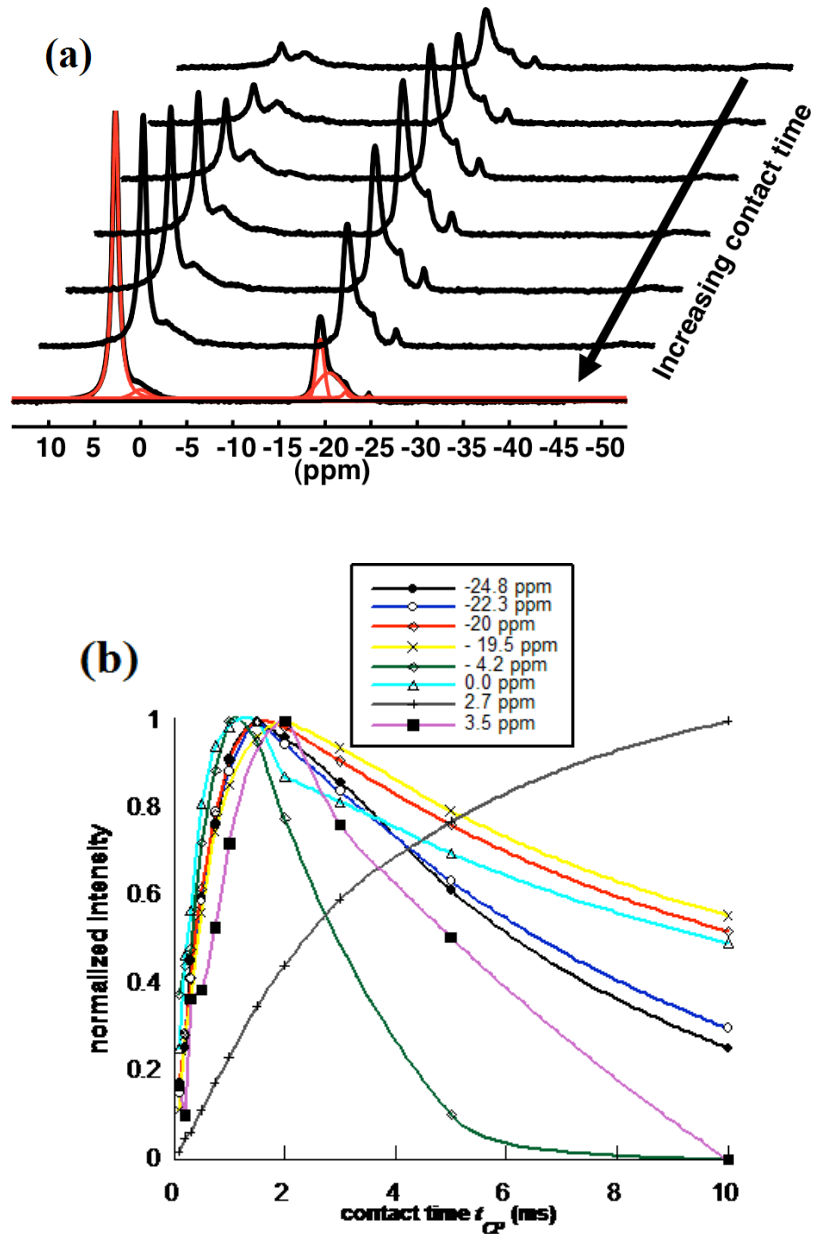


Figure III-7. (a) Spectres RMN CP $\{^1\text{H}\}\text{-}^{31}\text{P}$ MAS pour l'échantillon ZH4 au temps de contact t_{CP} variable et (b) évolution de l'intensité normalisée des différents signaux avec le temps de contact t_{CP} .

Notons que la précipitation de la phase de phosphate de zirconium ne peut pas être exclue sur la seule base des données RMN. Une autre observation intéressante apparaît que pour le composite ZH4, c'est à dire pour le plus haut rapport zirconium : apatite. Bien que cette observation soit difficile à expliquer, il peut être suggéré que les espèces de zirconium jouent un rôle actif dans le processus de dissolution de l'apatite en raison de leur forte affinité

pour les espèces phosphatées. Néanmoins, les résultats obtenus à partir des données RMN et DRX suggèrent que la structure d'apatite est bien conservée dans les nanocomposites.

III.3. Etude par microscopie électronique

Les nanocomposites ont été aussi étudiés par microscopie électronique pour vérifier l'homogénéité des échantillons et, plus particulièrement, étudier la dispersion des colloïdes d'apatite dans le réseau de la zircon. Sur la base des images de la microscopie électronique à balayage MEB, les poudres de la phase Zr sans apatite et de l'apatite initiale sont presque indiscernables. Ces poudres sont composées d'agrégats de particules allant de 100 nm à plusieurs microns (Figure III-8).

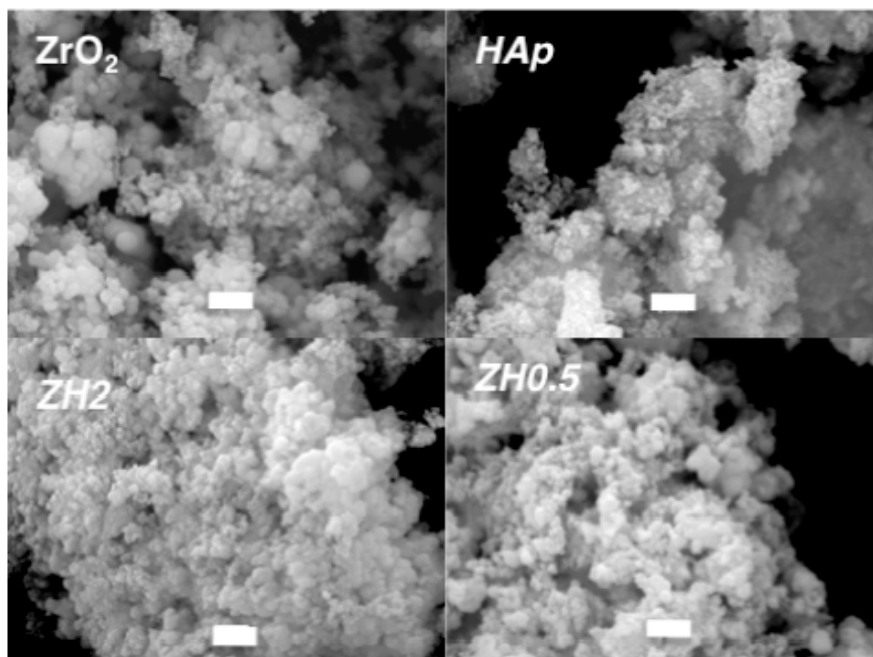


Figure III-8. Sélection d'images MEB de ZrO_2 , HAp et de nanocomposites ZHn (barre d'échelle = 1 μ m)

En revanche, les images de la microscopie électronique à transmission MET des phases pures étaient clairement distinctes : la phase ZrO_2 se compose de gros agrégats de particules amorphes dont la taille est d'environ 10 nm alors que la phase d'apatite est composée des particules en bâtonnet d'environ 50 nm de longueur (Figure III-9). Les deux morphologies coexistent dans la structure de nanocomposites et il est possible de visualiser des cristaux d'apatite dans la matrice zircon.

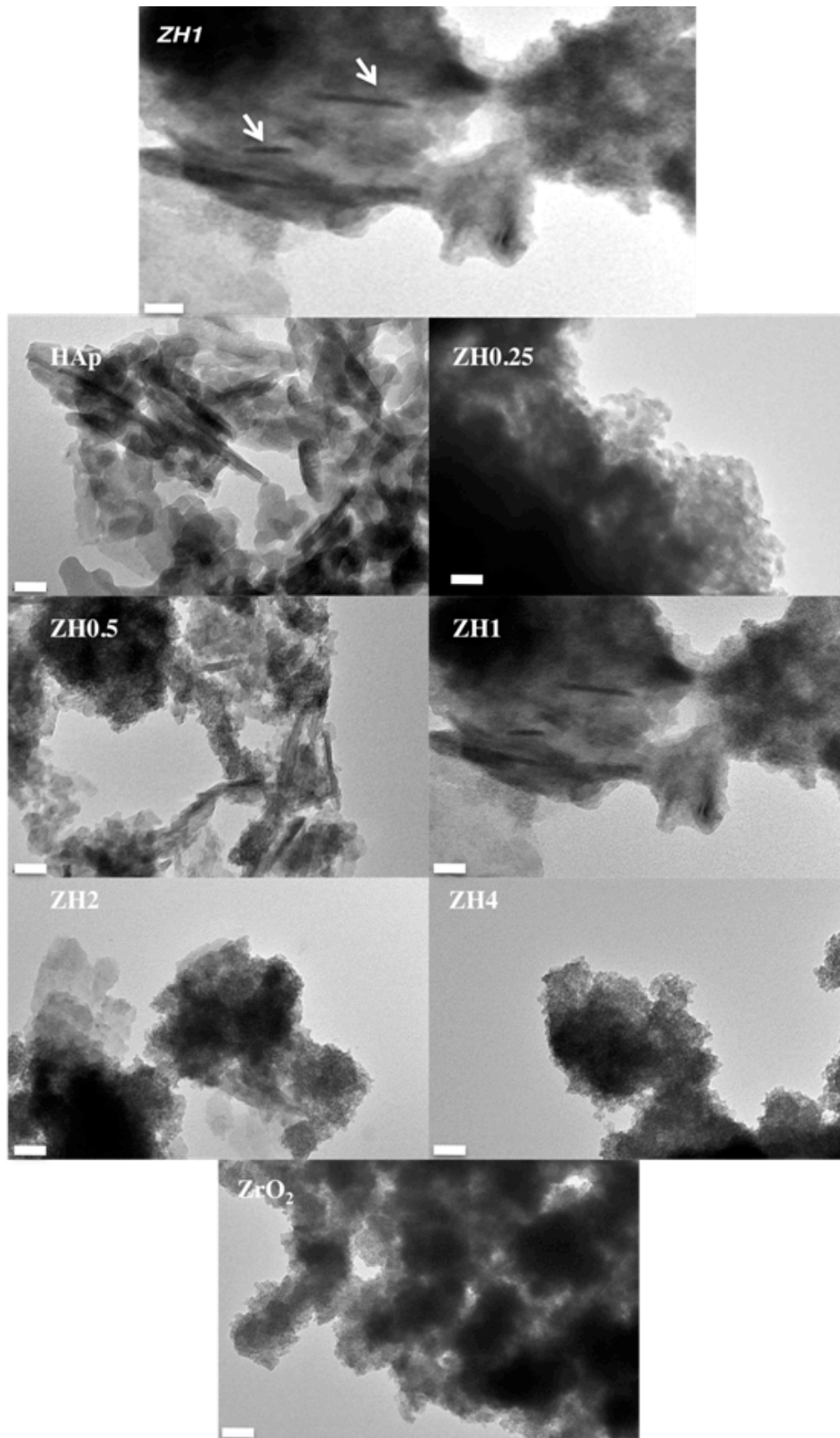


Figure III-9. Sélection d'images MET de ZrO_2 , HAp et de nanocomposites (échelle = 100 nm, à l'exception de la première image de ZH1 où l'échelle = 20 nm et les flèches indiquent des nanocristaux d'apatite dans la matrice de zircone)

III.4. Etude de la porosité

Afin de connaître la texture des nanocomposites, nous avons étudié leurs caractéristiques poreuses (Figure III-10). Le matériau ZrO_2 et tous les composites présentent une hystérésis de type IV qui indique que les nanocomposites présentent une mésoporosité. La phase ZrO_2 montre une importante microporosité et une hystérésis étroite. La faible teneur en apatite préserve la microporosité de ZrO_2 , mais une certaine mésoporosité devient plus évidente, comme indiqué par l'élargissement de l'hystérésis. Quand on augmente la teneur en apatite la microporosité diminue et la mésoporosité augmente. L'isotherme relative à l'HAp pure apparaît comme un cas limite entre le type isothermes IV et V, ce qui suggère une faible interaction entre le gaz d'azote et la surface d'apatite [48].

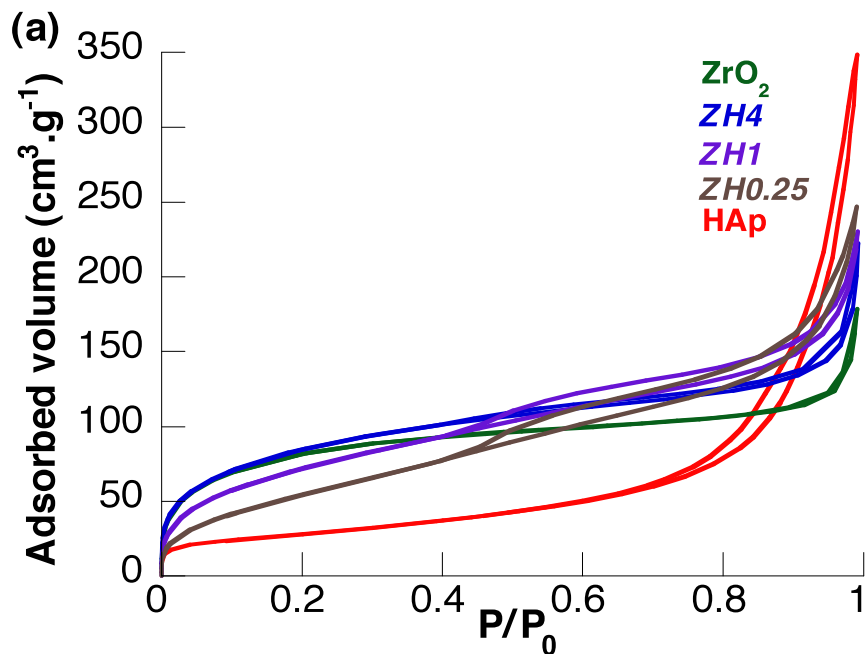


Figure III-10. Sélection d'isothermes de sorption de N_2 à 77 K de ZrO_2 , HAp et nanocomposites ZHn.

L'application des modèles BET indique que la phase ZrO_2 présente une grande surface spécifique (environ $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et un faible volume poreux (environ $0,2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) alors que l'HAp a une surface spécifique plus faible (environ $140 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), mais un volume poreux plus élevé (environ $0,55 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) (Tableau III-2). L'introduction d'une faible quantité d'apatite dans les phases Zr ne modifie pas la surface spécifique, mais augmente le volume poreux. Pour ZH1, la surface spécifique diminue alors que pour ZH2 le volume poreux atteint le palier. Le composite obtenu avec la plus haute teneur en apatite (80 wt%) présente une surface spécifique S_{BET} supérieure et un volume poreux V_p inférieure à l'apatite pure.

La distribution des pores calculée à l'aide de la méthode BJH indique que la structure de ZrO_2 a des pores de taille inférieure à 2 nm alors que l'introduction d'apatite conduit à l'apparition d'une nouvelle population des pores centrée à environ 5 nm dont la contribution relative au volume poreux total augmente avec la teneur en apatite (Figure III-11). En comparaison, la poudre d'HAp initiale présente une distribution des pores larges centrés à 9 - 10 nm.

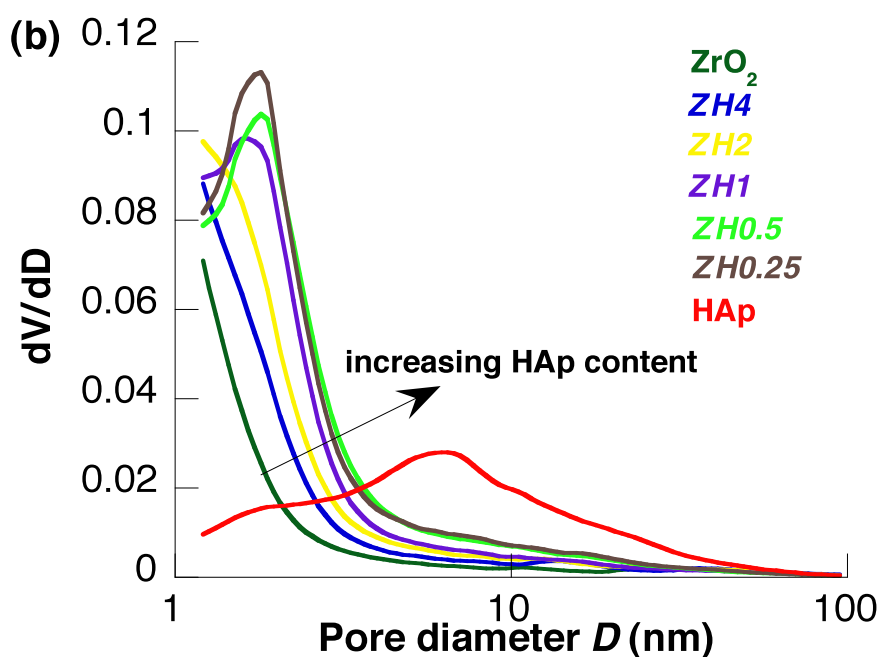


Figure III-11. Distribution poreuse des différents matériaux calculée par le modèle BJH

Cependant, l'application du modèle BJH à ces systèmes présente deux limites. D'abord, il n'est pas totalement adapté lors de présence de microporosité. Pour résoudre ce problème, les isothermes de sorption ont été également analysées en utilisant le modèle de HK. Cette méthode donne accès à des distributions des microporeux de tailles moyennes D_m , qui sont rapportées dans le Tableau III-2. Ces données indiquent clairement que les micropores sont présents dans les matériaux, avec une taille décroissante d'environ 0,85 nm à environ 0,45 nm avec l'augmentation de la teneur en apatite. Une telle valeur D_m de 0,45 nm est également constatée pour l'HAp pure, ce qui suggère que la phase d'apatite présente également une certaine microporosité. Une autre limitation de ce modèle BJH c'est qu'il considère un réseau de pores cylindriques qui peuvent ne pas correspondre à la complexité structurelle des systèmes ici étudiés. Pour vérifier cela, nous avons utilisé le modèle développé par Innes qui peut être appliqué à une morphologie à lamelles parallèles [49].¹

Comme indiqué dans le tableau III-2, les résultats sont très similaires à ceux obtenus par le modèle BJH ; par conséquent ces données permettent de valider nos analyses précédentes. Globalement, l'incorporation des particules d'apatite introduit des mésopores au sein du réseau essentiellement microporeux de la phase de zirconium. La distribution des pores de taille étroite résultant des particules d'apatite suggèrent qu'elles sont dispersées de façon homogène dans la matrice de ZrO_2 , en accord avec les données du MET.

Table III-2. Surface spécifique (S_{BET}), volume poreux (V_p) et taille moyenne de pore (D_p) calculés par les différents modèles.

Echantillons	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	(BJH)		$D_m (HK)$	$(Innes)$ (nm)	
		$V_p (cm^3 \cdot g^{-1})$	$D_m (nm)$	(nm)	$V_p (cm^3 \cdot g^{-1})$	$D_m (nm)$
<i>ZrO₂</i>	293	0.19	1.2	0.84	0.18	1.6
<i>ZH4</i>	293	0.26	1.2	0.66	0.25	1.6
<i>ZH2</i>	296	0.30	1.2	0.56	0.29	1.6
<i>ZH1</i>	267	0.32	1.8	0.54	0.30	1.7
<i>ZH0.5</i>	235	0.38	1.8	0.56	0.34	1.7
<i>ZH0.25</i>	218	0.39	1.8	0.46	0.36	2.1
<i>HAp</i>	140	0.54	6.9	0.46	0.53	8.0

IV. Etude de la sorption du plomb et du chrome

Pour étudier en détail les propriétés de surface des phases composites que nous avons préparés et caractérisés, trois espèces ont été choisies, Pb(II), Cr(III) et $Cr_2(VI)O_7^{2-}$ non seulement en raison de leur impact sur l'environnement [33], mais aussi pour évaluer leurs affinités relatives à l'apatite et la zirconie. Les études d'adsorption consacrées aux cations métalliques sur la zirconie hydratée ont montré que le processus de liaison implique principalement des groupements hydroxyles de la phase inorganique [50]. Pour les anions inorganiques, la formation de la liaison à Ca (II) et Zr (IV) pourrait être attendue.

IV.1. Protocol expérimental du processus de sorption

Les solutions aqueuses des ions métalliques à des concentrations variant de 0 à 1000 $mg \cdot L^{-1}$ ont été préparées à partir de leurs sels correspondants $PbNO_3$, $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et $K_2Cr_2O_7$ dissouts dans de l'eau distillée ajusté avec HNO_3 à pH 5, pH 4 et pH 3 respectivement. Le reste de la procédure et la modélisation ont été effectués dans les conditions données dans le chapitre II.

IV.2. Etudes cinétiques

Cette étude nous permet de déterminer le temps d'équilibre nécessaire au processus d'adsorption du métal sur les composites étudiés qui nous aidera par la suite à le définir dans les expériences des isothermes d'adsorption pour chaque métal. Le protocole expérimental se déroule comme suit : une solution de 100 mg/L de chrome ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et/ou Cr^{3+}) est mise en contact avec une dose de l'adsorbant de 2g/L de différents matériaux HAp, ZH1, ZrO_2 séparément. Le pH de suspension est ensuite ajusté à la valeur 3 pour une solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et à $\text{pH} = 4$ pour celle de Cr^{3+} . Après le processus d'adsorption, les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis allant jusqu'à 6 heures. La phase solide et la phase liquide sont séparées par filtration. Les solutions obtenues sont analysés par ICP.

Nous rapportons les résultats de cette étude sur la figure III.12. Cette étude nous montre que la cinétique d'adsorption pour les deux ions métalliques sur HAp et ZH1 est de l'ordre de 6 h pour le $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et le Cr^{3+} . Une modélisation assez correcte est obtenue par un modèle de Lagergren de deuxième ordre. Le Cr^{3+} semble avoir une affinité équivalente pour ces deux matériaux. Le Cr(VI) possède une affinité plus importante pour ZH1 comparé à HAp.

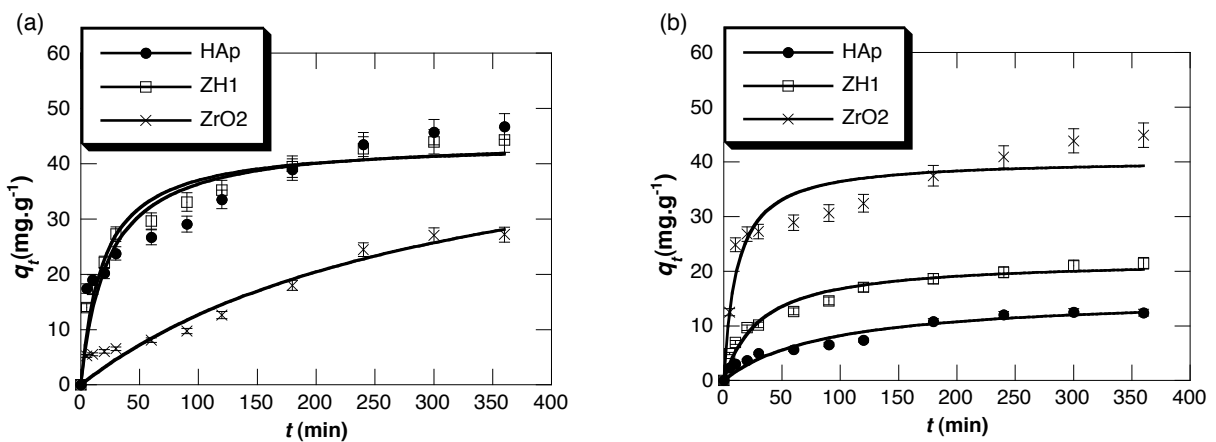


Figure III.12. Influence du temps du contact sur l'adsorption des ions (a) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (VI) et (b) Cr(III) sur le nanocomposite ZH1 comparé aux HAp et ZrO_2 . Les lignes correspondent à la simulation des données expérimentales en utilisant le modèle cinétique d'ordre 2.

Le cas de ZrO_2 semble plus complexe. En effet, il n'a pas été possible de modéliser les données expérimentales avec les équations de Lagergren de premier et deuxième ordre. Ceci suggère des processus d'adsorption différents de l'apatite. Nous pouvons par contre noter que ZrO_2 semble voir une affinité nettement inférieure à l'apatite pour Cr(III) et nettement

supérieure pour Cr(VI). Une deuxième observation est que la présence de ZrO_2 ne semble pas modifier l'affinité de ZH1 pour les ions Cr^{3+} alors que la présence de l'apatite diminue notablement l'affinité du même matériau pour $Cr_2O_7^{2-}$.

IV.2. Etudes de sorption

Dans un premier temps, l'adsorption des ions $Pb(II)$ a été étudiée. Les isothermes de sorption sont indiquées sur la Figure III-13, indiquant que la concentration maximale adsorbée diminue avec la teneur en apatite de 330 mg.g^{-1} pour HAp à 50 mg.g^{-1} pour ZrO_2 .

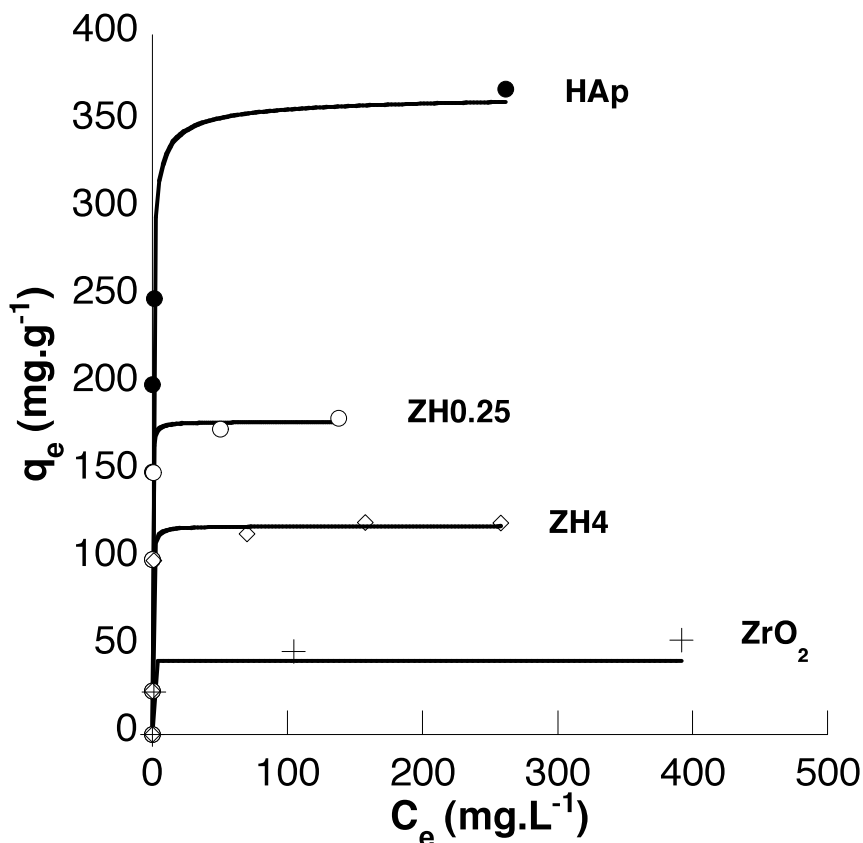


Figure III-13. Isothermes de sorption des ions Pb^{2+} sur les matériaux choisis. Les lignes correspondent à la simulation des données expérimentales en utilisant le modèle de Langmuir.

Le fait que la diminution varie inversement avec la surface spécifique S_{BET} , ce qui confirme que la teneur en apatite est le facteur clé déterminant de la capacité de sorption pour les ions Pb^{2+} . Il est également intéressant de noter que ZH0.25 a une capacité maximale deux fois plus faible que l'apatite pure malgré le fait qu'il ne contient que 20% de ZrO_2 . Des tentatives ont été faites pour ajuster les données expérimentales avec le modèle de Langmuir (Table III-3). Pour l'apatite pure HAp et le composite ZH0.25, la capacité expérimentale pourrait être convenablement reproduite, mais nous avons obtenu des faibles valeurs de la

constante R^2 (0,96). Pour ZH4, les données expérimentales sont convenablement reproduites par ce modèle ($R^2 = 0,998$). Pour ZrO_2 , le modèle de Langmuir n'est pas adapté ($R^2 = 0,832$). Ces résultats peuvent être expliqués en tenant compte de la précipitation bien connue de l'hydroxypyromorphite $Pb_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ à la surface de l'apatite [51], et la faible acidité des ions Pb^{2+} qui présentent donc une affinité limitée pour les groupements hydroxyles de la phase ZrO_2 .

Table III-3. Capacité maximale ($q_{e,max}$) et constante de Langmuir (K) obtenues à partir de la modélisation des isothermes de sorption de métal en utilisant l'équation de Langmuir.

	Pb^{2+}			$Cr_2O_7^{2-}$			Cr^{3+}		
	$q_{e,max}$ ($mg.g^{-1}$)	K	R^2	$q_{e,max}$ ($mg.g^{-1}$)	K	R^2	$q_{e,max}$ ($mg.g^{-1}$)	K	R^2
ZrO2	50	- ^a	0.832	115	0.04	0.984	10	- ^a	0.645
ZH4	120	4	0.998	100	0.04	0.983	60	0.1	0.831
ZH1	nd	nd	nd	45	0.02	0.987	80	10	0.925
ZH0.25	175	8	0.965	25	0.02	0.985	90	15	0.987
HAp	335	8	0.962	15	0.02	0.986	260	0.01	0.972

^a valeur non significative ; nd = non déterminé

L'évolution inverse est observée pour l'espèce $Cr_2O_7^{2-}$, la plus grande capacité de sorption est atteinte pour ZrO_2 (environ $110 mg.g^{-1}$) et la plus faible capacité pour l'HAp pure (environ $18 mg.g^{-1}$) (Figure III-14). Toutes les données sont bien simulées par l'équation de Langmuir ($R^2 > 0,98$) (Tableau III-3). Il est important de souligner que la capacité de sorption ne semble pas dépendre directement de la surface spécifique car une légère augmentation de la capacité de sorption de $18 mg.g^{-1}$ à $27 mg.g^{-1}$, est observée de l'HAp à ZH0.25 malgré l'augmentation de la surface spécifique S_{BET} d'environ $100 m^2.g^{-1}$ à $200 m^2.g^{-1}$. Par conséquent, nos données reflètent la faible affinité de l'apatite vis-à-vis des anions $Cr_2O_7^{2-}$ due à des répulsions électrostatiques avec les phosphates et hydroxyles ainsi que l'interaction électrostatique attractive entre la zircone ZrO_2 et les polyanions [52].

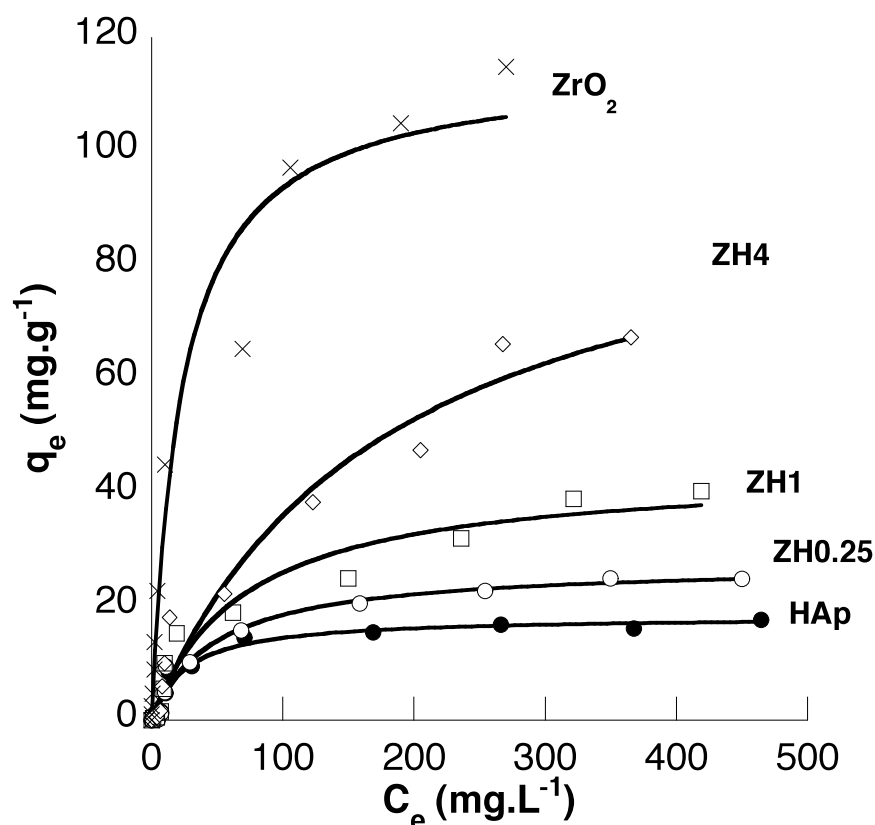


Figure III-14. Isothermes de sorption de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sur les matériaux choisis. Les lignes correspondent à la simulation des données expérimentales en utilisant le modèle de Langmuir.

La sorption des ions Cr^{3+} suit une évolution similaire à Pb^{2+} en termes de la capacité maximale qui diminue avec la teneur en apatite dans le système mixte ZrO_2 -HAp (Figure III-15). Comme mentionné précédemment, ces variations ne sont pas directement liées à la surface spécifique de l'absorbant, comme le montre le calcul de la capacité maximale par unité de surface : on trouve des valeurs de $0,04 \text{ mg.m}^{-2}$, $0,20 \text{ mg.m}^{-2}$, $0,30 \text{ mg.m}^{-2}$, $0,40 \text{ mg.m}^{-2}$ et $2,55 \text{ mg.m}^{-2}$ pour ZrO_2 , ZH4, ZH1, ZH0.25 et HAp, respectivement. Cependant, une première observation est que pour le support ZrO_2 , la capacité maximale d'adsorption des ions Cr^{3+} est inférieure à celle des ions Pb^{2+} en terme de la teneur en masse (environ 15 mg.g^{-1} par rapport à 60 mg.g^{-1}), mais semblable en terme de la teneur en mole ($0,29 \text{ mmol.g}^{-1}$). Des calculs similaires montrent une teneur molaire plus élevée des ions Cr^{3+} par rapport à ceux de Pb^{2+} pour l'adsorbant ZH4 ($1,25 \text{ mmol.g}^{-1}$ comparé à $0,57 \text{ mmol.g}^{-1}$) et ZH0.25 ($1,75 \text{ mmol.g}^{-1}$ par rapport à $0,85 \text{ mmol.g}^{-1}$). Ce calcul ne peut pas être effectué pour l'HAp pure, puisque nous n'avons pas pu atteindre la capacité maximale pour une concentration initiale de 500 mg.L^{-1} de Cr^{3+} . L'application de l'équation de Langmuir conduit à des paramètres d'ajustement raisonnables avec une forte variation de K avec le rapport de ZrO_2 : HAp. Nos

données reflètent une affinité élevée de l'HAp pour les ions Cr^{3+} comme suggéré précédemment dans la littérature [53] et une sorption limitée de ce cation sur le système ZrO_2 .

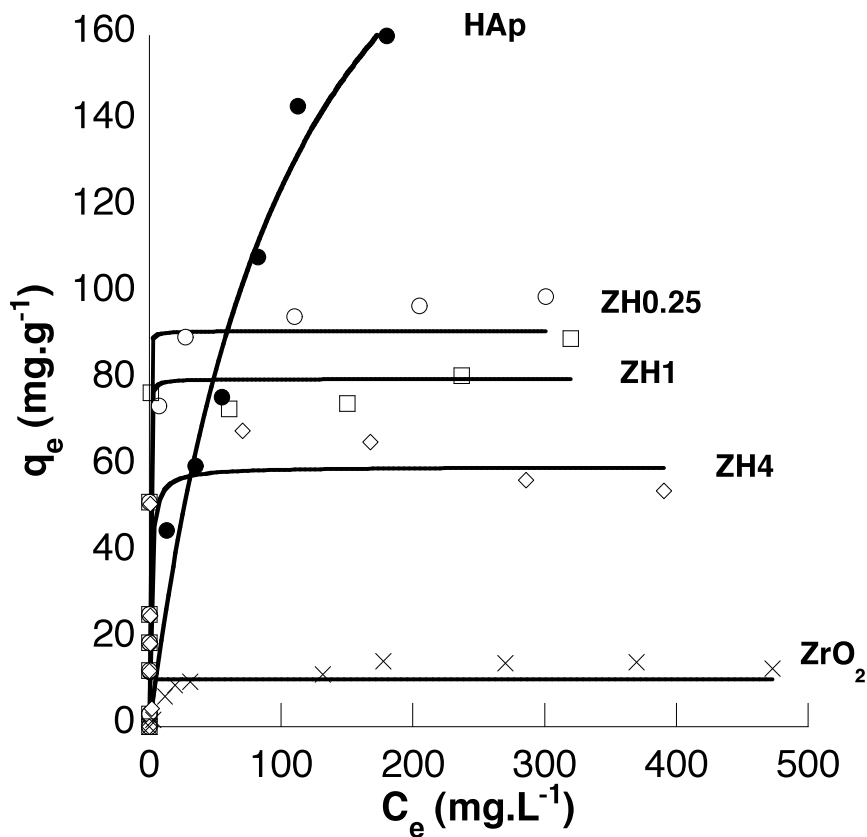


Figure III-15. Isothermes de sorption de Cr^{3+} sur les matériaux choisis. Les lignes correspondent à la simulation des données expérimentales en utilisant le modèle de Langmuir

Il est à noter que l'ajustement global des données de sorption par le modèle de Langmuir pour les trois ions métalliques est plutôt surprenant, car ce modèle est adapté aux surfaces homogènes. Des tentatives ont été faites pour utiliser le modèle de type Freundlich qui est généralement appliquée pour les données de sorption sur les surfaces hétérogènes [54]. Cependant, dans la plupart des cas, la simulation des courbes correspondant aux données expérimentales est difficile et les paramètres extraits étaient souvent non significatifs (Figure III-16).

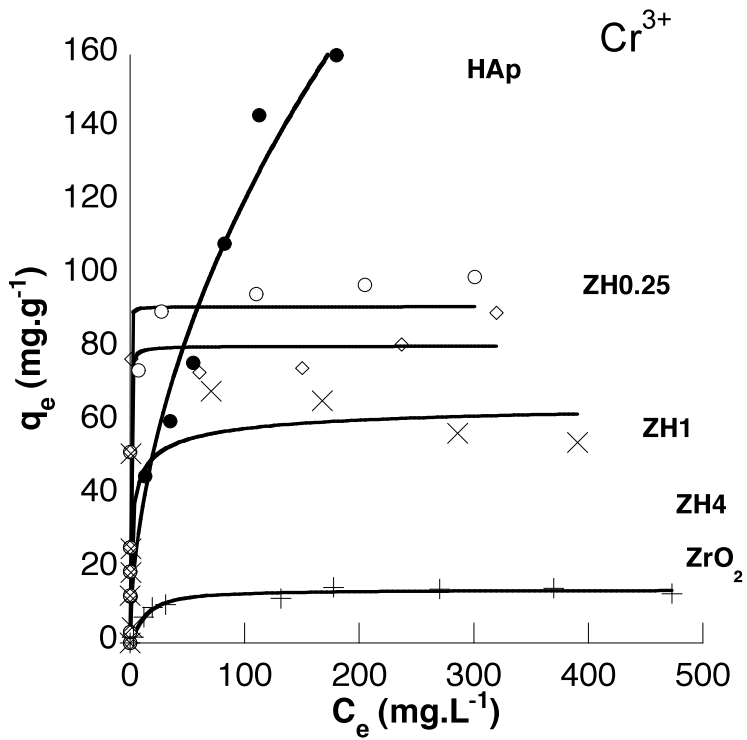
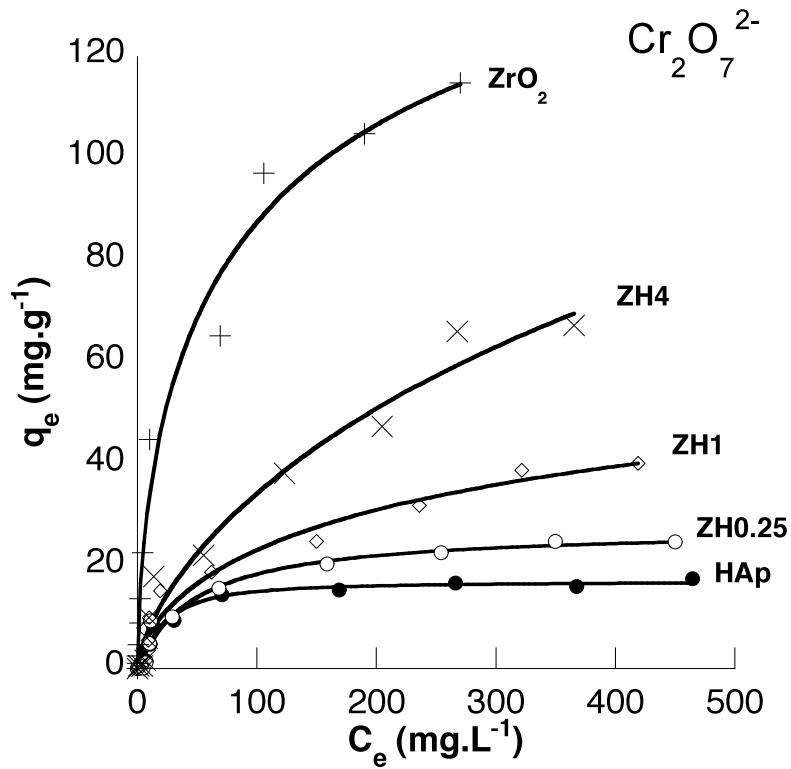


Figure III-16. Essais de simulation des données de sorption en utilisant le modèle de type Freundlich

IV.3 Recyclage des nanocomposites

La force des interactions composite-métal a été également étudiée par des expériences de désorption. Les données de sorption ont été obtenues dans des conditions acides, en se basant sur les données de la littérature [55], puis la désorption est effectuée dans des conditions alcalines, pH 9 et 11. Cependant, dans ces conditions, les espèces Cr^{3+} précipitent sous forme de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ de telle sorte que le taux de récupération obtenu est faible ($2\% <$). Dans le cas du $\text{Cr}(\text{VI})$, le taux de désorption augmente de pH 9 à pH 11, il augmente de l'HAp à ZrO_2 avec des valeurs intermédiaires pour ZH1 (Figure III-17).

Prenant en compte que le point de charge nulle (PZC) de la zircone ne réside dans l'intervalle de pH 6-7, le recyclage de la phase de ZrO_2 peut être interprété sur la base de la variation de charge de la surface, de positif dans les conditions acides de sorption à négatif dans des conditions alcalines, résultant en des interactions électrostatiques répulsives avec les espèces anioniques de $\text{Cr}(\text{VI})$. Dans le cas de l'HAp, le taux de désorption est faible (5-10%), suggérant des interactions fortes des espèces anioniques avec la phase d'apatite. L'explication la plus probable est que les espèces CrO_4^{2-} , la principale forme des espèces $\text{Cr}(\text{VI})$ à faible concentration et à pH élevé, peuvent substituer les ions PO_4^{3-} dans la structure de l'apatite, comme démontré précédemment [56].

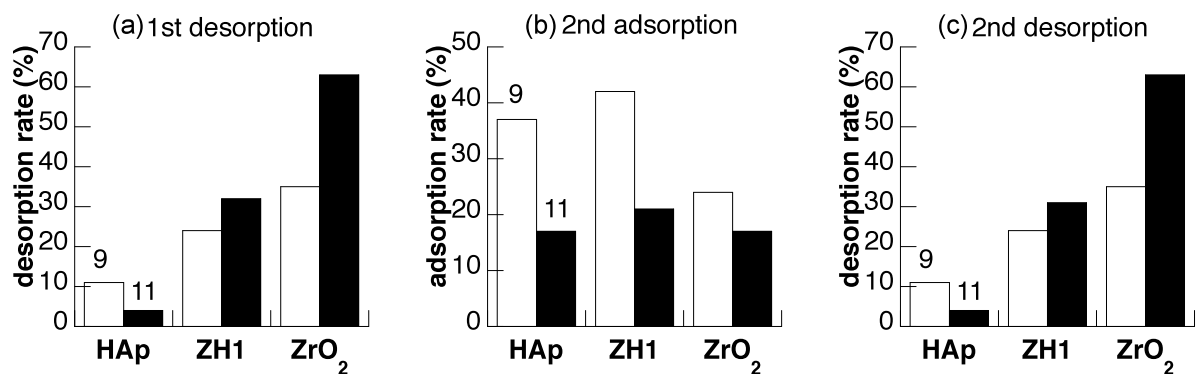


Figure III-17. Recyclage des matériaux sorbants pour le $\text{Cr}(\text{VI})$ HAp, ZH1 et ZrO_2 : (a) premier taux de désorption, (b), deuxième taux d'adsorption et (c) deuxième taux de désorption. La désorption a été faite à pH=9 (blanc) et à pH=11 (noir).

Pour étudier d'avantage ces phénomènes, un cycle supplémentaire d'adsorption/désorption a été effectué (Figure III-17). Malgré leur faible taux de désorption initiale, les matériaux traités à pH 9 montre une meilleure préservation de la capacité de sorption (25-40% par rapport à la capacité de sorption initiale) et à ceux traités à pH=11. Dans ces conditions, les matériaux HAp et ZH1 présentent des capacités de sorption plus élevées

que les taux de désorption, suggérant que le traitement alcalin augmente l'affinité de la phase d'apatite pour les espèces $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. La situation inverse est observée pour le cas de ZrO_2 . Le fait que ces évolutions sont encore plus marquées à $\text{pH}=11$, ce qui confirme qu'elles sont principalement liées à des conditions alcalines.

Une autre indication est fournie par les résultats de la deuxième étape de désorption qui montre des valeurs de libération de Cr (VI) similaires par rapport aux premières expériences de désorption (Figure III-17). Cela suggère des modifications irréversibles de la réactivité de la surface du matériau après le premier traitement alcalin. Bien que l'apatite soit connue pour être stable en milieu alcalin, le pH élevé favorise la carbonatation de la structure apatitique [37], résultants à un changement du pZc de l'apatite vers des pH plus basiques [57], qui devrait favoriser l'adsorption électrostatique des espèces anioniques de Cr (VI) dans des conditions acides. La zircone est également connue pour être très stable en milieu basique, mais, tenant compte des conditions de la procédure de sol-gel, il peut être suggéré que le traitement alcalin améliore l'état de condensation des particules d'oxyde de zirconium hydraté, ce qui diminue le nombre de groupements Zr-OH disponibles à la surface pour l'adsorption des espèces anioniques $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

V. Conclusion

Dans le contexte de la dépollution des ions métalliques, ces données indiquent que l'HAp pure est la plus adaptée si les ions Pb^{2+} et/ou Cr^{3+} sont présents tandis que la zircone ZrO_2 est plus efficace si les anions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sont présents. Toutefois, en cas des mélanges Pb(II) / Cr(VI) ou Cr (III) / Cr (VI), les nanocomposites peuvent être avantageux, en particulier les matériaux ZH4 (haute teneur en ZrO_2) qui combine une surface spécifique élevée avec une bonne affinité pour les anions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ et des capacités maximales des ions Pb^{2+} et Cr^{3+} qui ne diffèrent pas beaucoup du ZH0.25 (haute teneur en HAp). Notons que la présence des groupements phosphates associés à la phase de zircone, comme indiqué par les données de la RMN et de la DRX, peut contribuer à l'affinité de ZH4 pour les cations métalliques. Une telle affinité pour les deux formes Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ est de grand intérêt, car dans les processus d'assainissement, les ions très toxiques de Cr (VI) sont souvent convertis par la réaction d'oxydation en ions moins nuisibles Cr^{3+} [32, 58-59]. Il est donc avantageux que la phase de sorbant présente une affinité pour les deux espèces Cr (VI) et Cr (III) pour éviter la libération du Cr^{3+} après la conversion. En outre, nos résultats d'adsorption/désorption

indiquent également que les nanocomposites ZH1 représentent un compromis intéressant en termes de recyclabilité pour le Cr (VI).

Dans ce chapitre, nous avons pu synthétiser des nanocomposites zircone-hydroxyapatite en prenant en compte les différentes contraintes inhérentes à ce système biphasique, telles que la dispersion colloïdale des nanoparticules d'HAp et les conditions de pH compatibles avec formation de gel de ZrO_2 et la stabilité de l'HAp. En particulier, il est possible d'éviter la formation de la phase zirconate de calcium souvent rapportée dans la littérature. Les phases de phosphate de zirconium n'ont apparemment pas précipité au cours du processus, mais des liaisons Zr-OP ont pu être mises en évidence, conduisant à la stabilisation de la phase t- ZrO_2 lors du chauffage. Les matériaux obtenus par les approches de chimie douce, présentent des propriétés très prometteuses en termes d'affinité de surface pour les deux espèces métalliques cationiques et anioniques. Leur double porosité (micropores et mésopores) peut avoir un intérêt significatif dans le domaine des biomatériaux. En parallèle, il devrait être possible de substituer l'alcoxyde de zirconium par une large gamme alternative de précurseurs sol-gel, ouvrant la voie à l'élaboration d'une nouvelle classe de nanocomposites à base d'apatite. Des travaux en ce sens sur la synthèse de matériaux TiO_2 -HAp mais aussi SiO_2 -HAp sont en cours dans nos laboratoires.

REFERENCES

- [1] LeGeros, R. Z., *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine. Monographs in Oral Sciences*; Myers, H., Ed.; Karger: Basel, 1991; Vol. 15
- [2] Andersson, J.; Areva, S.; Spliethoff, B. ; Linden, M. *Biomaterials*, 26 (2005) 6827–6835.
- [3] Li, X.W. ; Yasuda, H.Y. ; Umakoshi, Y. *J. Mater. Sci. : Mater. Med.* 2006, 17, 573-581.
- [4] Chang, J.H. ; Park, M.E. ; Shin, Y. ; Exarhos, G.J. ; Kim, K.J. ; Lee, S.C. ; Oh, K.S. *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 238-242.
- [5] Li, J. ; Fartash, B. ; Hermansson, L. *Biomaterials* 1995, 16, 417-422.
- [6] Kim, S. ; Kong, Y.-M. ; Lee, I.-S. ; Kim, H.-E. *J. Mater. Sci. Mater Med.* 2002, 13, 307-310.
- [7] Viswanath, B. ; Ravishankar, N. *Scripta Mater.* 2006, 55, 863-866.
- [8] Ramires, P.A. ; Wennernerg, A. ; Johansson, C.B. ; Cosentino, F. ; Tundo, S. ; Milella, E. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2003, 14, 539-545.
- [9] Pushpakanth, S. ; Srinivasan, B. ; Sreedhar, B. ; Sastry, T.P. *Mater. Chem. Phys.* 2008, 107, 492-498.
- [10] Nayak, S. ; Satpati, B. ; Shukla, R.K. ; Dhawan, A. ; Bhattacharjee, S. ; Chaudhary, Y.S. *J. Mater. Chem.* 2010, 20, 4949-4954.
- [11] Adolfsson, E., Alberius-Henning, P. ; Hermansson, L. *J. Am. Ceram. Soc.* 2000, 83, 2798–2802
- [12] Rao R.R. ; Kannan, T.S. *Mater. Sci. Engin. C* 2002, 20, 187-193.
- [13] Evis, Z. ; Usta, M. ; Kutbay, I. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009, 29, 621-628
- [14] Nakahira, A. ; Okajima, T. ; Honma, T. ; Yoshioka, S. ; Tanak, I. *Chem. Lett.* 2006, 35, 856-857.
- [15] Nathanael, A. J. ; Mangalaraj, D. ; Chen, P.C. ; Ponpandian, N. *Composite Sci. Technol.* 2010, 70, 419-426.
- [16] Sheng, G. ; Qiao, L. ; Mou, Y. *J. Environ. Engin.- ASCE* 2011, 137, 611-616.
- [17] Suchanek, W.J. ; Riman, R.E. *Adv. Sci. Technol.* 2006, 45, 184-193.
- [18] Chiu, C.-Y. ; Hsu, H.-C. ; Tuan, W.-H. *Ceram. Int.* 2007, 33, 715-718
- [19] Li, W. ; Gao, L. *Biomaterials*, 2003, 24, 937–940.
- [20] Xu, J.L. ; Khor, K.A. *J. Inorg. Biochem.* 2007, 101, 187-195.
- [21] Texeira Da Costa, P. ; Ogasawara, T. ; De Souza Nobreiga, M.C. ; Fernandes Lourenço Gomes, L.C. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1998, 13, 251-254.

- [22] Katam, S. ; Rama Krishna, D.S. ; Murugan, R. ; Sampath Kumar, T.S. *Trends Biomater. Artif. Organs* 2003, *17*, 24-27.
- [23] Wu, J.-M. ; Yeh, T.-S. *J. Mater. Sci.* 1988, *23*, 3771-3777.
- [24] Elliott, J. C. *Structure and Chemistry of Apatites and other Calcium Orthophosphates*; Elsevier: The Netherlands, 1994.
- [25] Liu, Y. ; Nancollas, G.H. *J. Phys. Chem. B* 1997, *101*, 3464-3468.
- [26] Uota, M. ; Arakawa, H. ; Kitamura, N. ; Yoshimura, T. ; Tanaka, J. ; Kijima, T. *Langmuir* 2005, *21*, 4724-4728
- [27] Andres, C. ; Sinani, V. ; Lee, D. ; Gun'ko, Y. ; Kotov, N. *J. Mater. Chem.* 2006, *16*, 3964-3968.
- [28] Bouladjine, A. ; Al-Kattan, A. ; Dufour, P. Drouet, C. *Langmuir* 2009, *25*, 12256-12265
- [29] Piconi, C. ; Maccauro, G. *Biomaterials* 1999, *20*, 1-25.
- [30] Ahn, E. S. ; Gleason, N. J. ; Nakahira, A. ; Ying, J. Y. *Nano Lett.* 2001, *1*, 149-153
- [31] Anh, E. S ; Gleason, N. J. ; Ying, J. Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 2005, *88*, 3374-3379
- [32] Fu, F. ; Wang, Q. *J. Environ. Manag.* 2011, *92*, 407-418.
- [33] El-Hammari, L. ; Merroun, H. ; Coradin, T. ; Cassaignon, S. ; Laghzizil, A. ; Saoiabi, A. *Mater. Chem. Phys.* 2007, *104*, 448-453
- [34] Bokhimi, X. ; Morales, A. ; Novaro, O. ; Portilla, M. ; Lopez, T. ; Tzompantzi, F. ; Gomez, R. *J. Solid State Chem.* 1998, *135*, 28-35
- [35] Pang, G. ; Sominska, E. ; Cölfen, H. ; Mastai, Y. ; Avivi, S. ; Koltypin, Y. ; Gedanken, A. *Langmuir* 2001, *17*, 3223-3226.
- [36] Gao, Y. ; Masuda, Y. ; Ohta, H. ; Koumoto, K. *Chem. Mater.* 2004, *16*, 2615-2622.
- [37] Mekheimer, G. A. H. *Colloids Surf A* 1998, *141*, 227-235
- [38] Achelhi, K. ; Masse, S. ; Laurent, G. ; Roux, C. ; Laghzizil, A. ; Saoiabi, A. ; Coradin, T. *Langmuir* 2011, *27*, 15176-15184
- [38] Isobe, T. ; Nakamura, S. ; Nemoto, R. ; Senna, M. ; Sfihi, H. *J. Phys. Chem. B*, 2002, *16*, 5169-5176
- [39] Jäger, C. ; Welzel, T. ; Meyer-Zaika, W. ; Epple, M. *Magn. Res. Chem.* 2006, *44*, 573-580.
- [40] Tseng, Y.-H. ; Tsai, Y.-L. ; Tsai, W. T. ; Chao, J. C. H. ; Lin, C.-P. ; Huang, S.-H.; Mou, C. Y. ; Chan, J. C. C. *Chem. Mater.* 2007, *19*, 6088-6094.
- [41] Bertinetti, L. ; Tampieri, A. ; Landi, E. ; Ducati, C. ; Midgley, P. A. ; Coluccia, S. ; Martra, G. *J. Phys. Chem. C* 2007, *111*, 4027-4035.
- [42] Huang, S.-J.; Tsai, Y.-L.; Lee, Y.-L.; Lin, C. -P.; Chan, J. C. C. *Chem. Mater.* 2009, *21*, 2583-2585

- [43] Nassif, N. ; Martineau, F. ; Syzgantseva, O. ; Gobeaux, F. ; Willinger, M. ; Coradin, T. ; Cassaignon, S. ; Azaïs, T. ; Giraud-Guille, M. M. *Chem. Mater.* 2010, 22, 3653-3663.
- [44] Clayden, N. J. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1987, 1877-1881
- [45] Alfaya, A. A. S. ; Gushikem, Y. ; de Santos, S. C. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 39, 57-65
- [46] Yan, Z. ; Kirby, C. W. ; Huang, Y. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 8575-8586
- [47] Rouquerol, J. ; Avnir, D. ; Fairbridge, C. W. ; Everett, D. H. ; Hayner, J. M. ; Pernicone, N. ; Ramsay, J. D. F. ; Singh, K. S. W. ; Unger, K. K. *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, 1739-1758.
- [47] Innes, W. B. *Anal. Chem.* 1957, 29, 1069-1073.
- [48] Sakellaridis, P. U. ; Nobelis, F. Z. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974, 36, 2599-2603.
- [49] Peld, M. ; Tonsuaadu, K. ; Bender, V. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 5626-5631.
- [50] Chen, F. R. ; Coudurier, G. ; Joly, J. F. ; Vedrine, J. C. *J. Catal.* 1993, 143, 616-626.
- [51] Peld, M. ; Tonsuaadu, K. ; Bender, V. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* 2004, 53, 75-90
- [52] Otake, Y. ; Kalili, N. ; Chang, T. H. ; Furuya, E. *Separ. Purif. Technol.* 2004, 39, 67-72.
- [53] Selvi, K. ; Pattabhi, S. ; Kadirvelu, K. *Biores. Technol.* 2001, 80, 87-89.
- [54] Hummel, F. A. ; Grisafe, D. A. *J. Solid State Chem.* 1970, 2, 160-166.
- [55] Landi, E. ; Celotti, G. ; Logroscino, G. ; Tampieri, A. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003, 23, 2931-2937.
- [56] Palmer, C. D. ; Wittbrodt, P. R. *Env. Health. Persp.* 1991, 92, 25-40
- [57] Mohan, D. ; Pittman Jr., C. U. *J. Hazard. Mater.* 2006, 137, 762-811

CONCLUSION GENERALE

Les travaux réalisés dans cette thèse s'inscrivent dans le contexte de l'évaluation des solides poreux et le contrôle de l'impact environnemental des rejets industriels. Ces travaux apportent une nouvelle contribution à la recherche menée aux laboratoires de « Chimie Physique Générale de Rabat (FSR-Maroc) » et de « Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP- France) » concernant l'élaboration de nouveaux matériaux dérivés d'apatite pour l'élimination des ions métalliques présents en solution aqueuse.

Nous sommes intéressés plus spécialement à des matériaux à base d'hydroxyapatite fonctionnalisée par des acides carboxyliques ou associée avec la zircone. Après avoir mis en place les protocoles de synthèse, particulièrement délicats dans le cas des nanocomposites, une large gamme de telles la diffraction des RX, la spectroscopie IR, la spectroscopie RMN MAS à l'état solide, la microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) et les mesures de porosité par sorption d'azote ont été utilisées pour caractériser la composition et la structure des nouveaux solides obtenus. Dans un deuxième temps, l'adsorption de métaux sur ces matériaux a été étudiée, en particulier en réalisant et modélisant les isothermes d'adsorption. Nous nous sommes efforcés de relier ces propriétés d'adsorption aux caractéristiques de surface d'apatites modifiées.

L'approche d'« hybridation » des apatites par les carboxylates a permis d'obtenir des matériaux incorporant des taux de matière organique jusqu'à 10 % en masse. La surface spécifique des phases n'a pas été notablement modifiée par l'incorporation des ligands organiques, malgré leur impact sur la taille des particules, probablement du fait à leur localisation au niveau de la porosité du réseau. Néanmoins et malgré l'absence de certains résultats, il semble que la présence des acides carboxyliques augmentent la capacité d'immobilisation des ions Zn^{2+} et Zn^{2+} . Il faut noter que certains des acides utilisés sont naturels et peu toxiques. Notre méthode permet donc d'améliorer les propriétés d'adsorption de l'hydroxyapatite à moindre coût et impact environnemental. Néanmoins, le gain de capacité de sorption est plus limité que ce qui pouvait être espéré de l'incorporation de ligands ayant une bonne affinité pour les métaux. Ceci peut s'expliquer en considérant que les acides carboxyliques ont aussi une bonne affinité pour le Ca^{2+} et qu'il existe donc probablement une compétition d'affinité entre la surface de l'apatite et les métaux en solution. Comme démontré récemment au laboratoire, cet obstacle peut être franchi en incorporant des

aminophosphonates qui présentent plus de groupes fonctionnels, augmentant la probabilité de conserver des fonctions « pendantes » à la surface des matériaux.

Une étape complémentaire pourrait consister à utiliser des ligands bi-fonctionnels présentant une meilleure spécificité vis-à-vis du calcium et de l'ion à piéger, respectivement. On pourrait aussi penser à introduire des complexants présentant des propriétés optiques, d'absorption ou de fluorescence, exaltées en présence du métal, pour combiner adsorption et détection. Un autre aspect que nous souhaiterions développer est lié à l'adsorption de polluants organiques, encore peu explorée dans la littérature. Dans ce cadre, l'introduction de fonctions hydrophobes et/ou aromatiques, pourrait permettre d'étendre le domaine d'application des apatites dans le domaine de la décontamination.

Par comparaison, l'approche nanocomposite s'est avérée beaucoup plus fructueuse. En terme de chimie tout d'abord, nous avons réussi à développer une technologie relativement flexible, permettant d'élaborer des matériaux homogènes dans une large gamme de concentration. Ces nanocomposites combinent la microporosité de la zircone sol-gel avec la mésoporosité des particules d'apatite. De plus, et de façon très intéressante, la présence de deux phases permet le piégeage d'espèces anioniques et cationiques du chrome, ce qui à notre connaissance, n'a jamais été reporté dans la littérature. Enfin, les premiers tests de recyclage sont plutôt encourageants sur l'intérêt de notre approche.

Sur ce point, il pourrait être intéressant d'essayer maintenant de « céramiser » ces matériaux pour obtenir des membranes poreuses qui seraient évaluées pour la filtration d'eaux polluées. Le problème de l'apatite est que sa porosité diminue fortement lors des procédés de chauffage. On peut alors espérer que sa dispersion dans la phase ZrO_2 diminue ce phénomène. En parallèle, l'extension de cette approche nanocomposite devrait pouvoir être étendue à d'autres oxydes. Par exemple, des matériaux TiO_2 -apatite qui combindraient les propriétés d'adsorption de cette dernière avec les propriétés de photodégradation des oxydes de titane sont en cours d'étude au laboratoire pour le piégeage et la dégradation de molécules organiques.

Ce travail ouvre donc de nouvelles pistes pour enrichir la chimie de synthèse et les propriétés de surface des matériaux à base d'hydroxyapatite pour les valoriser plus dans le domaine de l'environnement,

Annexes

1. Role of carboxylate chelating agents on the chemical, structural and textural properties of hydroxyapatite

K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, A. Saoiabi, A. Laghzizil, T. Coradin, *Dalton Trans.*, 39, 10644-10651 (2010).

2. Ultrasound-assisted synthesis of mesoporous zirconia-hydroxyapatite nanocomposites and their dual surface affinity for $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ions.

K. Achelhi, S. Masse, G. Laurent, C. Roux, A. Laghzizil, A. Saoiabi, T. Coradin, *Langmuir* 27, 15176–15184 (2011)

RESUME

Titre : **Organo-apatites et nanocomposites zircone-hydroxyapatite
pour le piégeage des métaux**

PRENOM ET NOM : Karima ACHELHI
SPECIALITE : Matériaux et Environnement

Résumé : Le rejet de métaux lourds dans l'environnement pose des problèmes majeurs pour les écosystèmes et la santé humaine. Parmi les solutions proposées, les techniques d'adsorption semblent particulièrement prometteuses. Ce travail de thèse visait à préparer de nouveaux matériaux à base d'hydroxyapatite afin d'améliorer les propriétés d'immobilisation de métaux lourds (Cr, Pb, Zn). Deux approches ont été explorées. La première repose sur la formation d'hydroxyapatite modifiée par les acides carboxyliques qui présentent une affinité pour le calcium de la phase minérale et pour les ions métalliques. Cette approche permet d'obtenir des matériaux hydrides organo-minéraux poreux. Sur la base des caractérisations effectuées, en particulier par DRX, RMN à l'état solide, porosimétrie d'azote et microscopie électronique, l'effet de l'incorporation des acides carboxyliques dans la structure et la chimie de surface des matériaux obtenus a été discuté. Cette discussion constitue la base de l'étude des propriétés d'adsorption des ions Pb^{2+} et Zn^{2+} . La deuxième approche repose sur l'élaboration de nanocomposites associant l'hydroxyapatite et la zircone. Ce travail décrit une nouvelle voie de synthèse sol-gel de ces matériaux, conduisant l'association des deux phases permet au matériau composite de présenter une bonne affinité pour le Cr(III) et le Cr(VI).

Organo-apatites and zirconia-hydroxyapatite nanocomposites for metal immobilization.

Summary: The presence of heavy metals in the environment is a major issue for ecosystems and human health. Among possible remediation strategies, adsorption techniques appear as most promising. This PhD work was devoted to the preparation of novel materials based on hydroxyapatite in order to obtain improved metal immobilization properties. Two approaches have been explored. The first one relies on the formation of hydroxyapatite in the presence of carboxylic acids that exhibit affinity for both the calcium of the mineral phase and the metal ions to be trapped. This approach allows the preparation of porous organo-apatites. Based on extensive characterization, including XRD, solid state NMR, N_2 -sorption and electronic microscopy, we discuss the influence of carboxylic acids on the structure and surface chemistry of the materials. This discussion provides basis for the understanding of the sorption behavior of Pb^{2+} and Zn^{2+} ions on these materials. The second approach relies on the preparation of nanocomposites associating hydroxyapatite with zirconia. We describe a new sol-gel based synthetic route leading to homogeneous micro- and mesoporous materials. The association of the two phases allows the combination of affinity for both Cr(III) and Cr(VI) species within a single material.

Mots-clés: Hydroxyapatite; adsorption; métaux lourds; chimie sol-gel; nanocomposites
Keywords: Hydroxyapatite; adsorption; heavy metals; sol-gel chemistry; nanocomposites

Laboratoires de thèse : Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris, France/Laboratoire de Chimie Physique Générale, Département de Chimie, Faculté des Sciences, BP.1014 Rabat, Maroc.