Incorporation d'iode dans des phosphates de calcium de structure apatitique

Antoine Coulon

▶ **To cite this version:**

Antoine Coulon. Incorporation d'iode dans des phosphates de calcium de structure apatitique. Autre. Université de Limoges, 2014. Français. NNT : 2014LIMO0028 . tel-01127482

HAL Id: tel-01127482
https://theses.hal.science/tel-01127482

Submitted on 7 Mar 2015

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.

Thèse de doctorat

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE [SI-MMEA (ED°522)]

Equipe de recherche ou Laboratoire [Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes]

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Antoine COULON

Le 10 décembre 2014

INCORPORATION D'IODE DANS DES PHOSPHATES DE CALCIUM DE STRUCTURE APATITIQUE

Thèse dirigée par Sylvie ROSSIGNOL

JURY :

Président du jury
Mme Fabienne Audubert, Ingénieur de recherche, CEA Cadarache

Rapporteurs
Mme Christèle Combes, Professeur, Institut National Polytechnique de Toulouse
M. Lionel Montagne, Professeur, Unité de Catalyse et Chimie du Solide, Université de Lille 1

Examinateurs
M. Eric Champion, Professeur, SPCTS, Université de Limoges
M. Lionel Campayo, Ingénieur de recherche, CEA Maroule
Mme Agnès Grandjean, Ingénieur de recherche, CEA Maroule
Mme Danielle Laurencin, Chargée de recherche, Institut Charles Gerhardt de Montpellier
Mme Sylvie Rossignol, Professeur, SPCTS, Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle

Université de Limoges

A mon frère Benoit

Remerciements

Trois ans déjà depuis le début de la thèse, et même presque quatre ans depuis le début de mon stage de fin d'études, et je commence à réaliser le chemin parcouru. Ces dernières années ont été riches en rencontres, qu'elles soient professionnelles ou personnelles. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail, mais également à tous les moments formidables que j'ai passés avec vous tous.

Ces travaux ont été réalisés au sein du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) de Marcoule en collaboration avec l'Institut Charles Gerhart (ICG) de l'université de Montpellier 2 et avec le laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et Traitement de Surface (SPCTS) de l'Ecole Nationale Supérieure de Céramiques Industrielle.

Mes remercîments iront d'abord à tous les membres de mon jury de thèse pour l'intérêt que vous avez témoigné à l'égard de mon sujet de thèse et pour vos questions pertinentes. Merci à Mme Christèle Combes et M. Lionel Montagne pour avoir jugé ce travail en tant rapporteur, ainsi que Mme Fabienne Audubert d'avoir accepté d'être présidente du jury de thèse et M. Eric Champion pout avoir fait partie du jury de thèse en tant qu'examinateur.

Je souhaite remercier M. Bruno Lorrain (chef du Service d'Etude et du Comportement des Matériaux) et M. Olivier Pinet (chef du Laboratoire d'étude et Développement de Matrices de Conditionnement) de m'avoir accueilli au sein du CEA.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, Mme Sylvie Rossignol, qui m'a accordé sa confiance pour mener à bien ses travaux de thèse. Je voudrais dire un grand merci à mes encadrants de thèse, Lionel Campayo (LDMC), Agnès Grandjean (LPSD) et Danielle Laurencin (ICG) qui m'ont accompagné tout au long de ces quatre années. Je vous suis très reconnaissant pour le temps que vous m'avez accordé, en particulier lors de la correction du manuscrit et de l'article ainsi que lors des nombreuses réunions que nous avons organisées lors de ces quatre années. Merci encore pour votre investissement personnel, votre disponibilité et votre soutien jusqu'au dernier moment. J'ai énormément appris à vos côtés. Vos conseils me seront très précieux pour ma carrière professionnelle.

Ces travaux de thèse ont été enrichis par la contribution de nombreux intervenants. Je voudrais donc remercier Mme Delphine Vantelon et Mme Valérie Briois (Synchrotron Soleil) pour votre aide précieuse pour les interprétations des données acquises lors des campagnes d'absorption des rayons X réalisées sur les lignes LUCIA et SAMBA. Je tiens également à remercier Mme Christel Gervais (UPMC, Université de Paris 6) pour son travail pour modéliser la maille de l'apatite aux iodates. Je dis aussi un grand merci à Mme Sophie Le Gallet et Mme Ludivine Minier (Institut Carnot de Bourgogne) pour votre investissement et votre accueil si chaleureux lors des campagnes de frittage SPS, mais aussi à Mme Céline Cau Dit Coumes (CEA Marcoule, Laboratoire de Physico-chimie des matériaux Cimentaires (LP2C)) et M. Patrick Jollivet (CEA Marcoule, Laboratoire d'étude du Comportement à Long Terme des matériaux de conditionnement (LCLT)) pour vos conseils et votre disponibilité.

Ces quatre années de thèse ont été riches en rencontres, tant du point de vue professionnel et personnel et qui ont contribué à l'aboutissement de ce travail. Je tiens à remercier Pascal Antonucci et Adrien Gerenton (LP2C), Cyrielle Rey, Henri Pierre Brau, Xavier Le Goff et Véronique Dubois (ICSM), Virginie Frémy (LPSD) et Jean Louis Chouchan (LCLT) pour votre aide.

Je souhaite remercier les membres de mon laboratoire, le LDMC. Merci à Nicolas Massoni pour les analyses Rietveld et RIR, Myriam Chartier pour son aide et pour m'avoir accompagné lors des élaborations des apatites et pour la DRX, Damien Perret pour son aide dans la mise de certains graphiques, Bruno Penelon pour les analyses ATD/ATG … sans oublier Fabienne Delabaudière pour l'organisation des missions. Je tiens à remercier toute l'équipe du LDMC : Olivier les deux Isabelle, Annabelle, Muriel, Hélène, Sophie, Elise, les deux Virginie, Charlène, Valérie, Caroline, Rémi, Camille, Hassiba, Amélie, Alexandre, Abde et Hichem. Merci à vous tous pour votre accueil et votre bonne humeur au quotidien, merci pour toutes les pauses café du matin où la joie et la bonne humeur étaient toujours au rendez-vous.

Merci à, Elodie, Jean (notre nouveau papa), Simon (notre chevalier blanc), Thierry, Sylvain, Myriam, Hélène, Victor, Pierrick, Estelle et Thomas pour nos pauses repas très gourmandes. Un merci tout particulier à Elodie, Jean et Thomas avec qui nous avons partagé toute notre bonne humeur et nos moments de doute. Je souhaite à Elodie, Hélène, Victor, Pierrick et Judith une très bonne continuation pour la suite de leur thèse.

Je tiens à remercier Hugo, Virginie, Audrey, Tony, Emilie, Quentin, Mathieu, Benji, Sara, Jeremy, Adrien, Pascal, Thomas, Nathalie, JB et Seif pour tous les moments passés sur Avignon ou sur Bagnols. Merci à mes amis de l'école d'ingénieurs, Lucas, Hadrien, Danielle pour votre soutien et pour les moments passés ensemble. Je tiens à dire un grand merci à Aurélie et Arnaud pour votre gentillesse et pour toutes les visites effectuées dans la région et pour les soirées au restaurant. Enfin, un très grand merci à Prune, pour ta gentillesse, ton écoute lors des bons et mauvais moments dans la voiture lors du trajet quotidien boulot-dodo et pour toutes les activités sportives et promenades que nous avons faites. Je garderai aussi un excellent souvenir de l'ensemble des moments passés avec vous tous.

Mes dernières pensées vont à ma famille, mes parents et à mon frère Benoit qui m'ont apporté un soutien moral dont j'avais besoin au cours de ces trois ans de thèse et qui m'ont toujours fait confiance dans l'aboutissement de mon travail.

SOMMAIRE

SOMMAIRE 7

INTRODUCTION 23

CHAPITRE I GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES : CAS PARTICULIER DE L'IODE 27

I. Gestion des déchets nucléaires en France 28

1. Classification des déchets 28

2. Gestion des déchets nucléaires 29

3. La problématique de la gestion de l'iode 33

II. Les modes de conditionnement possibles de l'iode 37

1. Critères pour choisir la matrice de conditionnement 37

2. Matrices de conditionnement de l'iode envisageables 40

3. Conditionnement de l'iode sous forme iodate 46

4. Vers une évolution de la composition des iodo-apatites 51

III. Caractéristiques des apatites phosphocalciques 51

1. Généralités sur les apatites et domaines d'application 51

2. Préparation d'une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique 52

3. Structure et propriétés des hydroxyapatites 62

4. Propriétés du matériau 65

IV. Objectifs de la thèse et stratégies envisagées 72

V. Bibliographie 73

CHAPITRE II PROTOCOLES D'ELABORATION D'APATITES AUX IODATES ET METHODES DE CARACTERISATION 85

I. Protocoles d'élaboration d'apatites aux iodates 86

1. Elaboration d'une apatite par co-précipitation 86

2. Elaboration d'un ciment apatitique aux iodates 88

II. Protocole de mise en forme par frittage SPS 91

III. Méthodes de caractérisation 92

1. Structure et composition des matériaux 92

2. Propriétés physico-chimiques des matériaux 107

3. Dosage de l'iode 112

IV. Bibliographie 115

CHAPITRE III ELABORATION D'UNE APATITE AUX IODATES PAR CO-PRECIPITATION 117
I. Structure et composition d'une apatite phosphocalcique contenant de l'iode 118
1. Structure cristalline 118
2. Etude de la présence d'iode dans le solide 119
3. Spéciation de l'iode 121
4. Conclusion 122
II. Position et environnement local de l'iodate dans la maille d'une HA-CaI 122
1. Site d'incorporation des ions iodates 123
2. Structure de HA-CaI à l'échelle moléculaire 127
3. Conclusion générale sur l'incorporation d'iodate dans la structure de l'apatite 134
III. Influence des paramètres de synthèse sur les propriétés des apatites aux iodates 135
1. Taux d'incorporation en iode 135
2. Rôle de la température d'élaboration sur la composition des apatites aux iodates 139
3. Rôle de l'ajout d'ammoniaque sur la composition d'apatites aux iodates 142
4. Effet d'un changement d'échelle 143
5. Conclusion sur l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés et la composition du matériau 145
IV. Conclusion générale 145
V. Bibliographie 146

CHAPITRE IV MISE EN FORME D'UNE APATITE PHOSPHOCALCIQUE SUBSTITUEE EN IODATE 149
I. Propriétés thermiques des apatites aux iodates 150
1. Stabilité thermique d'une apatite aux iodates stœchiométrique 150
2. Stabilité en température d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium 155
II. Mise en forme de poudres d'apatites aux iodates par Spark Plasma Sintering 158
1. Caractérisation de la couche hydratée 160
2. Etude expérimentale du frittage SPS des apatites aux iodates 167
3. Caractérisation des pastilles après frittage 183
4. Conclusions sur la mise en forme par frittage SPS 188
III. Obtention d'une apatite aux iodates par voie cimentaire 188
1. Choix du système cimentaire et du précurseur aux iodates 188
2. Evolution du ciment apatitique aux iodates lors des premiers jours de cure humide 192
3. Localisation et spéciation de l'iode au sein d'un ciment apatitique phosphocalcique après prise 201

4. Conclusion 208
IV. Conclusion Générale 208
V. Bibliographie 209

CHAPITRE V LIXIVIATION DES APATITES AUX IODATES 211
I. définition des tests de lixiviation 212
1. Choix des matériaux 212
2. Détermination des conditions expérimentales des tests de lixiviation 212
II. Caractérisation du comportement du matériau à faible progrès d'altération (régime initial) 216
1. Test de lixiviation à 50 °C en eau pure 216
2. Influence de la température 224
3. Bilan sur la résistance à l'altération des apatites aux iodates à faible progrès d'altération (eau pure) 226
III. Caractérisation du comportement du matériau à fort progrès d'altération 227
1. Tests en eau pure 227
2. Influence de la composition chimique de la solution lixiviante sur la résistance à l'altération à forts degrés d'altération 237
IV. Conclusion sur le comportement à l'altération de l'apatite aux iodates 245
V. Bibliographie 247

CONCLUSION GENERALE 249

Nomenclature des principaux phosphates de calcium

Nom	Abréviation	Formule chimique	Rapport Ca/P
Phosphate monocalcique hydraté	MCPM	$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$	0,5
Phosphate dicalcique dihydraté	DCPD	$CaHPO_4.2\ H_2O$	1
Phosphate dicalcique anhydre	DCPA	$CaHPO_4$	1
Phosphate octocalcique	OCP	$Ca_8H_2(PO_4)_6.5H_2O$	1,33
Phosphate tricalcique sous sa forme allotropique α	α TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	1,5
Phosphate tricalcique sous sa forme allotropique β	β TCP	$Ca_3(PO_4)_2$	1,5
Hydroxyapatite	HAp	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67
Phosphate tétracalcique	TTCP	$Ca_4(PO_4)_2O$	2

Dénomination des différentes apatites aux iodates en fonction des modifications des conditions d'élaboration par rapport au protocole expérimental de référence

Echantillon	Température d'élaboration (°C)	Concentration en iodate ($*10^{-2}$ mol.L^{-1})	Temps d'élaboration (h)	Quantité d'ammoniaque ajoutée (mL)	Volume total de solution (mL)
HA-CaI	90	1,135	6	1,0	200
HA-CaI-3g	90	2,273	6	2,5	200
HA-CaI-5g	90	3,787	6	4,5	200
HA-CaI-Te25°C	25	1,135	6	1,0	200
HA-CaI-Te25°C-5g	25	3,787	6	4,5	200
HA-CaI-5g-te1h	90	3,787	1*	4,5	200
HA-CaI-Te25°C-5g-te1h	25	3,787	1*	4,5	200
HA-CaI-Te25°C-10g-400mL	25	3,787	6	9	400
HA-CaI-4,5mL	90	1,135	6	4,5	200
HA-CaI-5g-1mL	90	2,273	6	1,0	200

* : Pas de maturation de la poudre

Acronymes

Abréviation	Nom
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse Thermogravimétrique
DFT	Density Functional Theory
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopy
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
HIP	Hot Isostatic Pressing
HRTEM	High Resolution Transmission Electronic Microscopy
HUP	Hot Uniaxial Pressing
ICP-OES	Induced Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
IT-TR	Spectroscopie Infrarouge en Transmission
MAS	Magic Angle Spinning
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
REDOR	Rotational Echo Double Resonance
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SM	Spectromètre de masse
SPS	Spark Plasma Sintering
XANES	X ray Absorption Near Edge Structure
COx	Callovo-oxfordien

Figure 1 *: schéma du laboratoire souterrain du site de Bure [AND14]* *33*

Figure 2 *: diagramme potentiel-pH de l'iode (traits pleins) et de l'eau (traits en pointillés) calculé à 25 °C pour une concentration en iode de 10^{-4} mol.L^{-1} [UM04]* *34*

Figure 3 *: évaluation de la dose à l'exutoire au cours du temps lors d'un conditionnement dans une matrice possédant les mêmes propriétés de résistance à l'altération qu'un verre R7T7 (milieu argileux) [AND06]* *38*

Figure 4 *: structure cristallographique d'une phase AFm-I_2 [RAP99]* *43*

Figure 5 *: schéma simplifié du procédé MERCUREX(a) et IODOX (b)* *48*

Figure 6 *: schéma des principales étapes de la synthèse par co-précipitation* *53*

Figure 7 *: schéma des principales étapes de la synthèse par voie sol-gel [LIU01]* *57*

Figure 8 *: taux de densification en fonction du mode de frittage et de la température de palier (données présentées dans les* ***Tableaux 8, 9*** *et* ***10****)* *61*

Figure 9 *: (a) : structure d'une hydroxyapatite hexagonale perpendiculairement à l'axe c et (b) : répartition des atomes au niveau des tunnels de type II suivant l'axe c (les OH ont des orientations désordonnées le long des colonnes de la structure hexagonale). Dans cette figure, les atomes de O, H, Ca, P sont en rouge, gris clair, vert et jaune, respectivement.* *62*

Figure 10 *: évolution de la concentration en calcium à l'équilibre en fonction de la valeur de pH et de la température [LAR03]* *66*

Figure 11 *: évolutions de la valeur de pH et de la concentration en calcium en fonction du temps de lixiviation dans de l'eau ultrapure à une température de 25 °C durant 180 jours (a) [ZHU09] et évolution de la concentration en calcium au cours des 8 premières heures de lixiviation (b) [VAL98]* *67*

Figure 12 *: stabilité thermique de phosphates de calcium de structure apatitique de compositions chimiques différentes [TON12]* *68*

Figure 13 *: concentration en ions calcium et phosphate après une lixiviation de 7 jours d'une poudre d'hydroxyapatite, en fonction du rapport Ca/P [MAV03]* *70*

Figure 14 *: schéma des mécanismes d'échange ionique à la surface d'un grain d'hydroxyapatite possédant une couche hydratée (a) [CAZ04] et courbes de retrait d'une poudre d'hydroxyapatite possédant une couche hydratée (b) [GRO10]* *71*

Figure 15 *: schéma général représentant les différentes étapes de l'élaboration de HA-CaI* *88*

Figure 16 *: schéma général représentant les différentes étapes de l'élaboration d'un ciment apatitique aux iodates* *90*

Figure 17 *: (a) photographie du dispositif de la plateforme SPS Welience et (b) schéma de principe de fonctionnement du frittage SPS* *91*

Figure 18 *: diffractogramme d'une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique (considérée comme phase de référence)* *95*

Figure 19 *: spectres Raman (a) et IR-TR (b) d'une hydroxyapatite stœchiométrique* *98*

Figure 20 *: spectres d'absorption des rayons X au seuil K de l'iode des différentes références* *102*

Figure 21 *: environnement local de l'iode dans la phase $Ca(IO_3)_2.H_2O$ avec les différents atomes utilisés pour la modélisation marqués par une flèche* *104*

Figure 22 *: comparaison du signal EXAFS dans l'espace k (a) et du module de la transformée de Fourier du signal EXAFS (b) entre le spectre expérimental de $Ca(IO_3)_2.H_2O$ et la courbe simulée au vu de la structure cristallographique de ce matériau* *106*

***Figure 23** : schéma du test en Savillex® destiné à évaluer le comportement du matériau à « faible » progrès d'altération (a) et à « fort » progrès d'altération (b)* *111*

***Figure 24** : courbe d'étalonnage classique traduisant la relation de proportionnalité entre le potentiel de la solution et la concentration en ion iodure* *113*

***Figure 25** : diffractogramme de poudres de HA-CaI (a) et de HAp (b) élaborées par précipitation* *119*

***Figure 26** : photo MEB de HA-CaI (a), spectres EDX entre 0 keV et 6 keV (b) et zoom sur la zone d'énergie correspondant aux raies L_β de l'iode (entre 2,5 keV et 5,5 keV représenté par le carré noire sur la figure b) (c)* *120*

***Figure 27** : spectre Raman de HA-CaI (a) et de HAp (b) entre 3750 et 3250 cm^{-1} (à gauche) et entre 1250 et 100 cm^{-1} (à droite)* *121*

***Figure 28** : spectres Raman (a) et IR-TR (b) de HAp et de HA-CaI* *124*

***Figure 29** : diffractogrammes de rayons X de HA-CaI avant et après un cycle thermique à 1000 °C* *125*

***Figure 30** : spectres RMN ^1H de HA-CaI (a) et de HAp (b)* *128*

***Figure 31** : spectre en RMN ^{31}P de HAp (a) et de HA-CaI (b)* *128*

***Figure 32** : spectres XANES aux seuils L_{III} (a) et K (b) de l'iode de plusieurs composés de référence et de HA-CaI* *129*

***Figure 33** : signal EXAFS dans l'espace k (a) et module de la transformée de Fourier du signal EXAFS (b) de HA-CaI : comparaison du spectre expérimental (en bleu) et de sa simulation (en rouge).* *130*

***Figure 34** : modèles DFT d'apatites substituées en iodate présentant une orientation différente de l'ion iodate dans la maille (atomes verts : calcium ; atomes roses : phosphore, atomes rouge : oxygène et atomes bleus : iode)* *132*

***Figure 35** : représentation d'une maille d'hydroxyapatite stœchiométrique (a) et de HA-CaI (b) représenté à partir du modèle « a » avec la position des tunnels de types II (représentés par les hexagones).* *134*

***Figure 36** : impact des conditions d'élaboration sur le rapport Ca/P (a) et le taux d'incorporation (b) des apatites aux iodates (la taille des points augmente avec la concentration en réactif ; double cercles : synthèse sans temps de maturation quand il y a une différence avec la synthèse réalisée dans les même conditions d'élaboration mais avec un temps de maturation de 5 h ; cercle gras : synthèse à une valeur de pH de 8 maturation quand il y a une différence avec la synthèse réalisée dans les même conditions d'élaboration mais avec une valeur de pH de 10)* *136*

***Figure 37** : impact des conditions d'élaboration sur la surface spécifique (a) et le rapport entre la longueur sur le diamètre des cristaux des apatites aux iodates (la taille des points augmente avec la concentration en réactif ; double cercles : synthèse sans temps de maturation quand il y a une différence avec la synthèse réalisée dans les même conditions d'élaboration mais avec un temps de maturation de 5 h)* *137*

***Figure 38** : influence de la température d'élaboration sur les spectres IR-TR (a) et Raman (b) d'apatites aux iodates élaborées à 25 ou 90 °C.* *140*

***Figure 39** : corrélation entre le coefficient de partage et la surface spécifique* *145*

***Figure 40** : courbes d'analyse thermique sous azote d'une apatite stœchiométrique aux iodates : I (courbes ATD/ATG) et II (analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse)* *151*

***Figure 41** : courbes de stabilité thermique sous air d'une apatite aux iodates stœchiométrique : I (courbes ATD/ATG) et II (analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse)* *153*

***Figure 42** : DRX des poudres d'apatite aux iodates stœchiométrique, avant (a) et après (b) le traitement thermique* *154*

***Figure 43** : (a) : courbe de stabilité thermique sous air d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium: I (courbes ATD/ATG) et II (analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse) et (b) : zoom sur la proportion d'eau dans la chambre d'analyse en fonction de la température* *155*

***Figure 44** : DRX des poudres d'apatite aux iodates sous-stœchiométrique, avant et après le traitement thermique* *157*

***Figure 45** : schéma des différentes étapes pou la mise en forme des poudres par frittage SPS* *159*

***Figure 46** : déconvolution de 500 cm^{-1} à 700 cm^{-1} du spectre IR-TR de HA-CaI-Te25°C-5g lyophilisée (a) et de HA-CaI-5g séchée à 250 °C (b)* *161*

***Figure 47** : (a) : taux d'hydratation, (b) : surface spécifique et (c) : rapport Ca/P des apatites aux iodates en fonction des conditions de synthèse (la taille des points augmente avec la concentration en réactif ; double cercles : synthèse sans temps de maturation quand il y a une différence avec la synthèse réalisée dans les même conditions d'élaboration mais avec un temps de maturation de 5 h)* *163*

***Figure 48** : corrélation entre le taux d'hydratation et la surface spécifique* *164*

***Figure 49** : taux d'hydratation en fonction du mode de séchage lors de synthèses avec un temps de maturation de 5h à une concentration en iode de $1{,}1.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ (a) et à une concentration en iode de $3{,}8.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ (b)* *166*

***Figure 50** : taux de compaction à froid sous 100 MPa (a) et photo des pastilles après pressage (b)* *168*

***Figure 51** : courbes de retrait lors d'un traitement thermique à 500 °C avec une rampe de 60 °C.min^{-1} et dérivée du retrait d'une pastille mise en forme à partir de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (b) et à partir de HA-CaI-5g-lyo (c)* *170*

***Figure 52** : influence de la pression exercée sur l'échantillon sur la densité relative des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo* *171*

***Figure 53** : spectres Raman (a) et diffractogrammes des rayons X (b) des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo en fonction de la pression exercée sur l'échantillon* *172*

***Figure 54** : influence de la température de palier sur la densité relative des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo* *173*

***Figure 55** : caractérisations par DRX (a) et par spectroscopie Raman (b) des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo en fonction de la température de densification* *174*

***Figure 56** : photo d'une pastille de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo après un traitement thermique à 300 °C (a) et à 250 °C (b) (les traces grises correspondent à des résidus de Papyex®)* *175*

***Figure 57** : photos des poudres de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo après traitement thermique* *176*

***Figure 58** : caractérisations par DRX (a) et par spectroscopie Raman (b) des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo en fonction de la température de densification* *176*

***Figure 59** : influence de la température de palier sur le taux de densification des pastilles de HA-CaI-5g-lyo* *177*

***Figure 60** : caractérisations par DRX (a) et par spectroscopie Raman (b) des pastilles de HA-CaI-5g-lyo en fonction de la température de densification* *178*

***Figure 61** : influence du temps de palier sur le taux de densification des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo* *179*

***Figure 62** : caractérisations par DRX (a) et par spectroscopie Raman (b) des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo en fonction du temps de palier* *180*

***Figure 63** : influence de la rampe en température sur le taux de densification des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo 181*

***Figure 64** : taux de compaction à froid des pastilles pressées sous 100 MPa en fonction de la quantité d'eau ajoutée pour la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (bleu) et pour la poudre HA-CaI-5g-lyo (rouge) 182*

***Figure 65** : influence de l'ajout d'eau sur le taux de densification des pastilles issues de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (bleu) et de la poudre HA-CaI-5g-lyo (rouge) 183*

***Figure 66** : photos MEB des pastilles issues de la poudre HA-CaI-5g-lyo (a) et de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (b) 184*

***Figure 67** : courbes d'absorption et de désorption (a) et distribution de la taille des pores par méthode BJH utilisé à l'adsorption (b) pour une pastille broyée issue de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (courbe bleue) et de la poudre HA-CaI-5g-lyo (courbe rouge) 185*

***Figure 68** : spectre 2D en RMN ^{1}H-^{31}P de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (taux d'hydratation maximal) après un frittage SPS à 150 °C (a) et à 250 °C (b) et de HA-CaI-5g-lyo (taux d'hydratation médian) après un frittage SPS à 250 °C (c) 187*

***Figure 69** : diffractogrammes des pâtes cimentaires après un mois de cure humide 190*

***Figure 70** : diffractogrammes des pâtes cimentaires après un mois de cure humide avec différents précurseurs aux iodates 191*

***Figure 71** : évolutions de la conductivité et du flux de chaleur dégagé pour CeHA durant les premiers jours de cure humide 194*

***Figure 72** : évolutions de la conductivité et du flux de chaleur dégagé pour CeHA+$NaIO_3$+10%G (a) et CeHA+$NaIO_3$ (b) et évolution des propriétés mécaniques de CeHA+$NaIO_3$+10%G (c) et CeHA+$NaIO_3$ (d) durant les premiers jours de cure humide 195*

***Figure 73** : diffractogrammes des phases cristallisées constituant CeHA+$NaIO_3$+10%G pendant la cure humide 198*

***Figure 74** : photos MEB de CeHA+$NaIO_3$+10%G après un mois de cure humide (a, b et c) et pointé EDX sur un agglomérat recouvert d'aiguilles 200*

***Figure 75** : (a) courbe ATD/ATG et (b) analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse pour l'échantillon CeHA+$NaIO_3$ 202*

***Figure 76** : observation TEM (a) et pointé EDX (b) de CeHA+$NaIO_3$ après un mois de cure humide 203*

***Figure 77** : spéciation de l'iode dans les différents ciments apatitiques aux iodates : CeHA+$NaIO_3$ (courbe bleu ciel) et CeHA+$NaIO_3$+10%G (courbe bleue) et comparaison avec CeHA (courbe noire) et HA-CaI (courbe rouge) 204*

***Figure 78** : comparaison des spectres RMN ^{1}H des différents ciments apatitiques aux iodates : CeHA+$NaIO_3$ (courbe bleu ciel) et CeHA+$NaIO_3$+10%G (courbe bleue) avec un ciment apatitique sans iodate (courbe noire) et HA-CaI (courbe rouge) 205*

***Figure 79** : spectres RMN MAS ^{23}Na (a) et $^{1}H\{^{23}Na\}$ REDOR (b) de CeHA+$NaIO_3$, CeHA+$NaIO_3$+10%G, NaHA (apatite phosphocalcique substituée en sodium) et Cow Tooth (apatite naturelle présente dans les dents de vache avec du sodium dans sa structure) 207*

***Figure 80** : photos MEB des classes granulométriques 63-125 µm de P(HA-CaI-5g-lyo) après broyage (a) et après décantation (c) ainsi que de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) après broyage (b) et après décantation (d) 214*

***Figure 81** : diffractogramme de la poudre P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) à l'issue du test (a); photos MEB avant (b) et après six jours de lixiviation (c) 217*

***Figure 82** : (a) : évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée (PMN) en calcium, phosphore et iode et (b) : Evolution de la valeur de pH au cours des 32 heures. 218*

***Figure 83** : (a) solubilité apparente au cours des 32 premières heures avec en pointillé la limite de solubilité de l'hydroxyapatite à 50 °C ($Ks = 3{,}7.10^{-89}$) et (b) évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode au cours des 8 premières heures. 219*

***Figure 84** : (a) : évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode et (b) : évolution de la valeur de pH au cours des 32 premières heures de lixiviation 221*

***Figure 85** : (a) : solubilité apparente au cours des 32 premières heures avec en pointillé la limite de solubilité de l'hydroxyapatite à 50°C ($Ks = 3{,}7.10^{-89}$) ; (b) : Evolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode au cours des 8 premières heures 222*

***Figure 86** : diffractogramme (a) et photo MEB (b) de la poudre P(HA-CaI-5g-lyo) après 60 jours de lixiviation 228*

***Figure 87** : évolutions au cours des 60 jours de lixiviation du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode (a) et de la solubilité apparente vis-à-vis de l'hydroxyapatite (b) (avec un zoom sur les 8 premières heures (c)) 229*

***Figure 88** : évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode au cours des 8 premières heures de lixiviation avec la projection de la quantité d'iode relâchée en solution lors du régime initial pour un rapport S/V de 80 cm^{-1} 230*

***Figure 89** : évolution de la valeur de pH au cours des 60 jours de lixiviation 231*

***Figure 90** : évolutions au cours des 60 jours de lixiviation de la solubilité apparente vis-à-vis de l'hydroxyapatite (a) (avec zoom sur les huit premières heures (b)) ; du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode (c) 233*

***Figure 91** : évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode au cours des 8 premières heures de lixiviation avec la projection de la quantité d'iode relâchée en solution lors du régime initial pour un S/V de 80 cm^{-1} 234*

***Figure 92** : évolution de la valeur de pH au cours des soixante jours de lixiviation 235*

***Figure 93** : diffractogramme de la poudre P(HA-CaI- 5g-lyo) après altération (a) et zoom sur la plage angulaire $20° < 2\theta < 55°$ (b) 237*

***Figure 94** : photos MEB après altération (a c et d), pointé EDX (b) sur la zone encadrée de la figure 100, a et cartographie EDX avec recombinaison de cartographies élémentaires du phosphore avec le calcium (e) et du phosphore avec le strontium (f) 238*

***Figure 95** : photo MEB de P(HA-CaI- 5g-lyo) après lixiviation (a) et cartographie X du soufre (b) et du magnésium (c) 239*

***Figure 96** : évolutions de la solubilité apparente vis-à-vis de $Ca(IO_3)_2$, $Sr(IO_3)_2$ et $NaIO_3$ au cours des 60 jours de lixiviation 240*

***Figure 97** : évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée de l'iode (a) et de la valeur de pH au cours des 60 jours de lixiviation de P(HA-CaI-5g-lyo) dans l'eau du COx (b) 241*

***Figure 98** : évolutions de la solubilité apparente vis-à-vis de $Ca(IO_3)_2$, $Sr(IO_3)_2$ et $NaIO_3$ au cours des soixante jours de lixiviation 242*

***Figure 99** : évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée (a) et de la valeur de pH (b) 243*

Figure 100 *: évolutions de la perte de masse normalisée et de la quantité d'iode relâchée en solution (b) en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la composition chimique du lixiviant 244*

Figure 101 *: schéma illustrant l'évolution du comportement à long terme des apatites aux iodates 245*

Figure A1 *: influence de la température et du rapport L/S sur le temps de début de prise d'une pâte cimentaire composée de αTCP + eau [DRI00] 255*

Figure A2 *: stabilité thermique sous air après le test de sorption de HAp (a) et d'une hydroxyapatite avec couche hydratée (taux d'hydratation de 0,23 +/- 0,04) : I, courbes ATD/ATG et II , analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse. 266*

Figure A3 *: DRX de poudres d'apatite aux iodates élaborées avec des concentrations différentes en réactifs ($[IO_3^-] = 1{,}13.10^{-2}$ mol.L^{-1} pour HA-CaI, $[IO_3^-] = 2{,}27.10^{-2}$ mol.L^{-1} pour HA-CaI-3g et $[IO_3^-] = 3{,}79.10^{-2}$ mol.L^{-1} pour HA-CaI-5g)..... 272*

Figure A4 *: DRX de poudres d'apatite aux iodates élaborées à différentes températures d'élaboration (T = 90°C pour HA-CaI et HA-CaI-5g et T = 25°C pour HA-CaI-Te=25°C et HA-CaI-Te=25°C-5g 273*

Figure A5 *: DRX de poudres d'apatite aux iodates élaborées avec (courbes verte et bleue) et sans (courbes kaki et cyan) temps de maturation 273*

Figure A6 *: spectre 2D en ^{1}H-^{31}P de HA-CaI-5g-lyo (taux d'hydratation médian) (a) et de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (taux d'hydratation maximal) (b)..... 277*

Figure A7 *: photos MEB avant (a) et après six jours de lixiviation (b) ; diffractogramme de la poudre P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) à l'issue du test (c) 280*

Figure A8 *: évolutions de la valeur de pH (a), des pourcentages en élément relâché en solution et des pertes de masse normalisées en calcium (b), en phosphore (c) et en iode (d) pour P(HA-CaI-5g-lyo) au cours des 8 premières heures..... 282*

Figure A9 *: solubilité apparente au cours des 32 premières heures à 40 °C (a) et à 30 °C (b) avec en pointillé la limite de solubilité de l'hydroxyapatite à 40 °C (Ks (40°C) = $1{,}2.10^{-88}$) et à 30°C (Ks (30°C) = $4{,}8.10^{-88}$). 283*

Figure A10 *: évolutions de la valeur de pH (a), des pourcentages en élément relâché en solution et des pertes de masse normalisées en calcium (b), en phosphore (c) et en iode (d) pour P(HA-CaI-Te25°C-g-lyo) au cours des 8 premières heures..... 285*

Figure A11 *: solubilité apparente au cours des 32 premières heures à 40 °C (a) et à 30 °C (b)..... 286*

Figure A12 *: DRX (a) et photo MEB (b) de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) après 60 jours d'altération 288*

Figure A13 *: diffractogramme de rayons X (a) et zoom sur la plage angulaire 20° < 2 θ < 55° de la poudre après altération (b) ; photos MEB de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) après altération en eau du COx (c)..... 289*

Figure A14 *: mesure du retrait de la poudre avant frittage sous une atmosphère d'argon (1 atm).. 290*

Figure A15 *: mesure du retrait de la poudre avant frittage sous vide 291*

.....

.....

Tableau 1 : classification des déchets en fonction de leur activité [AND12] *29*

Tableau 2 : classification des déchets radioactifs en France [AND12] *30*

Tableau 3 : caractéristiques des principaux isotopes de l'iode dans le combustible usé [BRO86] *35*

Tableau 4 : bilan des atouts et des limites de chaque matrice potentielle *46*

Tableau 5 : composition élémentaire de l'eau du COx à 50 °C [FLE13] et solubilité de différentes espèces chimiques pouvant incorporer l'iodate [LID04] *50*

Tableau 6 : systèmes cimentaires avec la valeur du temps de prise *55*

Tableau 7 : principaux avantages et limites potentiels des méthodes d'élaboration des hydroxyapatites phosphocalciques *58*

Tableau 8 : taux de densification des pastilles d'hydroxyapatite en fonction des paramètres de frittage naturel *59*

Tableau 9 : taux de densification des pastilles en fonction des paramètres de frittage HIP *60*

Tableau 10 : taux de densification des pastilles en fonction des paramètres de frittage SPS *61*

Tableau 11 : exemples d'éléments pouvant s'insérer dans la structure d'une apatite *63*

Tableau 12 : réactifs utilisés lors d'une élaboration par précipitation d'une apatite aux iodates *86*

Tableau 13 : réactifs utilisés lors de la préparation des réactifs phosphocalciques *89*

Tableau 14 : fiches JCPDS des différentes phases cristallines identifiées *94*

Tableau 15 : bandes de vibration principales d'une hydroxyapatite en spectroscopie infrarouge et Raman *97*

Tableau 16 : bandes de vibration principales de l'ion iodate et iodure en spectroscopie infrarouge et Raman *97*

Tableau 17 : contributions nécessaires pour simuler un spectre IR-TR dans une gamme de nombres d'onde entre 700 cm^{-1} et 500 cm^{-1} [REY90-COM00-CAZ04-REY07-VAN12] *99*

Tableau 18 : paramètres utilisés pour réaliser la simulation et position des atomes déduites de la simulation du spectre EXAFS expérimental de $Ca(IO_3)_2.H_2O$. *105*

Tableau 19 : masses moléculaires mesurées en spectroscopie de masse et leurs attributions *107*

Tableau 20 : échéances de temps pour les prélèvements de solution *111*

Tableau 21 : paramètres utilisés pour réaliser la simulation et position des atomes permettant de simuler le spectre expérimental de HA-CaI *131*

Tableau 22 : énergie relative du modèle optimisé en fonction de l'orientation de l'ion iodate dans la maille *133*

Tableau 23 : formules chimiques et rapport n_{IO3}/n_Z des différentes apatites aux iodates *141*

Tableau 24 : variation du taux d'incorporation et du coefficient de partage en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée dans le cas de synthèses effectuées à 90°C *143*

Tableau 25 : variation du taux d'incorporation et du coefficient de partage en fonction du volume de solution utilisé dans les synthèses *144*

Tableau 26 : influence des paramètres expérimentaux sur le taux d'hydratation, le taux d'incorporation et l'écart à la stoechiométrie de l'apatite aux iodates *162*

Tableau 27 : Influence de la concentration en réactif et de la température d'élaboration sur le taux d'incorporation en iode et sur le taux d'hydratation pour des poudres lyophilisées *167*

Tableau 28 : retraits relatifs, taux de densification et taux de compaction en fonction du taux d'hydratation.....169

Tableau 29 : solubilité de différents précurseurs aux iodates.....191

Tableau 30 : influence de la composition de la pâte cimentaire sur la réactivité chimique.....193

Tableau 31 : durée des étapes conduisant à la prise chimique de la pâte cimentaire et moments correspondant au début et la fin de la prise mécanique de la pâte cimentaire lors des premiers jours de cure humide......196

Tableau 32 : conditions de frittage et propriétés des échantillons.....213

Tableau 33 : surface spécifique des poudres avant et après décantation (classe granulométrique 63-125 µm).....215

Tableau 34 : rapports élémentaires dans le solide et dans la solution pour P(HA-CaI- 5g-lyo) ($t \leq 4$ h).....219

Tableau 35 : vitesse d'altération initiale de P(HA-CaI-5g-lyo) à une température de 50 °C (eau pure).....220

Tableau 36 : rapports élémentaires dans le solide et dans la solution pour P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo).....222

Tableau 37 : vitesse d'altération initiale de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) à une température de 50 °C (eau pure).....223

Tableau 38 : vitesse d'altération initiale de P(HA-CaI-5g-lyo) en fonction de la température.....225

Tableau 39 : vitesse d'altération initiale de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) en fonction de la température.....226

Tableau 40 : vitesse d'altération résiduelle de P(HA-CaI-5g-lyo) en eau pure (50 °C).....232

Tableau 41 : vitesse d'altération résiduelle de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) en eau pure (50 °C).....236

Tableau 42 : Vitesse d'altération résiduelle en eau pure en fonction de l'écart à la stœchiométrie (50 °C).....236

Tableau 43 : vitesse d'altération résiduelle de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) en eau du COx.....243

Tableau 44 : quantité d'iode relâché en solution après 60 jours de lixiviation et vitesse d'altération résiduelle en fonction de l'écart à la stoechiométrie et de la composition chimique du lixiviant (T=50 °C).....245

Tableau A1 : solubilité dans l'eau ultrapure à 25 °C des réactifs utilisables pour la synthèse de ciments apatitiques [LEM01-KAL07].....253

Tableau A2 : concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « faible » progrès d'altération à 50 °C.....258

Tableau A3 : concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « faible » progrès d'altération à 40 °C.....259

Tableau A4 : concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « faible » progrès d'altération à 30 °C.....259

Tableau A5 : concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « fort » progrès d'altération en eau pure.....260

Tableau A6 : concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « fort » progrès d'altération en eau du COx.....261

Tableau A7 : coordonnées atomiques (xyz) dans le modèle d'apatite substituée aux iodates le plus stable en énergie......268

Tableau A8 : dénomination des différentes apatites aux iodates en fonction des modifications des conditions d'élaboration par rapport au protocole expérimental de référence *274*

Tableau A9 : influence de la concentration en iodate sur le taux d'incorporation, le coefficient de partage et la taille des aiguilles d'apatite aux iodates *275*

Tableau A10 : variation du taux d'incorporation, du coefficient de partage et de la taille des aiguilles d'apatite aux iodates en fonction de la température d'élaboration *275*

Tableau A11 : influence du temps de maturation sur le taux d'incorporation, le coefficient de partage en iode, la taille des cristaux et la surface spécifique des poudres *275*

Tableau A12 : taux d'hydratation des apatites aux iodates après traitement thermique déterminé par spectroscopie IR-TR *279*

Tableau A13 : rapports élémentaires entre le solide et la solution en fonction de la température pour P(HA-CaI-5g-lyo) *284*

Tableau A14 : rapports élémentaires dans le solide et dans la solution en fonction de la température pour P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) *287*

INTRODUCTION

Comme toute activité industrielle, l'industrie nucléaire génère des déchets dont la gestion constitue un enjeu sociétal. Actuellement, en France, la plupart des produits de fission issus du combustible usé sont incorporés dans des verres borosilicatés de type R7T7. Néanmoins, certains éléments comme l'iode ne peuvent pas être incorporés en quantité pondérale dans cette matrice de conditionnement en raison d'une volatilité trop importante. L'iode 129 (^{129}I), qui représente 80% de l'inventaire isotopique en cet élément, est un produit de fission de moyenne activité à vie longue (MA-VL). Sa principale caractéristique est sa très longue demi-vie ($15{,}7.10^6$ années). Actuellement, en France, l'iode est géré par dilution isotopique dans l'eau de mer. Ce rejet est soumis à une autorisation légale. Néanmoins, l'existence de contextes réglementaires différents et le développement d'usines de traitement du combustible usé dites inland incitent les industriels et les centres de recherche à étudier des modes de gestion alternatifs de l'iode.

Parmi les deux stratégies alternatives envisageables, à savoir la transmutation ou le conditionnement/stockage, seul le conditionnement dans une matrice suivi d'un stockage en couche géologique peut être envisagé d'un point de vue pratique pour l'iode 129. Cependant, la matrice de conditionnement doit respecter plusieurs critères/propriétés du fait de la spécificité de ce déchet, dont notamment :

- Une incorporation de l'iode au cœur de la structure de la matrice de conditionnement avec un taux d'incorporation suffisant pour permettre une minimisation du volume de matériau à produire en vue d'une application industrielle

- Une minimisation du relâchement de l'iode dans l'environnement en cas de contact avec un lixiviant sur une échelle de temps géologique

- Une élaboration par un procédé « robuste », apte à un développement à une échelle industrielle

Parmi l'ensemble des matériaux étudiés, les minéraux de structure apatitique à base de plomb et de vanadium sont ceux qui présentent la résistance à l'altération la plus élevée, tout en incorporant une quantité pondérale d'iode (taux d'incorporation de 8,0 $\%_{mass.}$). Néanmoins, la complexité de leur synthèse et l'utilisation de réactifs toxiques sont les principales limites pour le développement de cette matrice de conditionnement à une échelle industrielle. Signalons également que ces études se sont à ce jour presque exclusivement focalisées sur le conditionnement de l'iode sous forme iodure (I^-). Pourtant, il existe d'autres degrés

d'oxydation de l'iode stables en milieu aqueux, en particulier l'ion iodate (IO_3^-). Or, l'ion iodate serait moins mobile dans le milieu argileux (milieu envisagé pour certains sites de stockage), ce qui est un atout important par rapport à l'ion iodure. C'est pourquoi, dans ce travail de thèse, l'objectif a été d'élaborer un nouveau matériau pour le conditionnement de l'iode à partir d'un simulant inactif de celui-ci (iode 127), en essayant de l'incorporer sous forme **iodate** dans une **phase apatitique** de type **« phosphocalcique ».** Ce matériau, désigné sous le nom d'apatite aux iodates, vise à pallier aux désavantages des apatites vanado-plombeuses décrits ci-dessus.

La thèse se divise donc en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, après avoir rappelé l'état de l'art sur les différentes matrices de conditionnement de l'iode, ainsi que les propriétés des hydroxyapatites, une discussion sur le choix de la méthode de fabrication de l'apatite aux iodates est menée.

Le chapitre II présente les détails des différents protocoles de synthèse et de mise en forme de l'apatite aux iodates, qui seront discutés dans les chapitres suivants. Les principales techniques de caractérisation du matériau sont également décrites.

Le chapitre III est consacré à la démonstration de la capacité à incorporer une quantité pondérale d'iode dans la structure d'une apatite phosphocalcique, ainsi qu'à l'étude du positionnement de l'iodate dans la maille. Ensuite, l'influence de certains paramètres de synthèse sur la composition et les propriétés du matériau est décrite, afin d'identifier les conditions permettant de maximiser le taux d'incorporation en iode.

Dans le chapitre IV, la mise en forme des apatites aux iodates est étudiée. Deux stratégies ont été plus particulièrement développées :

- la mise en forme par un traitement thermique de frittage de type « SPS » (Spark Plasma Sintering)

- la production d'un ciment apatitique

Le chapitre V est consacré à l'étude de la résistance à la lixiviation des apatites aux iodates. Ici, l'interaction entre les poudres issues du broyage des matériaux massifs préparés par précipitation et frittés par SPS et différents milieux d'altération (eau pure ou eau du site de stockage visé) a été étudiée.

Enfin, après avoir résumé les principaux résultats de l'ensemble de cette thèse, la pertinence du conditionnement de l'iode dans des phosphates de calcium de structure apatitique sera discutée, et différentes perspectives pour la poursuite de cette étude seront proposées.

CHAPITRE I

GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES : CAS PARTICULIER DE L'IODE

Ce chapitre présente le contexte général de la gestion des déchets nucléaires, avec un focus particulier sur les différents modes de gestion envisageables pour l'iode. Les aspects liés à une gestion par conditionnement seront ensuite plus spécifiquement détaillés. Puis, les principales méthodes d'élaboration, de mise en forme et les propriétés des hydroxyapatites, matrices de conditionnement retenues pour cette étude, seront discutées à partir d'une revue critique de la bibliographie. A l'issue de celle-ci, la stratégie et la démarche utilisées au cours de cette étude seront présentées.

I. GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES EN FRANCE

1. Classification des déchets

a. Définition

L'industrie nucléaire génère, comme toute activité industrielle, des déchets dont la gestion constitue une problématique majeure. Selon l'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), est considéré comme un déchet radioactif au sens juridique et réglementaire : « tout déchet qui contient ou est contaminé par des radionucléides à des concentrations ou des activités supérieures au niveau de libération établi par l'organisme de réglementation. Il devrait être reconnu que cette définition est purement à des fins réglementaires et que le matériau avec des concentrations d'activité égales ou inférieures aux seuils de libération naturels est radioactif d'un point de vue physique, bien que les risques radiologiques associés soient considérés comme négligeables» [IAE03]. De son côté, l'Autorité de Sûreté Nucléaire (ASN) complète cette définition en ajoutant la notion de déchets ultimes, pour lesquels aucune utilisation ultérieure n'est prévue ou envisagée dans les conditions techniques et économiques du moment [ASN14].

b. Classification

L'AIEA a engagé une réflexion afin de mettre au point un système de classification des déchets radioactifs. Les critères de classification des déchets nucléaires sont déterminés en fonction de certaines propriétés des radionucléides :

- La période de décroissance radioactive, qui correspond à la durée nécessaire pour diminuer d'un facteur deux l'activité d'un radionucléide (temps de demi-vie).

- L'activité par unité de masse qui se traduit par le nombre de désintégrations radioactives spontanées par seconde et par unité de masse. L'activité d'un radionucléide est exprimée en Becquerel par gramme ($Bq.g^{-1}$).

- Les émissions dues aux désintégrations radioactives qui se subdivisent en 5 catégories (l'émission α, l'émission β, l'émission γ, la capture électronique et l'émission thermique).

En France, les déchets sont classés en 5 catégories en fonction de leur niveau d'activité et de leur période de demi-vie (***Tableau 1***).

Tableau 1 *: classification des déchets en fonction de leur activité [AND12]*

Catégorie de déchets	**Notation**	**Niveau d'activité émission α, β, γ après 300 ans ($Bq.g^{-1}$)**	**Niveau d'activité en émission α après 300 ans ($Bq.g^{-1}$)**	**Temps de demi-vie (ans)**
Très faible activité	TFA	> 100	> 10	< 31
Faible activité à vie longue	FA-VL	> 3700	> 3700	> 31
Faible et moyenne activité à vie courte	FMA-VC	$> 3,7.10^8$	$> 3,7.10^8$	< 31
Moyenne activité à vie longue	MA-VL	$> 3,7.10^8$	$> 3,7.10^8$	> 31
Haute activité	HA	entre10^{10} à 10^{13}	entre 10^{10} à 10^{13}	Considéré comme >31

2. Gestion des déchets nucléaires

a. La gestion actuelle des déchets nucléaires

Par nature, les déchets nucléaires sont très divers. Ces déchets comprennent les résidus non valorisables issus du traitement du combustible usé, mais aussi toute matière (solide ou liquide) contenant des radionucléides ou ayant été en contact avec des éléments radioactifs. En France,

la production de déchets radioactifs représente 2 $kg.an^{-1}$ par habitant [AND12]. De plus, la quasi-totalité de la radioactivité provient des déchets HA et MA-VL (***Tableau 2***). Or, ces déchets ne représentent que 3,2 % du volume de l'ensemble des déchets générés par l'industrie nucléaire (***Tableau 2***).

***Tableau 2** : classification des déchets radioactifs en France [AND12]*

Catégorie de déchets	**Sources des déchets**	**Volume de déchets en 2010 (m^3)**	**Proportion de la radioactivité totale en 2010 (%)**
TFA	Assainissement et réhabilitation d'anciens sites pollués par la radioactivité ; démantèlement des centrales nucléaires	360 000 (27 % du volume total)	<0,01 %
FA-VL	Déchets radifères (contenant du radium) et de graphite provenant des premières centrales nucléaires (Uranium naturel – graphite - gaz)	87 000 (7 % du volume total)	0,01 %
FMA-VC	Maintenance et fonctionnement des centrales nucléaires ; laboratoires de recherche, hôpitaux… ; opérations d'assainissement et de démantèlement	830 000 (63 % du volume total)	0,02 %
MA-VL	Structures métalliques entourant le combustible ; composants ayant séjourné dans le réacteur ; certains radionucléides issus du combustible usé	40 000 (3 % du volume totale)	4 %
HA	Traitement du combustible usé (produits d'activation, actinides mineurs, produits de fission)	2700 (0,2 % du volume total)	96 %

La stratégie de gestion des déchets issus de l'industrie nucléaire dépend de la nature et des propriétés physico-chimiques de ceux-ci. Lorsque l'activité des déchets et la concentration en

radionucléides sont suffisamment faibles (TFA, FA-VL, FMA-VC et MA-VL), ils sont conditionnés par compactage ou par incinération puis enrobés dans une matrice cimentaire de type ciment Portland [ATK92] (liants hydrauliques) ou dans des bitumes [CHA08] (liants organiques). Ces liants sont réputés pour leur grande facilité de mise en forme, leur bonne résistance mécanique, tout en présentant un faible coût de production.

Les déchets présentant une activité et/ou une concentration en radionucléides importante sont incorporés dans une matrice vitreuse [DON97].

b. Cas particulier de la gestion des déchets issus du traitement du combustible usé

Après utilisation dans le parc électrogène de centrales nucléaires, le combustible usé est constitué de 95 $\%_{mass.}$ d'uranium, 1 $\%_{mass.}$ de plutonium et 4 $\%_{mass.}$ d'actinides mineurs et de produits de fission [AND12].

Actuellement en France, le combustible usé est entreposé en piscine pour refroidissement entre 4 à 5 ans. Puis, il est traité par le procédé PUREX (Plutonium Uranium Refining by Extraction) [PAI04-DIN08-BOU13] à l'usine AREVA-NC de La Hague. Ce procédé permet de séparer 99,4 % du plutonium et 99,5 % de l'uranium [DIN08] présents initialement dans le combustible usé des déchets ultimes (produits de fission et actinides mineurs). Lors du procédé PUREX, les crayons de combustible sont cisaillés puis dissous dans une solution d'acide nitrique à chaud. L'uranium +IV et le plutonium +III sont séparés des autres espèces en solution par extraction en phase organique. L'uranium et le plutonium sont réutilisés pour la fabrication d'un nouveau combustible appelé MOx (Mixed Oxyde fuel) [BOU13].

Après extraction de l'uranium et du plutonium, la solution d'acide nitrique concentrée contient la quasi-totalité des produits de fission et actinides mineurs présents dans le combustible usé. Ces solutions de très haute activité sont destinées à être conditionnées dans une matrice inorganique. Actuellement en France, le verre borosilicaté nommé R7T7 est la matrice utilisée pour le conditionnement des déchets ultimes issus du combustible usé. Cette matrice de conditionnement présente comme principal avantage de pouvoir d'incorporer la quasi-totalité des radionucléides.

c. L'amélioration continue de la gestion des déchets issus du retraitement des combustibles usés

i. Cadre législatif

Depuis la loi du 30 décembre 1991, appelée loi Bataille [LOI91], complétée par la loi de 2006 sur la gestion des déchets nucléaires [LOI06a-LOI06b], un cadre législatif a été défini pour améliorer la gestion des déchets ultimes classés dans les catégories HA et MA-VL. Ainsi, pour les actinides mineurs (éléments les plus radiotoxiques), leur séparation des autres radionucléides suivie de leur transmutation dans un parc de réacteurs nucléaires à neutrons rapides (RNR) est envisagée. Pour les autres radionucléides, leur conditionnement pour un stockage en couches géologiques profondes est la solution qui reçoit le consensus le plus large.

ii. La séparation poussée

Des travaux sont menés sur la séparation poussée des éléments les plus radiotoxiques tels l'américium (Am) et le Curium (Cm) pour pouvoir envisager la transmutation de ces radionucléides [CAM03-CEA06-BOU13]. Cette stratégie peut également s'appliquer à d'autres éléments ce qui permettra, le cas échant, de définir des filières de gestion adaptées aux spécificités desdits éléments [CEA06].

iii. La transmutation

La transmutation a pour objectif de réduire l'impact à long terme de certains radionucléides. Ce procédé consiste à modifier les noyaux de certains isotopes (de haute activité et/ou à vie longue) pour les transformer en noyau à vie courte ou en noyau stable. La transmutation peut être réalisée par capture d'un photon, d'un proton, d'un électron ou d'un neutron. Ce dernier présente l'avantage d'être produit en grande quantité dans un réacteur nucléaire de type REP (Réacteur à eau pressurisée) ou RNR (réacteur à neutron rapide). Le rendement de la transmutation dépend de la section efficace neutronique de capture, exprimée en Barns, et de l'instabilité de l'atome fils. Actuellement, les recherches se concentrent sur la transmutation des actinides mineurs dans des réacteurs à neutrons rapides.

iv. Conditionnement et stockage

L'objectif du conditionnement des déchets ultimes dans une matrice est de garantir un confinement durable des radionucléides sur des échelles de temps très importantes (10^6 ans pour des matrices comme les verres R7T7). La matrice doit ainsi présenter une bonne stabilité physique sous irradiation, en particulier lorsque des radionucléides émetteurs α y ont été conditionnés [PEU06-CHA10]. Elle doit aussi avoir une bonne résistance thermique en cas de

présence de certains isotopes thermogènes (^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{244}Cm) [TRO00] et être durable chimiquement (exemple : résistance à la lixiviation) en cas de contact avec un lixiviant [VER01-FRU05-FRU08-FLE13].

A l'heure actuelle, les conteneurs de verres HA-VL (R7T7) sont entreposés sur le site de La Hague, ce qui correspond à un stockage temporaire et non à un stockage définitif. Un laboratoire souterrain, situé à Bure, a d'ailleurs été construit par l'ANDRA afin de valider la possibilité d'un stockage réversible ou irréversible des déchets nucléaires (HA-VL et MA-VL) en couche géologique profonde [AND09] (***Figure 1***). Le principe du stockage en couche géologique repose sur le concept multibarrière. Ainsi, le colis de déchets (la matrice de conditionnement et le conteneur), l'installation qui accueille l'ensemble des colis, et les différentes couches géologiques jouent le rôle d'obstacles à la dissémination des radionucléides dans l'environnement.

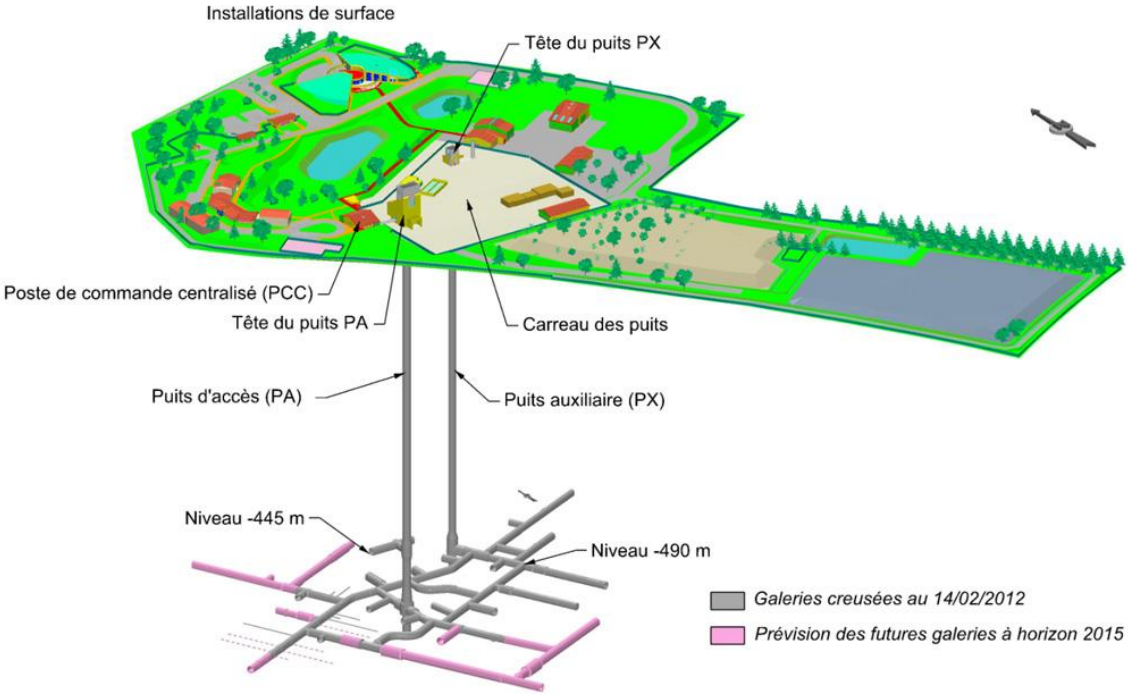


***Figure 1** : schéma du laboratoire souterrain du site de Bure [AND14]*

3. La problématique de la gestion de l'iode

a. Généralités sur l'iode dans le cycle du combustible

L'iode est un élément appartenant à la famille des halogènes qui peut se présenter sous différents degrés d'oxydation (-1, 0, 1, 5 ou 7). Pur, il se présente à température ambiante sous

la forme d'un solide cristallin qui émet des vapeurs de diiode. Il existe divers oxydes d'iode comme IO, I_2O_4, I_2O_5 ou I_4O_9 [LID04]. Ces oxydes se présentent sous forme solide à faible point de fusion (entre 75 °C pour I_4O_9 et 390 °C pour I_2O_5 [BAX09-FAR10]).

Dans l'eau, à une valeur de pH de 7, l'iode se présente soit sous forme iodure (I^-) soit sous forme iodate (IO_3^-) en fonction du potentiel de la solution (***Figure 2***). Il est donc possible de précipiter l'iode sous forme X_nI_m ou $X_n(IO_3)_m$ (avec X = un cation). Il est néanmoins important de noter que les composés à base d'iode sont généralement volatils à haute température [LID04].

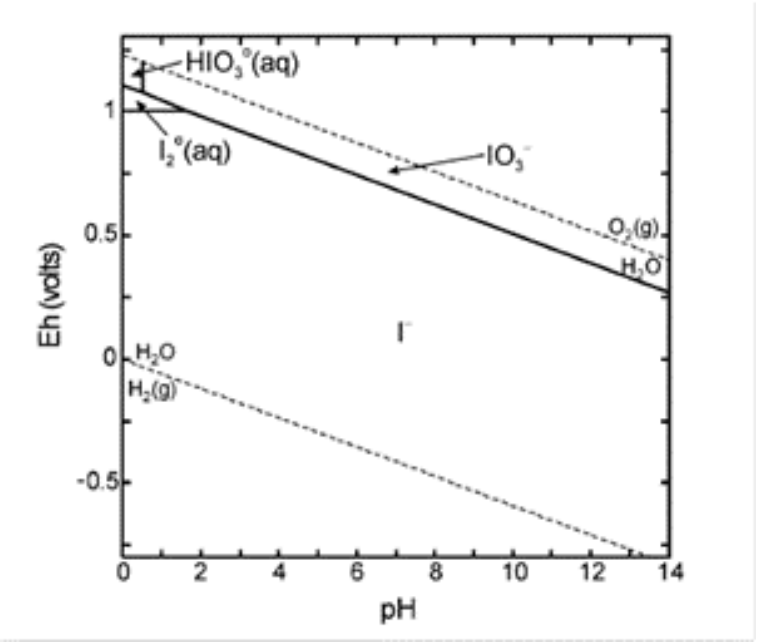


***Figure 2** : diagramme potentiel-pH de l'iode (traits pleins) et de l'eau (traits en pointillés) calculé à 25 °C pour une concentration en iode de 10^{-4} mol.L^{-1} [UM04]*

Dans le combustible usé, il existe plusieurs isotopes de l'iode dont les caractéristiques sont référencées dans le ***Tableau 3***.

Après un entreposage du combustible usé de 4 à 5 ans pour refroidissement, l'iode est présent sous deux formes isotopiques : l'iode 127 (stable) et **l'iode 129** (émetteur β^-, γ). Au vu de la demi-vie ($15{,}7.10^6$ ans) et de l'activité ($6{,}74.10^6$ Bq.g^{-1}) de l'iode 129, ce dernier est considéré comme **un déchet de moyenne activité à vie longue (MA-VL)**.

***Tableau 3** : caractéristiques des principaux isotopes de l'iode dans le combustible usé [BRO86]*

Isotope de l'iode	Emission	Période	Activité (Bq.g^{-1})
127	Stable	-	-
129	β^-, γ	$15{,}7.10^6$ ans	$6{,}74.10^6$
131	β^-, γ	8,0 jours	$4{,}59.10^{15}$
133	β^-, γ	20,8 heures	$6{,}2.10^{16}$
135	β^-, γ	6,6 heures	$1{,}3.10^{17}$

b. Flux généré et gestion actuelle

Le flux d'iode généré en France est de l'ordre de 230 à 250 kg par an (pour environ 800 tonnes de combustible retraité par an). La répartition isotopique en iode après refroidissement du combustible est de **18 % et 82 % respectivement pour l'iode 127 et 129**.

Bien que l'environnement de l'iode au sein du combustible usé ne soit pas connu avec précision, il est souvent admis que l'iode se combine à des éléments électropositifs comme le césium.

En France, l'iode est séparé des autres radionucléides lors du procédé PUREX par volatilisation de celui-ci lors de l'étape de dissolution des pastilles de combustible usé. Lors de cette étape, l'iode présent au degré d'oxydation -I s'oxyde en iode moléculaire (I_2) comme décrit par l'***Équation 1***[1]

$$2\ I^-_{(aq)} + HNO_{3\,(aq)} + 2\ H^+_{(aq)} \rightarrow I_{2\ (g)} + HNO_{2\,(aq)} + H_2O_{\,(l)} \qquad \textit{Équation 1}$$

96 % de l'inventaire en iode sont ainsi séparés des autres radionucléides. Ce diiode est alors entraîné par la vapeur d'eau vers des **colonnes de lavage à la soude** où il est finalement **piégé sous forme iodure et iodate** par dismutation (***Équation 2***).

$$3\ I_{2\,(g)} + 6OH^-_{(aq)} \rightarrow 5\ I^-_{(aq)} + IO^-_{3\,(aq)} + 3\ H_2O_{(aq)} \qquad \textit{Équation 2}$$

[1] L'Equation 1 a été établie à partir des équations d'oxydoréduction suivantes :

$HNO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HNO_2 + H_2O$ (log(K) à 25 °C = 31,6)

$\frac{1}{2} I_2 + e^- \rightarrow I^-$ (log(K) à 25 °C = 9,1)

Entre **3 % et 4 % de l'iode** (iode résiduel non volatilisé lors de l'étape de dissolution et non récupéré dans les colonnes de lavage à la soude) sont **piégés sur des supports solides imprégnés par 10 %$_{mass.}$ de nitrate d'argent** (***Équation 3***). Ces supports permettent de fixer près de 100 mg d'iode par gramme de filtre [VAU11]. Pour une plus grande efficacité des filtres, ceux-ci sont maintenus à une température comprise entre 100 °C et 150 °C.

$$2\ I_{2\,(g)} + 4\ AgNO_{3\,(s)} \rightarrow 3\ AgI_{(s)} + AgIO_{3\,(s)} + 4\ NO_{2\,(g)} + \frac{1}{2}\ O_{2\,(g)} \qquad \textit{Équation 3}$$

Au final, moins de 1 % de l'inventaire en iode est rejeté sous forme gazeuse dans l'atmosphère. Il est à noter également que **la présence d'iode à de très faibles proportions dans les verres de haute activité** fait encore débat. C'est néanmoins une hypothèse conservative retenue par l'ANDRA pour modéliser la dose maximale à l'exutoire du site de stockage [AND06] (≈1% de l'inventaire en iode).

Actuellement, **l'iode dissous dans les colonnes de lavage à la soude est géré par dilution isotopique** (rejet aqueux en milieu marin). Ce rejet est soumis à une autorisation légale (fixé à 2,6 TBq.an^{-1} par arrêté du Journal Officiel du 10 Janvier 2007). En 2008, 1,06 TBq d'iode dissous en solution ont été rejetés dans l'environnement par l'usine de La Hague. **L'existence de contextes réglementaires étrangers différents** (cas notamment du Japon qui a écarté la possibilité d'un rejet) et **le développement d'usines de traitement du combustible usé dites « inland »** (situées à l'intérieur des terres) incitent les industriels et les centres de recherche à **étudier des solutions de gestion alternative pour l'iode issu du combustible usé**.

c. Gestion alternative de l'iode

Deux solutions de gestion alternative de l'iode méritent d'être considérées : la voie de la transmutation et la voie du conditionnement – stockage. Néanmoins, la gestion de l'iode par transmutation est inenvisageable à ce jour, à cause de l'impossibilité pratique de fabriquer des cibles de transmutation stables à la température de fonctionnement d'un réacteur à neutrons rapides [CEA06]. Par conséquent, **seul le conditionnement suivi d'un stockage en couche géologique profonde reste envisageable.**

II. LES MODES DE CONDITIONNEMENT POSSIBLES DE L'IODE

1. Critères pour choisir la matrice de conditionnement

a. Problématique

Toute matrice de conditionnement doit présenter un certain nombre de propriétés dont leur importance est à pondérer en fonction du type de déchets et du devenir de la matrice (entreposage, stockage, …). La principale caractéristique de l'iode 129 est sa **très longue demi-vie (15,7.10^6 années)**, l'une des plus longues parmi les produits de fission. De plus, l'iode est un **des éléments les plus mobiles dans l'environnement** [MUR90-FUH98]. Ces deux caractéristiques impliquent donc que **la durabilité chimique de la matrice de conditionnement soit un critère capital**. L'iode 129 est un émetteur β^-, γ (activité de 6,74.10^6 Bq.g^{-1}). Or, ces émissions n'entraînent pas de modification importante de la structure des matériaux inorganiques tels que les verres ou les céramiques [ABD08], principales matrices envisagées pour réaliser un conditionnement de l'iode. La stabilité sous irradiation β^-, γ est donc jugée secondaire devant le critère précédent. De même, l'iode n'est pas considéré comme un émetteur thermique (2,1.10^{-7} W.g^{-1} pour l'iode 129 [LEM13] contre 0,3 W.g^{-1} pour le césium 137 [CAM03]). La stabilité thermique de la matrice revêt donc un caractère secondaire bien que cet aspect soit parfois à prendre en compte, notamment pour la mise en forme de la matrice par des traitements thermiques (cf. ***chapitre IV, parties I et II***).

b. Caractéristiques visées pour la matrice de conditionnement

A partir des caractéristiques du déchet à gérer et des contraintes industrielles de production de la matrice associée, le cahier des charges du matériau de conditionnement peut être défini comme suit :

- Une incorporation de l'iode au cœur de la structure de la matrice de conditionnement avec un taux d'incorporation suffisant pour permettre une minimisation du volume de matériau à produire en vue d'une application industrielle.

L'objectif est d'obtenir un matériau monophasé (où une seule phase incorpore l'iode) dans lequel **la totalité de l'iode est liée chimiquement à celui-ci**.

De plus, le taux d'incorporation en iode devra être **supérieur à 5 %$_{mass.}$**. Cette valeur constitue un critère arbitraire car le volume de colis à stocker dépendra de la masse volumique

du matériau. Dans le cas d'un matériau possédant une masse volumique comparable à un verre de type R7T7 (2,7 $g.cm^{-3}$) avec un taux d'incorporation de 5 $\%_{mass.}$, 10 conteneurs de 400 kg devront être fabriqués par an pour la gestion de l'ensemble du flux d'iode. Le taux d'incorporation peut aussi être exprimé en $g.cm^{-3}$, unité permettant de tenir compte du volume total de matrice à fabriquer par an pour conditionner l'iode.

- Une minimisation du terme source de relâchement en iode dans l'environnement en cas de contact avec un lixiviant. Ce terme dépend à la fois des propriétés intrinsèques de confinement du matériau (durabilité chimique) et de la surface exposée.

Comme il a été énoncé précédemment, l'iode 129 se caractérise par sa très longue demi-vie et par sa mobilité dans l'environnement. Des modèles permettant de déterminer la contribution de chaque radionucléide sur la dose à l'exutoire du site de stockage ont été réalisés à partir de données de durabilité chimique du verre R7T7, des caractéristiques du colis et des propriétés des couches géologiques. Dans un environnement argileux comme celui du laboratoire souterrain de Bure, ces études montrent que l'iode 129 serait le principal contributeur à la dose à l'exutoire (***Figure 3***) [AND06].

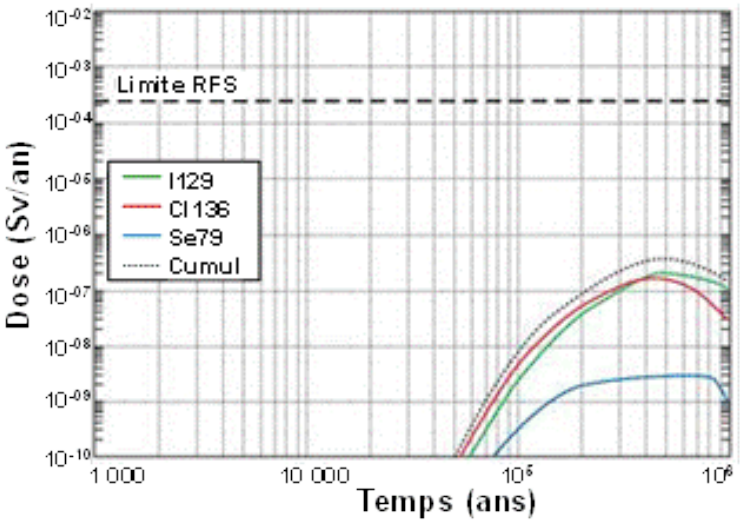


***Figure 3** : évaluation de la dose à l'exutoire au cours du temps lors d'un conditionnement dans une matrice possédant les mêmes propriétés de résistance à l'altération qu'un verre R7T7 (milieu argileux) [AND06]*

En considérant la gestion de la totalité de l'inventaire en iode dans une matrice de conditionnement possédant les mêmes propriétés de durabilité chimique qu'un verre R7T7, la

dose maximale à l'exutoire en iode ne serait inférieure que d'un ordre de grandeur à la limite autorisée, c'est-à-dire environ $2{,}5.10^{-4}$ $Sv.an^{-1}$. Ce dernier point montre bien l'importance de la durabilité chimique sur le choix d'une matrice de conditionnement spécifique de l'iode. Par conséquent, **les caractéristiques de cette matrice devront être a minima équivalentes à celles d'un verre R7T7,** dont les données physico-chimiques ont été utilisées pour réaliser cette modélisation. Un verre R7T7 se lixivie avec une vitesse initiale de l'ordre de 3.10^{-2} $g.m^2.j^{-1}$ à une température de 50 °C (valeur calculée à partir de la vitesse d'altération initiale à 90 °C = 1,7 +/- 0,6 $g.m^2.j^{-1}$ [RIB04-FRU08]) ; une température maximale de 50 °C est ici retenue comme température de référence car l'iode est un déchet athermique. Puis, la vitesse d'altération diminue progressivement jusqu'à atteindre un régime d'altération résiduel caractérisé par une vitesse à 50 °C de 6.10^{-5} +/- $3{,}7.10^{-5}$ $g.m^2.j^{-1}$ en eau pure [RIB04-FLE13], valeur utilisée dans la modélisation précédente. Une matrice de conditionnement spécifique de l'iode devra donc présenter des caractéristiques similaires si la spéciation de l'iode et/ou si le colis n'offre pas de propriétés additionnelles de rétention.

Pour limiter la dissémination de l'iode dans l'environnement, outre une durabilité chimique élevée, il est aussi nécessaire de minimiser la surface de contact entre la matrice de conditionnement et l'eau présente dans le milieu géologique du site de stockage.

Ainsi, pour atteindre cet objectif, le matériau devra être sous forme d'un monolithe dense, sans porosité ouverte. Pour des céramiques, ceci équivaut à un taux de densification supérieur à 92 %. Pour atteindre cet objectif, une fusion suivie (ou non) d'une recristallisation ou une mise en forme par frittage sont deux procédés qui peuvent être envisagés.

- Une élaboration par un procédé « robuste », apte à un développement à une échelle industrielle.

Contrairement aux caractéristiques décrites précédemment, cette condition n'est pas liée aux propriétés physico-chimiques à atteindre pour la matrice mais au procédé de fabrication. Ce dernier point recouvre deux aspects distincts. Premièrement, la méthode de fabrication de la matrice de conditionnement devra être transposable à une échelle industrielle sans risque de volatilisation d'iode (pour éviter la gestion de déchets secondaires). Deuxièmement, il faut que le précurseur en iode puisse être obtenu par des procédés existants ou en cours d'étude à partir des étapes de piégeage.

c. Conclusion sur les propriétés à atteindre pour la matrice de conditionnement

La matrice de conditionnement doit permettre de minimiser le relâchement d'iode dans l'environnement au contact d'un lixiviant. Pour atteindre cet objectif, elle doit **avoir des vitesses d'altération a minima équivalentes à celles d'un verre R7T7** et **une surface accessible la plus faible possible (matrice dense)**. De plus, l'iode doit être **incorporé en quantité pondérale (taux d'incorporation supérieur à 5 $\%_{mass.}$) dans la structure de la matrice de conditionnement**. Pour finir, le procédé de fabrication de la matrice de conditionnent devra être **apte à un développement à une échelle industrielle**.

2. Matrices de conditionnement de l'iode envisageables

Les différents matériaux pouvant être utilisés comme matrice de conditionnement de l'iode vont être présentés.

a. Matrices « génériques»

Comme décrit auparavant, les verres borosilicatés et les ciments Portland ont été depuis longtemps développés pour le conditionnement et l'enrobage de déchets radioactifs. A cause de la volatilisation de l'iode à haute température, le conditionnement de celui-ci en quantité pondérale dans un verre borosilicaté (température d'élaboration comprise entre 1100 °C et 1300 °C) est impossible [DAR99]. En revanche, l'immobilisation pondérale d'iode sous forme AgI ou $Ba(IO_3)_2$ dans des ciments Portland (taux d'incorporation compris entre 3 $\%_{mass.}$ et 20 $\%_{mass.}$) a été réalisée avec succès [CLA76a-CLA76b]. De plus, les hydrosilicates de calcium (CSH), qui constituent l'hydrate majoritaire du ciment Portland, présentent une grande capacité de rétention d'iode sous forme iodure ou iodate [ATK92-BON02]. Notons que le ciment Portland possède une meilleure affinité chimique avec l'ion iodate qu'avec l'ion iodure. Cette meilleure affinité chimique avec l'ion iodate est probablement due à l'environnement oxygènè autour de l'iode qui permet la création de liaisons avec les différents cations métalliques présents dans le ciment [ATK92]. Néanmoins, la durabilité chimique d'un ciment Portland est considérée comme étant insuffisante au regard de la demi-vie de l'iode 129 [SCH84].

Ainsi, aucune de ces deux matrices ne satisfait au cahier des charges pour un conditionnement de l'iode. Par conséquent, **seul un conditionnement spécifique de l'iode peut être envisagé**. Dans cette optique, trois types de matrice de conditionnement ont été étudiées : **les céramiques, les ciments non génériques et les verres**.

b. Matrice spécifique à base vitreuse

La vitrification est le procédé de référence pour le conditionnement des produits de fission de haute activité à une échelle industrielle (cf. ***chapitre I, partie I/2/*b**). Le conditionnement spécifique de l'iode dans un verre à bas point de fusion a donc été exploré.

i. Les verres à base de phosphates d'argent

Les verres à base de phosphates d'argent appartiennent au ternaire Ag_2O-AgI-P_2O_5 [MIN77]. Ces verres ont été étudiés pour le conditionnement de l'iode depuis la fin des années 1990 par des équipes japonaises. La composition chimique de référence contient 50 $\%_{mol.}$ d'AgI, ce qui correspond à la formule chimique 3AgI-2Ag_2O-P_2O_5 [FUJ99a-SAK08]. L'élaboration de ce verre est réalisée par traitement thermique à une température comprise entre 350 °C et 450 °C [FUJ99a-SAK08]. A cette température, la volatilisation de l'iode est très faible (<0,5 %). Néanmoins, ce verre a une très faible température de transition vitreuse (54 °C) [OHU04]. Une température de transition vitreuse aussi faible est rédhibitoire pour éviter que le verre ne soit pas modifié structurellement et chimiquement sous l'effet de la température [LEM13].

Des études récentes ont donc été menées pour augmenter la température de transition vitreuse de ce matériau par modification du rapport Ag_2O/P_2O_5 [LEM13-LEM14], par ajout d'un élément réticulant tel que l'aluminium [BRA92-LEM13-LEM14] ou par diminution de la proportion en AgI dans la composition chimique du verre [LEM14]. Dans le cas du verre « 1I-[$Ag_5P_3O_{10}$-0,9Al_2O_3] » (taux d'incorporation en iode de 29 $\%_{mass.}$, soit 1 $g.cm^{-3}$), la vitesse d'altération initiale à 50 °C est de 6 $g.m^{-2}.j^{-1}$ sur la base du relâchement en argent [LEM13], et la température de transition vitreuse est de 123 °C. Cette composition verrière, bien qu'incomplètement optimisée, sera considérée dans cette étude comme étant la référence pour les verres à base de phosphate d'argent.

En conclusion, **ce matériau permet d'incorporer une grande quantité d'iode.** Mais, **la vitesse initiale d'altération est supérieure de deux ordres de grandeur par rapport au verre borosilicaté lixivié à 50 °C, ce qui constitue la principale limite actuelle de cette matrice de conditionnement**.

ii. Les verres de chalcogénures

Ces verres sont constitués de chalcogénures (S, Se et Te) et de « métaux » du bloc « p » (Te, Ge et As). Trois systèmes chimiques de verres de chalcogénures ont été étudiés pour leur capacité à incorporer l'iode dans leur structure : Te-Se-I [LUC90] ; Ge-X-AgI [MON07-

BOE00] avec X=S [MON07] ou Se [BOE00], et Ge-As-Se-I [KLA93]. Le taux d'incorporation en iode dans ces verres varie entre 20 $\%_{mass.}$ dans le cas du verre Te-Se-I et 8 $\%_{mass.}$ pour les verres Ge-As-Se-I notés GASI (≈10 $\%_{mass.}$ pour les verres Ge-X-AgI). Dans le cas d'un verre GASI, le taux d'incorporation en iode est de 0,35 $g.cm^{-3}$. La température d'élaboration de ces verres est comprise entre 600 °C et 1000 °C et leur température de transition vitreuse est très variable (≈300 °C pour un verre GASI contre 56 °C pour un verre Te-Se-I). Des études préliminaires de lixiviation en eau pure à 90 °C durant 15 jours montrent que la vitesse d'altération d'un verre $0,8Ge_2S_3$-0,2AgI est de 5 $g.m^{-2}.j^{-1}$ contre 13,6 $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour un verre $0,75Ge_2Se_3$-0,25AgI. L'élaboration de ces verres est effectuée en ampoule scellée afin d'éviter la volatilisation de l'iode et des chalcogénures [LUC90], ce qui limite la possibilité de développer un procédé industriel.

En conclusion, les verres de chalcogénures **incorporent une quantité plus faible d'iode** (en taux d'incorporation volumique) par rapport aux verres à base de phosphates d'argent. De plus, leur **vitesse initiale d'altération est plus élevée que celle d'un verre R7T7**. Pour finir, la fabrication de ces verres nécessite des dispositifs supplémentaires de sécurité **difficiles à mettre en place à une échelle industrielle**.

c. Matrice spécifique à base cimentaire

Un conditionnement de l'iode par voie cimentaire présente comme principaux **atouts l'utilisation de méthodes de fabrication à température ambiante, sans risque de volatilisation de l'iode,** mais dont la durabilité chimique est le principal frein à son développement.

Ainsi, des ciments sulfo-alumineux composés de phase AFm (Aluminate Ferrite de calcium monosubstitué), de formule chimique $[Ca_4(Al,Fe)_2(OH)_{12}]X$, n H_2O (avec X= deux anions monovalents comme OH^- ou un anion bivalent tel que SO_4^{2-}) ont été plus particulièrement étudiés. La phase AFm est un monosulfoaluminate de calcium hydraté de type hydroxyde double lamellaire (HDL). Elle se présente sous la forme d'un empilement de feuillets de formule chimique $Ca_2(Al,Fe)(OH)_6^+$ dont la charge positive est compensée par l'insertion d'anions entre les feuillets (***Figure 4***). Des élaborations de ciments sulfo-alumineux dans lesquels des ions sulfates ont été remplacés partiellement ou en totalité par des ions iodures ont été effectuées [RAP99-TOY02-AIM12a].

Le taux d'incorporation maximal en iode dans cette phase, notée AFm-I_2, est de 29 $\%_{mass.}$, (0,7 $g.cm^{-3}$). Néanmoins, l'iode n'est lié chimiquement à la phase solide que par des liaisons hydrogènes avec les ions OH^- présents dans les feuillets [RAP99-AIM12b]. Ainsi, des échanges ioniques peuvent se produire entre les ions I^- incorporés dans le solide et des ions CO_3^{2-}, Cl^-, SO_4^{2-} et/ou OH^- présents dans une phase liquide [AIM12c-TOY02].

La phase AFm-SO_4 (présence de SO_4^{2-} entre les feuillets) peut aussi être utilisée comme un piège à iodure [AIM12c] même à faible concentration (10^{-8} $mol.L^{-1}$) [AIM12a]. Une solution solide de type AFm-(I_2, SO_4) est obtenue. Cette phase est plus stable thermodynamiquement que AFm-I_2 [AIM12c], mais, elle peut être déstabilisée par la présence en concentration élevée d'ions CO_3^{2-}et/ou Cl^- [AIM12c].

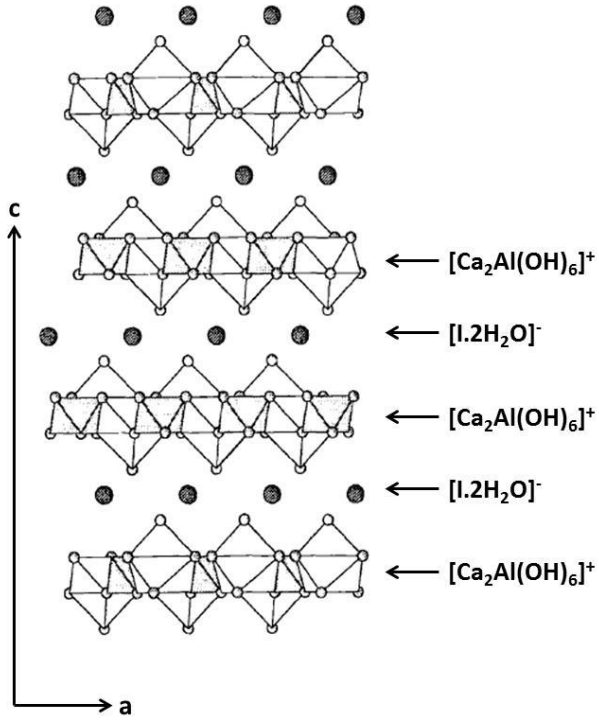


***Figure 4** : structure cristallographique d'une phase AFm-I_2 [RAP99]*

C**es phénomènes d'échange ionique impliquant une possible "remobilisation" de l'iode représentent le principal frein au développement de ce matériau. En revanche, ce matériau pourrait être utilisé pour réduire la mobilité de l'ion iodure dans l'environnement (barrière additionnelle).**

d. Matrice spécifique à base céramique

L'idée d'utiliser des céramiques comme matrice de conditionnement pour l'iode est née d'une analogie naturelle. En effet, la présence de xénon-129 a été découverte dans des minéraux de structure apatitique[2] [NIC94-GIL06] et de structure sodalite [GIL06] d'origine météorique, âgés de $4{,}56.10^9$ années. Or, le xénon 129 identifié dans la structure de ces phases ne peut s'expliquer que par la désintégration d'atomes d'iode 129 présents. Cette découverte constitue une preuve de la stabilité de ces minéraux sur des échelles de temps géologiques en présence de cet isotope.

i. L'iodoapatite vanadoplombeuse

L'utilisation à des fins de confinement de l'iode d'une iodoapatite vanadoplombeuse, d'écriture formelle $Pb_{10}(VO_4)_{6-x}(PO_4)_xI_2$ (avec x=0 ou 1,2) [AUD95-CAR96-AUD97-AUD06], et de sa méthode de préparation [CAM09a-CAM09b-LEG10], a été protégée par deux brevets déposés par le CEA [CAR96-CAM09a]. Le taux d'incorporation dans cette matrice est de 8,0 $\%_{mass}$, soit 0,60 $g.cm^{-3}$ [AUD95]. La vitesse initiale d'altération du matériau à 90 °C en eau pure est de $2{,}4.10^{-3}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ sur la base du relâchement d'iode [GUY02]. De plus, des études internes démontrent l'existence d'un régime d'altération résiduel au cours duquel l'iode est relâché par un mécanisme de type diffusif par des échanges avec OH^-. **Cette matrice est la seule qui, à ce jour, s'approche le plus du cahier des charges d'une matrice de conditionnement spécifique de l'iode en termes de durabilité chimique**. Cette caractéristique est l'atout majeur de cette matrice de conditionnement.

Ce matériau est obtenu par frittage réactif par Spark Plasma Sintering (SPS) à partir d'un mélange stœchiométrique de $Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{0,4}$ et d'iodure de plomb (PbI_2) [CAM09b-LEG10] (***Équation 4***).

$$3\ Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{0,4\,(s)} + PbI_{2\,(s)} \rightarrow Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_{2\,(s)} \qquad \textbf{\textit{Équation 4}}$$

Le frittage SPS est la seule méthode qui permet en milieu non étanche l'obtention d'un monolithe dense (taux de densification de 97 % avec un palier à 400 °C de 5 minutes) sans volatilisation d'iode [CAM09b-LEG10]. Néanmoins, la faisabilité industrielle de ce procédé reste à améliorer. La préparation de ce matériau peut être aussi effectuée par frittage micro-

[2] Chloroapatite substituée en magnésium [PAL81] dans laquelle des traces de lanthanides et d'actinides (Th et U), d'alcalino terreux (Ba, Sr), de métaux de transition (Y, Zr…) [ZIP95] et de gaz rares (^4He, ^{40}Ar,^{129}Xe…) [PAL81-NIC94] ont été détectées.

onde [STE11]. Si l'utilisation de réactifs toxiques pourrait limiter le développement de cette méthode de fabrication à une échelle industrielle, l'emploi d'iodure de plomb comme précurseur peut aussi être considéré comme un atout. En effet, l'iodure de plomb peut être obtenu à partir du procédé PUREX dans une boucle dédiée et développée jusqu'à une échelle pilote (construction d'une unité de conversion à l'usine de La Hague qui n'a encore jamais été utilisée) [VAU08].

En conclusion, le **principal atout de l'iodoapatite vandoplombeuse** est une très bonne **résistance à l'altération**, tout en ayant une **valeur de taux d'incorporation volumique importante**. De plus, il est possible de fabriquer un **monolithe dense de ce matériau sans volatilisation de l'iode**. Néanmoins, la **faisabilité industrielle de ce matériau et l'utilisation de réactifs toxiques (acceptation sociétale) sont les deux principales limites pour le développement de ce procédé**.

ii. L'iodosodalite

L'iodosodalite, de composition chimique $Na_8(AlSiO_4)_6I_2$, présente un taux d'incorporation maximal en iode de 22 $\%_{mass.}$ soit 0,51 $g.cm^{-3}$. La vitesse initiale d'altération mesurée en Soxhlet à 100 °C en eau pure est de 7 $g.m^{-2}.j^{-1}$ [STR79-BUH96] sur la base du relâchement d'iode. L'iodosodalite est élaborée par un traitement hydrothermal [BAB80-BUH96] puis densifiée par frittage sous charge [BAB80]. Ce procédé permet l'obtention d'un monolithe avec un taux de densification supérieur à 90 % [BAB80], mais peut être complexe à mettre en place à une échelle industrielle.

En conclusion, la résistance à la lixiviation de l'iodosodalite seule est plus faible que celle de l'iodoapatite vanadoplombeuse sans présenter d'atout supplémentaire.

e. Bilan sur les matrices de conditionnement spécifiques envisageables pour l'iode

Sur la base des données précédentes, le ***Tableau 4*** synthétise les principaux avantages et limites des matrices potentielles pour un conditionnement spécifique de l'iode.

L'iodoapatite vanadoplombeuse est le matériau qui **remplit au mieux les exigences du cahier des charges**. Néanmoins, **la complexité de sa méthode de préparation et l'utilisation de réactifs toxiques** sont les **deux limites importantes** pour sa fabrication à une échelle industrielle. **Une évolution de la composition** de ce matériau serait une alternative intéressante permettant, le cas échéant, de développer un nouveau protocole de fabrication **utilisant des réactifs non toxiques** et **plus simple à mettre en place à une échelle industrielle**. Ces

évolutions n'ont toutefois de sens que si elles **garantissent un maintien des avantages offerts en termes de durabilité chimique et de taux d'incorporation**. C'est tout l'enjeu de ce travail de thèse qui propose **l'étude de l'incorporation d'iode dans des phosphates de calcium de structure apatitique**.

***Tableau 4** : bilan des atouts et des limites de chaque matrice potentielle*

Matrice	**Résistance à l'altération (**$g.m^{-2}.j^{-1}$)	**Taux d'incorporation maximal (**$g.cm^{-3}$)	**Matériau sous forme de monolithe dense**	**Simplicité de mise en œuvre**
Verre à base de phosphate d'argent (référence verre $1I\text{-}[Ag_5P_3O_{10}\text{-}0{,}9Al_2O_3]$)	- (6 à 50 °C)	++ (1,00)	+	+ (pas de volatilisation d'iode)
Verres de chalcogénures (référence verre GASI $Ge_{25}As_{20}Se_{50}I_5$)	- (>5 à 90 °C)	= (0,35)	+	- (synthèse en ampoule scellée ; utilisation de réactifs toxiques)
Ciment (référence phase AFm $[Ca_4(Al,Fe)_2(OH)_{12}](SO_4)_{1-x}(I)_{2x}$ n H_2O)	-- (possible remobilisation de l'iode	+ (0,70)	- (matériau poreux)	++ (méthode de fabrication éprouvée ; compatible avec des déchets aqueux)
Iodoapatite (référence $Pb_{10}(VO_4)_{4,8}(PO_4)_{1,2}I_2$)	++ ($2{,}4.10^{-3}$ à 90 °C)	+ (0,60)	+ (taux de densification de 97%$_{mass.}$)	- (utilisation de réactifs toxiques ; procédé complexe)
Iodosodalite (référence $Na_8(AlSiO_4)_6I_2$)	- (7 à 90 °C)	+ (0,51)	+ (taux de densification >90%$_{mass.}$)	- (mise en forme complexe)

3. Conditionnement de l'iode sous forme iodate

Au cours des années 1960, des tentatives d'insertion d'iode sous forme iodure dans la structure d'apatites phosphocalciques n'ont pas abouti à la formation d'une phase pure [VIN60]. A la fin des années 1990, une phase d'iodo-oxyapatite, de formule chimique $Ca_{15}(PO_4)_9IO$ a toutefois pu être isolée avec succès [HEN99]. Néanmoins, les conditions de fabrication de ce matériau sont incompatibles avec un développement à une échelle industrielle. En effet, le matériau est obtenu à partir d'un mélange de CaO, de $Ca_3(PO_4)_2$ et d'un large excès de CaI_2 par traitement thermique à 850 °C pendant 48 h dans une ampoule scellée. L'excès de CaI_2 est évacué par dissolution dans l'eau [HEN99].

La quasi-totalité des études menées sur l'incorporation d'iode dans une structure apatitique a été fait uniquement sur la base de la forme iodure (I^-). Or, il existe d'autres formes chimiques d'iode stables comme l'ion iodate (IO_3^-). Seul un brevet américain [BRO99] mentionne la possibilité d'insérer des iodates dans la structure d'un ciment apatitique sans toutefois en apporter la démonstration formelle. Il est donc légitime de discuter de l'intérêt d'incorporer l'iode sous cette forme chimique. Dans le contexte du traitement des déchets nucléaires, deux questions doivent être posées : Comment peut-on obtenir un flux d'iodate pur ? Quel est l'intérêt de la forme iodate vis-à-vis du mode de gestion envisagée (conditionnement puis stockage sur des temps géologiques) ?

a. Procédés de piégeage de l'iode sous forme iodate

En France, aucun procédé de piégeage de l'iode sous forme iodate n'a été étudié à ce jour. Parmi l'ensemble des procédés de piégeage de l'iode développés de par le monde, deux d'entre eux permettent de piéger l'iode sous forme d'iodate : le lavage complexant appelé procédé MERCUREX [NOG78] et le lavage acide appelé procédé IODOX [HAN77].

Le procédé MERCUREX, développé en Belgique et aux Etats-Unis, permet de piéger le diiode sous forme iodure et iodate dans une solution composée de $Hg(NO_3)_2$ (***Équation 5***) :

$$6\ I_{2\,(g)} + 6\ Hg(NO_3)_{2(aq)} + 6\ H_2O_{(l)} \rightarrow 5\ HgI_{2(s)} + Hg(IO_3)_{2\,(s)} + 12\ HNO_{3\,(aq)} \qquad \textbf{\textit{Équation 5}}$$

La récupération de l'iode sous forme de poudre est effectuée en trois étapes (***Figure 5, a***).

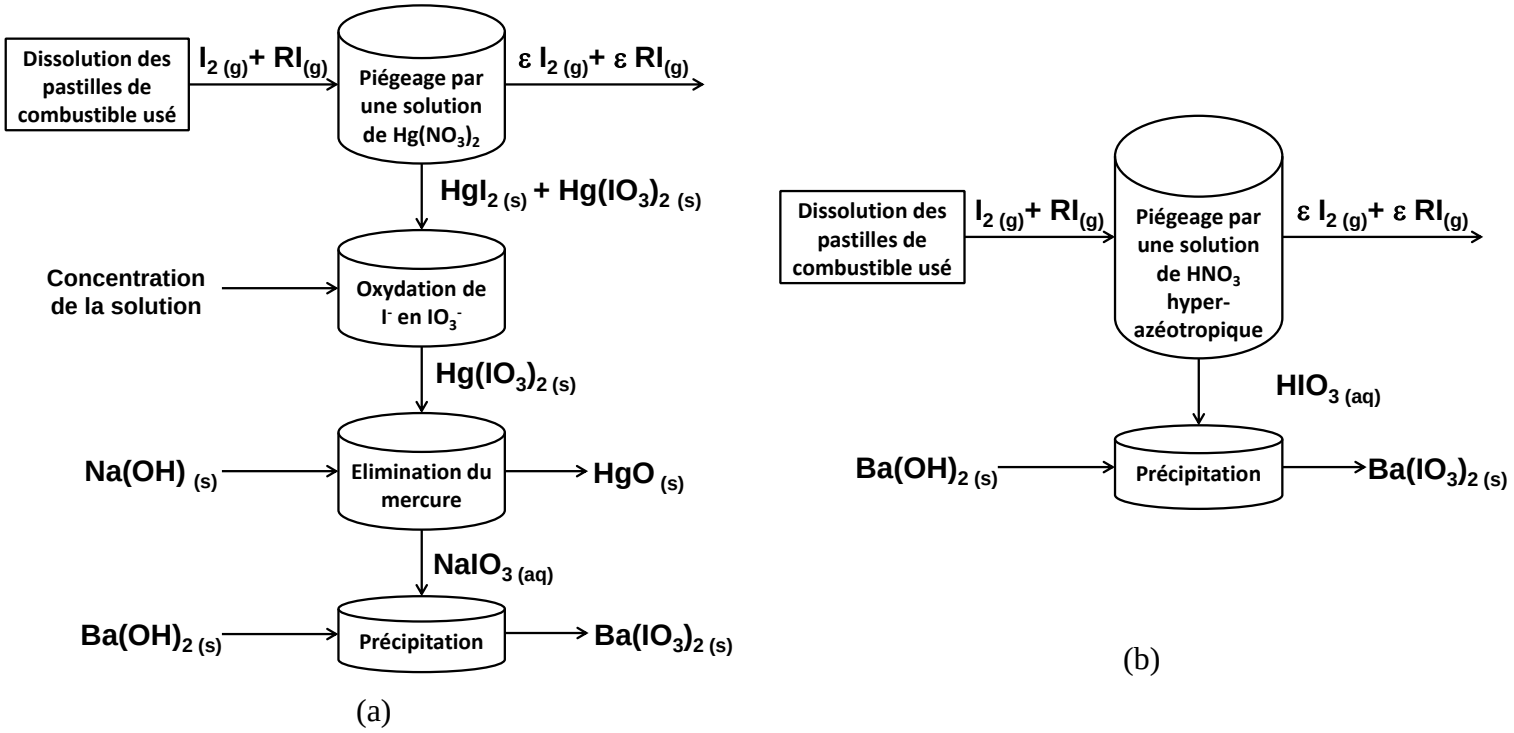


***Figure 5** : schéma simplifié du procédé MERCUREX (a) et IODOX (b)* [3]

Un précipité d'iodate de sodium ($NaIO_3$) peut aussi être obtenu par ajout d'une quantité suffisante de soude dans la solution [NOG78]. Ce procédé peut présenter comme principale limite l'utilisation de mercure, élément toxique et coûteux, qui doit être recyclé.

Le procédé IODOX, développé aux Etats-Unis, repose sur l'utilisation d'acide nitrique hyper-azéotropique (≈20 $mol.L^{-1}$) pour piéger l'iode élémentaire (***Équation 6***).

$$I_{2\,(g)} + 10\ HNO_{3\,(aq)} \rightarrow 2\ IO_{3\,(aq)}^{-} + 5\ N_2O_{4\,(aq)} + 4\ H_2O_{(l)} + 2\ H_{(aq)}^{+} \qquad \textbf{Équation 6}$$

Le schéma simplifié du procédé IODOX est résumé par la ***Figure 5, b***.

Théoriquement, l'introduction d'un contre-ion autre que Ba^{2+}, permettrait de précipiter le précurseur aux iodates souhaité. Néanmoins, l'utilisation d'acide nitrique hyper-azéotropique constitue la limite principale de ce procédé, car cet acide est très corrosif (demande des installations spécifiques qui résistent à la corrosion) et nécessite des installations spécialement dédiées à sa production.

[3] R = chaîne de type alkyle

En conclusion, il est **possible d'obtenir un flux d'iodate pur utilisable pour la fabrication d'une matrice de conditionnement**. Néanmoins, le conditionnement de l'iode sous cette forme chimique **nécessitera un développement de l'une des deux techniques présentées précédemment à une échelle industrielle**. Par conséquent, pour que le conditionnement de l'iode sous forme iodate présente un intérêt, il faut que la gestion de l'iode sous cette forme chimique apporte un atout supplémentaire décisif, en particulier lors du stockage de la matrice de conditionnement correspondante sur des temps géologiques.

b. Intérêt de la forme iodate

- Mobilité plus faible de l'ion iodate par rapport à l'ion iodure dans le milieu géologique du site de stockage.

Le milieu argileux du Callovo-Oxfordien constituant la couche géologique du laboratoire souterrain de Bure est composé de 40 à 45 % de minéraux argileux, de 30 % de calcite et de 25 à 30 % de quartz, ainsi que de traces de chlorite-Fe, célestine [$SrSO_4$], dolomite [$CaMg(CO_3)_2$], pyrite [FeS_2] et illite [$K_yAl_4(Si_{8-y}Al_y)O_{20}(OH)_4$] [AND01]. Comme il a été évoqué précédemment, l'iode 129 est considéré comme le principal contributeur à la dose maximale à l'exutoire [AND06]. Néanmoins, ces études ont été réalisées à partir de l'hypothèse que l'iode serait relâché sous forme iodure. En effet, l'ion iodure n'est pas retenu par les minéraux constituant la barrière géologique [FUK96-FUH98-AND01]. En revanche, certains minéraux présents dans la couche géologique de type Callovo-Oxfordien telles que la pyrite et l'illite peuvent fixer l'iode sous la forme d'ion iodate et uniquement lorsque celui-ci est sous cette forme [FUK96-FUH98-AND01]. Ainsi, la contribution de l'iode à la dose à l'exutoire pourrait s'en trouver diminuée. Néanmoins, à l'heure actuelle, aucune étude n'a été menée par l'ANDRA pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

- Rôle de l'eau interstitielle : possibilité d'un effet retard lié à la précipitation de phases secondaires

L'eau interstitielle présente sur le site de stockage, dont la composition chimique est en équilibre avec la roche argileuse du milieu Callovo-Oxfordien est nommée « eau du COx ». La composition chimique de l'eau du COx est donnée dans le ***Tableau 5***. Cette eau possède une valeur de pH de 6,66 (pH de l'eau du site de stockage à 50 °C) et un potentiel d'oxydoréduction compris entre -150 mV et -220 mV [MAY12]. D'après le diagramme de Pourbaix indiquant la spéciation dominante de l'iode (***Figure 2***), l'ion iodate ne serait pas stable dans l'eau du COx.

Néanmoins, des études démontrent une stabilité « cinétique » de l'iode sous forme iodates en solution aqueuse pour une valeur de pH supérieure à 5,3 [FUK96] même pour des valeurs de potentiel où théoriquement l'ion iodure serait la forme stable. Ainsi, la réduction de l'ion iodate en iodure est plus complexe qu'il n'y paraît car la composition chimique de l'eau joue aussi un rôle sur la stabilité relative des différentes formes de l'iode.

L'eau du COx présente une concentration importante en alcalino-terreux (Mg, Ca et Sr) et en alcalins (K et Na) (***Tableau 5***). Certaines phases secondaires pouvant piéger des ions iodates, telles que $Ca(IO_3)_2$ ou $Sr(IO_3)_2$, seraient donc susceptibles de précipiter à des concentrations en iodate « faibles ». Cette possible précipitation de phases secondaires de type $Ca(IO_3)_2$ ou $Sr(IO_3)_2$ pourrait stabiliser l'iode sous la forme iodate et surtout diminuer la contribution de l'iode à la dose à l'exutoire.

***Tableau 5** : composition élémentaire de l'eau du COx à 50 °C [FLE13] et solubilité de différentes espèces chimiques pouvant incorporer l'iodate [LID04]*

Elément chimique	SO_4^{2-}	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	K^+	Sr^{2+}	Si	HCO_3^-	Ba^{2+}
Concentration ($mg.L^{-1}$)	1345	966	397	99,6	1453	39,1	17,5	9,83	232	<1
Espèce chimique pouvant incorporer l'iodate	-	$NaIO_3$	$Ca(IO_3)_2$	$Mg(IO_3)_2$ .4H2O	-	KIO_3	$Sr(IO_3)_2$			$Ba(IO_3)_2$
Solubilité à 25 °C ($g/100\ g_{eau}$)	-	9,47	0,306	11,1	-	9,22	0,165			0,037

- Saturation de l'eau interstitielle en cations divalents : réflexion sur le colis afin de diminuer l'impact du relâchement de l'iode de la matrice de conditionnement spécifique primaire.

La saturation en alcalino-terreux de l'eau du COx favoriserait la précipitation de phases secondaires de type $M(IO_3)_2$. Elle pourrait être obtenue par la présence dans le colis de phases additionnelles permettant cette saturation au contact du lixiviant.

- Entreposage des colis dans un environnement cimentaire de type ciment Portland (e.g., présence d'un surconteneur)

La présence de ciment Portland, protégeant le colis primaire, permettrait tout à la fois de piéger une partie des ions iodate libérés par la matrice (cf. ***chapitre I, partie II/2/a***), et de saturer la solution en ions Ca^{2+} par lixiviation de celui-ci. Contrairement au cas du

conditionnement des radionucléides dans un verre borosilicaté, où l'enrichissement de l'eau du site de stockage en ions Ca^{2+} provoquerait la formation de zéolithes responsables de reprises d'altération [DEP12], l'enrichissement de l'eau du COx en ions Ca^{2+} ne devrait pas avoir d'effet néfaste sur la durabilité chimique de la matrice de conditionnement envisagée (phosphate de calcium de structure apatitique).

En conclusion, le conditionnement de l'iode sous forme iodate permettrait de réduire son impact radiologique grâce à sa plus faible mobilité dans l'environnement et grâce à une immobilisation secondaire de celui-ci dans des phases précipitées.

4. Vers une évolution de la composition des iodo-apatites

Parmi l'ensemble des matériaux étudiés en tant que matrice de conditionnement spécifique de l'iode, **l'iodoapatite vanadoplombeuse** est le matériau qui présente la **meilleure résistance à l'altération** et permet l'incorporation d'une quantité pondérale d'iode. Néanmoins, la **complexité de son procédé de fabrication et l'utilisation de réactifs toxique**s sont ses deux principales limites.

Dans de ce travail, **une évolution de la formule chimique de ce matériau vers des compositions phosphocalciques est proposée** pour s'affranchir de ces inconvénients, tout en garantissant un maintien des avantages offerts par la structure apatitique. Pour ce faire, **la forme iodate sera privilégiée** en raison d'une moindre mobilité dans le milieu argileux et sa capacité à engendrer une possible précipitation de phases secondaires.

Ainsi, cette étude s'est orientée sur **l'incorporation d'iode sous forme iodate dans la structure d'une apatite phosphocalcique**.

III. CARACTERISTIQUES DES APATITES PHOSPHOCALCIQUES

1. Généralités sur les apatites et domaines d'application

Les apatites sont une famille de composés inorganiques de formule $Me_{10}(XO_4)_6Z_2$, où le terme Me désigne un cation bivalent (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}, …), XO_4 un tétraèdre trivalent (PO_4^{3-}, VO_4^{3-}, …) et Z un anion monovalent (F^-, OH^-, Cl^-, …). Les apatites phosphocalciques sont

naturellement présentes dans la croûte terrestre et sont le constituant principal des os et de l'émail dentaire chez les mammifères. Elles constituent la principale source naturelle de phosphate, et sont largement étudiées dans le domaine de l'archéologie et de la climato-paléontologie [REY99]. La forme d'apatite la plus abondante sur terre est la fluoroapatite phosphocalcique ($Ca_{10}(PO_4)_6F_2$). Il existe aussi d'autres compositions d'apatites phosphocalciques dans la nature comme la chloroapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$) ou l'hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Dans ce mémoire, l'hydroxyapatite constituera la formule chimique de référence.

2. Préparation d'une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique

Une revue critique des principales méthodes de fabrication et de mise en forme (essentiellement par traitement thermique) d'une hydroxyapatite est proposée ci-dessous.

a. Méthode d'élaboration

i. Synthèse par co-précipitation

Cette méthode d'élaboration repose sur l'addition d'une solution aqueuse « anionique » (PO_4^{3-}) dans une solution aqueuse « cationique » (Ca^{2+}), conduisant à l'obtention d'un matériau monophasé de structure apatitique (***Équation 7***).

$$10\,Ca(NO_3)_{2(s)} + 6\,(NH_4)_2HPO_{4(s)} + 8\,OH^-_{aq} \xrightarrow[25°C < T < 90°C]{7 < pH < 10} Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2(s)} + 20\,NO^-_{3(aq)} + 12\,(NH_4)^+_{(aq)} + 6\,H_2O_{(l)} \qquad \textit{Équation 7}$$

La mise en œuvre de cette méthode est très simple à l'échelle du laboratoire et ne demande qu'un nombre limité d'étapes (***Figure 6***). Les élaborations sont effectuées à une température inférieure à 100 °C (***Figure 6***) [DRO09-LAU11-RAY02a], ce qui exclut la volatilisation de l'iode. La durée de l'élaboration est relativement courte, inférieure à 24h [GRO10].

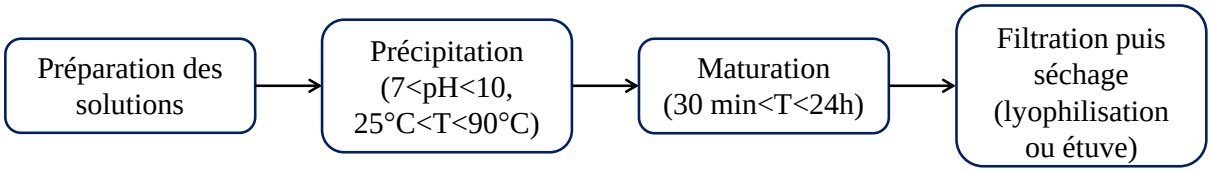


***Figure 6** : schéma des principales étapes de la synthèse par co-précipitation*

Les propriétés physico-chimiques du matériau néoformé sont très dépendantes des paramètres expérimentaux de synthèse (valeur de pH, température, temps de maturation, …). Par conséquent, le contrôle de l'ensemble de ces paramètres est essentiel pour garantir l'unicité des propriétés physico-chimiques du matériau. Ce point peut constituer une limite au développement de cette méthode de préparation à l'échelle industrielle.

Pour finir, le produit formé se présente sous forme d'une poudre monophasée de surface spécifique élevée. La poudre devra donc être mise en forme afin d'obtenir un monolithe dans le cadre d'une application au conditionnement de déchets radioactifs. Par rapport à d'autres méthodes d'élaboration, cette exigence constitue une autre limite au développement de ce procédé.

ii. Synthèse par voie hydrothermale

Cette méthode d'élaboration est notamment utilisée pour contrôler la taille et la morphologie des cristaux d'apatite [MAN08-YAN12-JOK11]. Le principe de la réaction est identique à celui de la synthèse par précipitation, au détail près que l'étape de maturation de la solution peut être effectuée dans un autoclave à une température supérieure à 100 °C (jusqu'à 200 °C [JIN01-EAR06]) sous pression autogène. Le mélange des solutions est généralement effectué à température ambiante sous agitation, quelques minutes avant d'introduire l'autoclave dans une étuve [JIN01-EAR06-MAN08-YAN12]. Signalons que l'utilisation d'une enceinte sous pression pourrait être complexe à mettre en place en milieu nucléarisé. L'une des limites de cette méthode réside aussi dans l'absence de maîtrise de certains paramètres expérimentaux tout au long de l'élaboration, comme par exemple la valeur de pH [MAN08-JOK11]. Pour finir, comme pour la synthèse par co-précipitation, cette méthode d'élaboration conduit à l'obtention d'une poudre, nécessitant donc une mise en forme ultérieure du matériau.

iii. Elaboration par voie cimentaire

Cette méthode d'élaboration a été développée historiquement à une échelle industrielle pour le domaine médical [FER99b-DOR09]. Dans le domaine nucléaire, les ciments apatitiques ont été envisagés comme matrice de blocage incluant des sorbants dont le rôle est de retarder

la migration des radionucléides tels que l'iode et le césium [CAR01]. Dans ce cas, le matériel nécessaire pour leur fabrication est semblable à celui des ciments « classiques » déjà utilisés dans le domaine du traitement des déchets nucléaires (e.g., ciment Portland), ce qui constitue son principal atout.

La formation d'un ciment apatitique repose sur la dissolution de réactifs phosphocalciques suivie d'une re-précipitation d'une phase cristalline de structure apatitique, conduisant à l'obtention d'un monolithe. Afin d'obtenir une apatite stœchiométrique, il convient d'associer un réactif présentant un rapport molaire Ca/P supérieur à celui d'une apatite (Ca/P>1,67) avec un réactif présentant un rapport molaire Ca/P inférieur à 1,67.

Du fait du nombre important de réactifs utilisables, de nombreux systèmes cimentaires ont été étudiés. Par souci de clarté, seuls les principaux systèmes cimentaires conduisant à la formation d'une phase d'hydroxyapatite stœchiométrique sont présentés dans le ***Tableau 6.***

Les systèmes cimentaires peuvent être classés en deux catégories, les systèmes cimentaires à prise rapide (temps de prise < 60 min) et à prise lente. Le temps de prise dépend des réactifs utilisés (***Tableau 6***), mais aussi des conditions d'élaboration et de l'ajout éventuel d'un adjuvant (cf. ***Annexe 1***).

L'existence de différents systèmes cimentaires avec des temps de prise très différents est un atout pour cette méthode d'élaboration. En effet, il est possible de choisir le système cimentaire en fonction des besoins et des contraintes liés au secteur d'activité. Dans le domaine du médical, les systèmes cimentaires à prise rapide (temps de prise < 15 min) [KHA98a] ont été plus particulièrement développés. En effet, ils permettent de réduire le temps d'intervention lors d'opérations chirurgicales. Dans le domaine du conditionnement des déchets radioactifs, un système cimentaire à prise plus lente (t > 1 h) serait à favoriser pour pouvoir couler la pâte cimentaire dans un conteneur. En effet, ces systèmes présentent une période d'inertie thermique (avant le début de la prise cimentaire) pendant laquelle la pâte reste maniable.

***Tableau 6** : systèmes cimentaires avec la valeur du temps de prise*

Système cimentaire	Equation Bilan	Temps de prise (T=37 °C), eau pure	Rapport Liquide/Solide ($mL.g^{-1}$)
TTCP+MCPM [FUL92a]	$7\ Ca_4(PO_4)_2O_{(s)} + 2\ Ca(H_2PO_4)_2.H_2O_{(s)} \rightarrow 3\ Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)} + 3\ H_2O_{(l)}$	15 min	1
TTCP+DCPD [KOM00]	$2\ Ca_4(PO_4)_2O_{(s)} + 2\ CaHPO_4.H_2O_{(s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)} + 2\ H_2O_{(l)}$	> 60 min	0,5
TTCP+DCPA [LIU97]	$2\ Ca_4(PO_4)_2O_{(s)} + 2\ CaHPO_{4\ (s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)}$	150 min	0,25
TTCP+αTCP [FUJ99b]	$Ca_4(PO_4)_2O_{(s)} + 2\ Ca_3(PO_4)_{2\ (s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)}$	2 j	0,45
TTCP + OCP [DEM00]	$3\ Ca_4(PO_4)_2O_{(s)} + Ca_8H_2(PO_4)_{6\ (s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 2\ Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)}$	40 min	0,30
$Ca(OH)_2$ + DCPD * [TAK98]	$4\ Ca(OH)_{2\ (s)} + 6\ CaHPO_4.2\ H_2O_{(s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)} + 18\ H_2O_{(l)}$	21 min	0,33
$Ca(OH)_2$ + DCPA * [TAK98]	$4\ Ca(OH)_{2\ (s)} + 6\ CaHPO_{4\ (s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)} + 6\ H_2O_{(l)}$	12 min	0,4
$Ca(OH)_2$ + α TCP * [TAK98]	$Ca(OH)_{2\ (s)} + 3\ Ca_3(PO_4)_{2\ (s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)}$	> 24 h	0,33
CaO + MCPM [BOU99]	$7\ CaO_{(s)} + 3\ Ca(H_2PO_4)_2.H_2O_{(s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)} + 8\ H_2O_{(l)}$	11 min	0,53
βTCP + DCPA + $CaCO_3$ [BAS10]	$2\ Ca_3(PO_4)_{2\ (s)} + 2\ CaHPO_{4\ (s)} + 2\ CaCO_{3\ (s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)} + 2\ CO_{2\ (g)}$	Entre 34 min et 62 min	Entre 0,30 et 0,45

* Présence de NaOH dans l'eau de gâchage (concentration de 1 $mol.L^{-1}$).

Néanmoins, la principale limite de cette méthode d'élaboration est la difficulté d'obtenir un monolithe constitué d'une seule phase de structure apatite. En effet, la faible quantité d'eau utilisée pourrait favoriser la précipitation de phases secondaires et/ou limiter la dissolution des réactifs.

De plus, le matériau obtenu se présente sous forme d'un monolithe poreux. Par conséquent, il sera probablement nécessaire de mettre en forme le matériau afin d'éliminer l'accessibilité à cette porosité pour une application au conditionnement spécifique de l'iode. Cette porosité est

causée par l'eau utilisée lors de l'élaboration qui est très supérieure à la quantité d'eau consommée lors de la réaction [CHO91].

En conclusion, les élaborations par voie cimentaire se démarquent des autres méthodes par le procédé de fabrication. La multitude de systèmes cimentaires possédant des temps de prise différents permet de choisir le système le plus adapté aux contraintes liées à une fabrication à une échelle industrielle. La difficulté d'obtenir une phase pure après la prise cimentaire et l'obtention d'un monolithe poreux constituent, en revanche, les principales limites de cette méthode d'élaboration.

iv. Elaboration par voie sèche

Cette technique d'élaboration repose sur la calcination d'un mélange stœchiométrique de carbonate de calcium ($CaCO_3$) ou de chaux ($Ca(OH)_2$) [OTS94-RHE02] avec du DCPA/DCPD ($CaHPO_4$, x H_2O avec x=0 ou 2) [OTS94] ou avec un pyrophosphate ($Ca_2P_2O_7$) [REH02]. La réaction est effectuée à une température comprise entre 1000 °C et 1300 °C sous vapeur d'eau [REH02]. Elle peut être illustrée par l'***Équation 8***.

$$4\ CaCO_{3\,(s)} + 3\ Ca_2P_2O_{7\,(s)} + H_2O_{(g)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\,(s)} + 4CO_{2\,(g)} \qquad \textbf{\textit{Équation 8}}$$

L'obtention d'une phase pure d'hydroxyapatite requiert un traitement thermique de longue durée (4 heures minimum [REHE02]). Ces conditions de synthèse pourraient favoriser la volatilisation de l'iode.

v. Réaction pseudomorphique

Cette méthode d'élaboration est principalement utilisée à une échelle industrielle dans le domaine médical pour fabriquer des substituts osseux [DEM11]. Le pseudomorphisme est un phénomène de transformation d'un minéral en un autre tout en conservant la forme du matériau initial. Dans le cas qui nous intéresse, cette transformation est obtenue par échanges ioniques entre le solide initial (verre bioactif) avec une solution simulant le plasma sanguin humain. Cette transformation est effectuée à une température de 37 °C à une valeur de pH de 7,4 [LEF07], conditions qui excluent la volatilisation de l'iode. Cette méthode présente comme principal avantage d'obtenir un monolithe dont la forme finale est identique à la forme du solide initial. Cet avantage permet d'éviter une étape de mise en forme du matériau. Cette méthode d'élaboration serait relativement simple à mettre en place à l'échelle du laboratoire. De plus,

elle ne nécessite qu'un nombre limité d'étapes, facilitant ainsi sa mise en place à une échelle industrielle.

La transformation pseudomorphique du bioverre en apatite obéit à un mécanisme complexe qui se décompose en plusieurs étapes [HEN91]. Ainsi, afin de convertir une proportion importante du bioverre, un temps de maturation supérieur à 3 jours est nécessaire [MAR09-BEL11] (même si la formation d'hydroxyapatite débute au bout de 4 à 6 heures de maturation [MAR09-BEL11]). Cette technique d'élaboration demande donc autant de temps que l'élaboration de certains ciments apatitiques à prise lente.

vi. Elaboration par voie sol-gel

Cette technique d'élaboration a été développée jusqu'à une échelle industrielle dans le domaine médical car elle propose une alternative à la réaction pseudomorphique. Contrairement à la réaction pseudomorphique, cette technique d'élaboration aboutit à la formation d'une phase pure d'hydroxyapatite. Elle repose sur la formation d'un sol qui ensuite se transforme en gel, qui, après calcination, conduit à une phase pure d'hydroxyapatite.

Le protocole expérimental le plus largement repondu dans la littérature (***Figure 7, b***), utilise du triethyl-phosphate ($(C_2H_5O)_3PO_4$), noté TEP, et du nitrate de calcium tétrahydraté ($Ca(NO_3)_2$, 4 H_2O) comme réactifs [LIU01-LIU02-ESH07-QIA08]. Ce protocole présente comme principal avantage de pouvoir obtenir une phase de structure apatitique à une température de calcination de l'ordre de 300 °C [LIU01-LIU02-ESH07], limitant ainsi le risque de volatilisation de l'iode dans l'hypothèse d'une application au conditionnement de ce dernier.

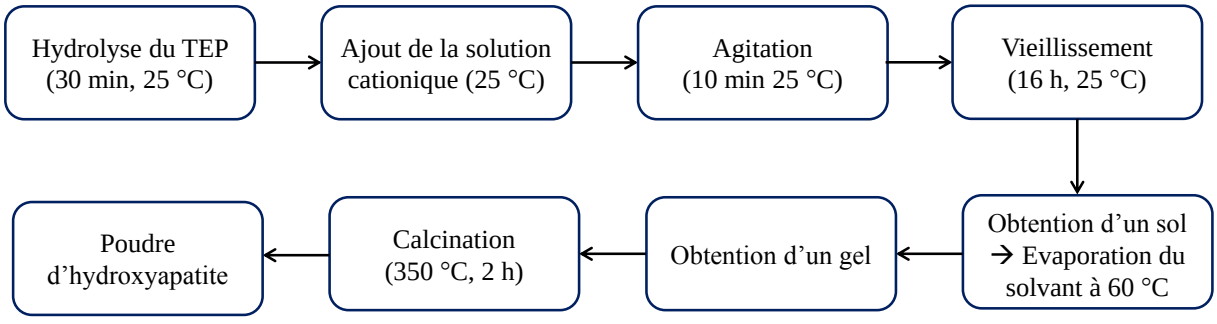


***Figure 7** : schéma des principales étapes de la synthèse par voie sol-gel [LIU01]*

Les mécanismes conduisant au gel sont complexes et l'obtention d'une phase pure d'hydroxyapatite est difficile à maîtriser. La durée de l'élaboration se rapproche davantage de celle de certains ciments apatitiques à prise lente ou d'une synthèse par transformation pseudomorphique.

vii. Bilan sur les différentes méthodes d'élaboration envisageables

Les principaux avantages et limites potentielles de chacune des méthodes sont résumés dans le ***Tableau 7***.

Tableau 7 *: principaux avantages et limites potentiels des méthodes d'élaboration des hydroxyapatites phosphocalciques*

Méthode d'élaboration	**Matériau monophasé**	**Elaboration sans risque de volatilisation d'iode**	**Morphologie du matériau néoformé**	**Exemples d'application à une échelle industrielle**
Co-précipitation	+	+	Poudre (-)	+
Voie hydrothermale	+	+	Poudre (-)	-
Voie cimentaire	- (possible précipitation de phases secondaires et dissolution partielle des réactifs)	+	Monolithe poreux (=)	++
Voie sèche	+	- - (volatilisation d'iode)	Monolithe dense (+)	+
Réaction pseudo-morphique	- (dissolution partielle du bioverre)	+	Poudre (-)	++
Voie sol-gel	+	=	Poudre (-)	+

La synthèse par **précipitation** a été choisie **comme première méthode d'élaboration de l'apatite aux iodates**. En effet, cette technique offre la possibilité d'étudier aisément et rapidement l'influence des conditions opératoires et permet d'obtenir une phase pure de structure apatitique. En parallèle, l'étude et le développement de la fabrication **d'une apatite aux iodates par voie cimentaire** a été entreprise avec comme objectif d'essayer de combiner la synthèse et la mise en forme du matériau.

b. Mise en forme du matériau par traitement thermique

L'obtention d'un monolithe dense à partir de poudre d'hydroxyapatite par traitement thermique est couramment pratiquée dans le domaine médical. Il existe deux principales méthodes de densification par traitement thermique : le frittage naturel et le frittage sous charge. Dans le cadre de ce travail, le mode de frittage permettant de maximiser le taux de

densification à une température de palier la plus faible possible sera choisie à cause de la possible volatilisation de l'iode.

i. Frittage naturel

Le frittage naturel a été historiquement la première méthode de mise en forme développée dans l'industrie. Cette méthode est actuellement la plus employée dans le domaine des céramiques [OLM09]. Le frittage naturel consiste à densifier à haute température un cru obtenu par pressage à température ambiante d'une poudre. La poudre doit être pressée sous une charge suffisamment importante pour donner au cru une résistance mécanique suffisante pour qu'il puisse être manipulable. Les taux de densification en fonction des conditions de frittage sont résumés dans le ***Tableau 8*.**

Le cru est densifié à une température comprise entre 1100 °C et 1300 °C pour obtenir un monolithe d'hydroxyapatite ayant un taux de densification supérieur à 98 % (***Tableau 8***). Pour une température comprise entre 1100 °C et 1250 °C, une déshydroxylation partielle de l'hydroxyapatite peut être observée [LAA10]. Afin d'éviter ce phénomène, la durée des traitements thermiques et/ou la température de palier est limitée.

***Tableau 8** : taux de densification des pastilles d'hydroxyapatite en fonction des paramètres de frittage naturel*

Auteurs	Atmosphère de frittage	Rampe (°C.min^{-1})	Température de palier (°C)	Temps de palier	Pression de compaction à froid (MPa)	Taux de compaction à froid (%)	Taux de densification (%)
[ROY93]	Air	1,7	1150	5 h	400	55	98,0
[HE08]	Air	-*	1250	2 h	100	46,5	98.4
[MAZ09]	Air	6	1000	1 min	200	51	98,0
[LAA10]	Air	5	1200	3 h	60	55	98,7
[RAY02b]	-*	5	1250	30 min	120	42	97,0

* : données non précisées dans l'article

ii. Frittage sous charge

Afin d'augmenter le taux de densification du monolithe tout en diminuant la température du palier et/ou le temps de palier, plusieurs méthodes de frittage sous charge (HIP : Hot Isostatic Pressing et HUP : Hot Uniaxial Pressing) ont été développées. Le frittage sous charge consiste à appliquer une pression sur l'échantillon au cours du traitement thermique.

L'application d'une pression permet de diminuer légèrement la température de frittage (1000 °C<T<1200 °C) et/ou le temps de palier (30 min<t<4 h) ***(Tableau 9***), tout en obtenant des monolithes avec des taux de densification plus élevés que dans le cas d'un frittage naturel.

Tableau 9 *: taux de densification des pastilles en fonction des paramètres de frittage HIP*

Auteurs	**Atmosphère de frittage**	**Rampe ($°C.min^{-1}$)**	**Température de palier (°C)**	**Temps de palier**	**Pression (MPa)**	**Taux de densification (%)**
[HAL94]	Argon	15	1100 1200	30 min	20	98,8 99,5
[RAY02b]	Argon	20	1200	30 min	20	98,9
[HIR87]	Argon	-*	1050	4 h	196	99,8
[WAK90]	Argon	-*	1000	2 h	203	99,9
[TAK96]	Argon	-*	1100	1 h	200	99,6

* : données non précisées

iii. Spark Plasma Sintering (SPS)

Un traitement thermique sous charge par frittage SPS peut être appliqué pour réduire davantage la température du palier et le temps de ce dernier. L'idée d'utiliser un courant électrique pour densifier un matériau conducteur date des années 1930 [TAY33-EST06-NAI11] et a été développée au Japon par des industrielles depuis les années 1960 [INO66-EST06-NAI11]. Le principe de cette méthode de mise en forme repose sur l'apport d'un courant pulsé de fort ampérage qui est dévié préférentiellement dans le matériau ou la matrice qui le contient.

La nature pulsée du courant permet des vitesses de chauffe très élevées, de l'ordre de la centaine de degrés par minute (***Tableau 10***). Le temps de palier est lui aussi réduit à quelques minutes pour un frittage à une température comprise entre 800 °C et 1050 °C ***(Tableau 10***).

***Tableau 10** : taux de densification des pastilles en fonction des paramètres de frittage SPS*

Auteurs	Atmosphère de frittage	Rampe (°C.min^{-1})	Température de palier (°C)	Temps de palier	Pression (MPa)	Taux de densification (%)
[NAK03]	Argon	100	800	5 min	30	99,2 98,5
[GUO05]	Vide	100	825 950	3 min 1 min	50	98,6 98,4
[CHA11]	-*	200	1050	3 min	100	100
[GRO10]	Argon	25	200	13 min	100	90,6

* : données non précisées

iv. Choix de la méthode de frittage

Les températures pour lesquelles des pastilles d'hydroxyapatite ont été densifiées à un taux de densification supérieur à 90% en fonction de la méthode de frittage sont présentées sur la ***Figure 8***.

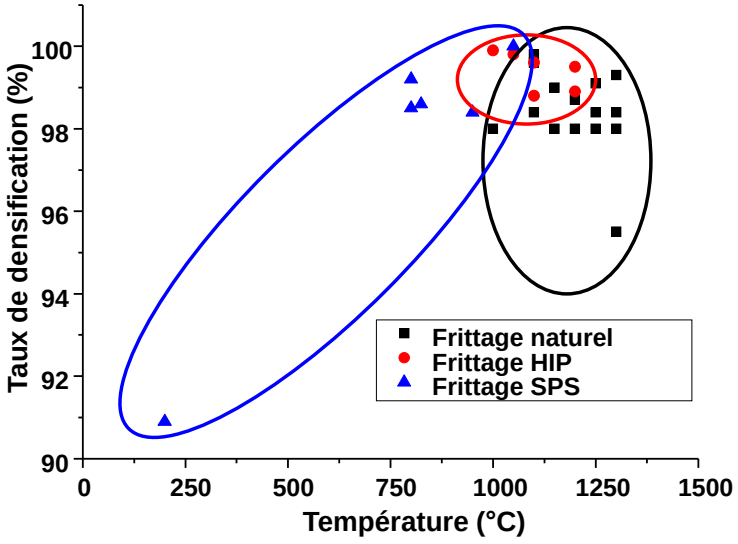


***Figure 8** : taux de densification en fonction du mode de frittage et de la température de palier (données présentées dans les **Tableaux 8, 9** et **10**)*

Seul les monolithes obtenus par frittage SPS peuvent atteindre un taux de densification supérieure à 98 % pour des températures de palier inférieures à 1000 °C (***Figure 8***). Le frittage SPS permet également de limiter le temps de traitement thermique grâce à des rampes rapides et des temps de palier courts. De plus, un monolithe dense (taux de densification de 90,9 %) pourrait être obtenu à des températures de frittage très basses (200 °C) [GRO10] ce qui

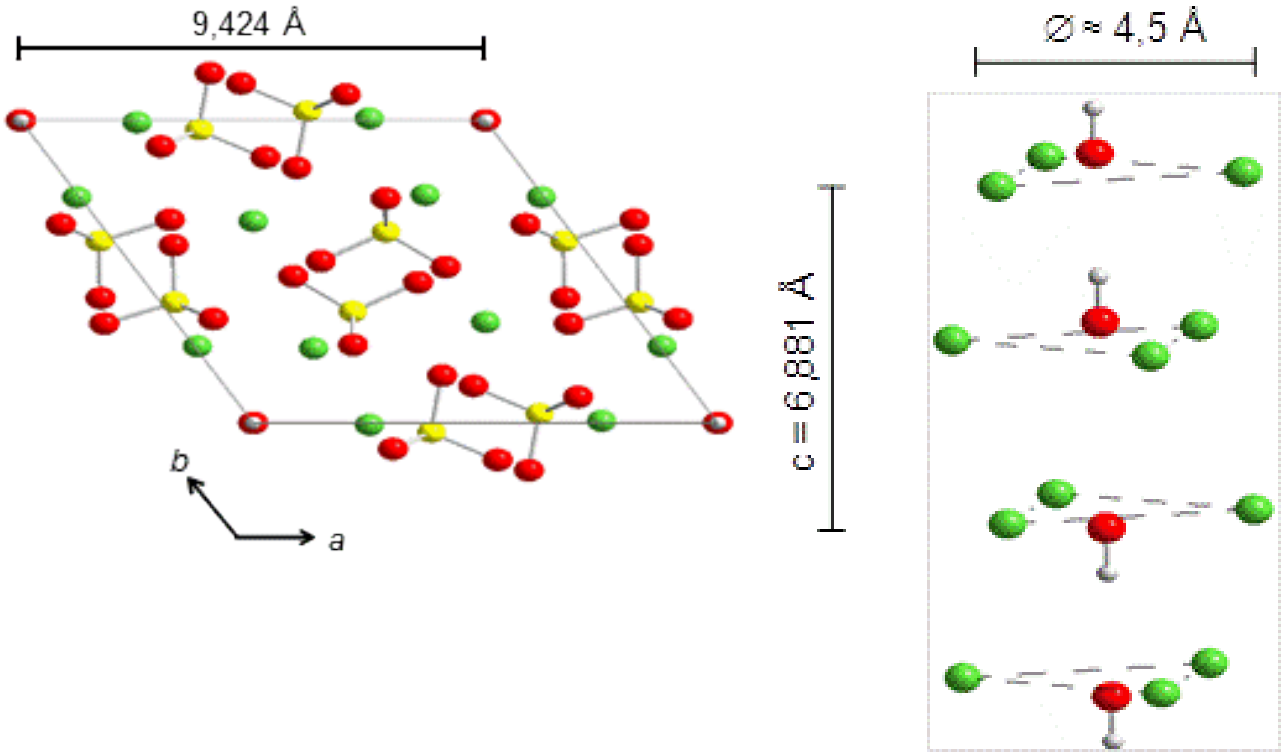
permettrait de se prémunir contre d'éventuels risques de volatilisation de l'iode. Cette densification à très basse température est possible grâce à certaines propriétés physico-chimiques des poudres d'apatite utilisées, en lien avec leurs conditions d'élaboration.

En conclusion, le frittage SPS semble la méthode la plus adaptée pour densifier une poudre d'apatite aux iodates tout en évitant la volatilisation de l'iode.

3. Structure et propriétés des hydroxyapatites

a. Structure d'une apatite phosphocalcique

Les apatites phosphocalciques cristallisent généralement dans le système hexagonal avec un groupe d'espace $P6_3/m$ [KOC10] (***Figure 9***), et plus rarement dans le système monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/b$ [ELL71-SUE02].



(a) (b)

Figure 9 *: (a) : structure d'une hydroxyapatite hexagonale perpendiculairement à l'axe c et (b) : répartition des atomes au niveau des tunnels de type II suivant l'axe c (les OH ont des orientations désordonnées le long des colonnes de la structure hexagonale). Dans cette figure, les atomes de O, H, Ca, P sont en rouge, gris clair, vert et jaune, respectivement.*

Une apatite phosphocalcique est dite stœchiométrique si le rapport entre le nombre de calcium et le nombre de phosphates (tétraèdres trivalents), noté rapport Ca/P (Me/XO_4), est égal à 1,67. Pour une hydroxyapatite stœchiométrique de groupe d'espace $P6_3/m$, les paramètres de maille sont a = b = 9,424 Å, c = 6,882 Å [MAR04]. Les tétraèdres trivalents constituent le « squelette » de la maille de l'apatite (***Figure 9***, ***a***). Leur organisation crée deux types de canaux (de type I et II) au sein de la maille. Deux canaux de type I, mesurant ~2,5 Å de diamètre, sont présents dans chaque maille [BEE46-HEN69]. Chacun de ces canaux accueille deux ions Ca^{2+}. Les canaux de type II, mesurant entre 3,0 Å et 4,5 Å, se situent le long de l'axe c (***Figure 9, b***). Ces canaux accueillent 6 ions Ca^{2+} qui s'organisent en deux triangles équilatéraux situés aux cotes c = ¼ et ¾ [BEE46] (***Figure 9, b***). Les deux triangles ainsi formés sont décalés de 60° les uns par rapport aux autres suivant un axe de symétrie six hélicoïdal [KAY64 ; YOU67]. Les canaux de type II sont constitués de « cavités » de longueur c/2 présentant un point d'étranglement au niveau des triangles équilatéraux de calcium [SUD72].

Les ions hydroxyles s'orientent perpendiculairement à ces triangles équilatéraux [KAY64], avec, dans le cas de la structure hexagonale, les atomes d'hydrogène pointant dans des directions opposées au sein d'une même colonne. Les anions ayant un rayon ionique important (exemple : Cl^-) se retrouvent décalés par rapport à cette position [YOU67-SUD72-MAC72-HUG89-MAT01].

b. <u>Substitutions ioniques au sein des apatites</u>

Le réseau cristallin des hydroxyapatites autorise un grand nombre de substitutions ioniques (***Tableau 11***).

Tableau 11 *: exemples d'éléments pouvant s'insérer dans la structure d'une apatite*

Me				**XO_4**			**Y**		
0	+I	+II	+III	-II	-III	-IV	0	-I	-II
Lacune	Na^+	Ca^{2+}	Sb^{3+}	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	SiO_4^{4-}	Lacune	OH^-	O^{2-}
	K^+	Mg^{2+}	La^{3+}	CO_3^{2-}	AsO_4^{3-}	GeO_4^{4-}		F^-	CO_3^{2-}
		Cd^{2+}	Ac^{3+}		VO_4^{3-}			Cl^-	
		Sr^{2+}						Br^-	
		Ba^{2+}							
		Pb^{2+}							

Cette flexibilité du réseau explique le nombre important de minéraux de même structure cristalline, mais possédant des compositions chimiques différentes [KOC10]. Elle est un atout très important dans l'optique d'incorporer des iodates dans cette maille cristalline. Cependant, certaines règles limitent les possibilités de substitutions. Le nombre de groupements XO_4 formant le squelette de l'apatite doit être égal à 6 [LAC83]. Des substitutions sont possibles tant que le rapport Me/XO_4 reste compris entre 1,5 et 2. Pour finir, la neutralité électrique du matériau doit être respectée.

Ces substitutions peuvent être classées en trois catégories :

- Les substitutions par des ions de même charge et de taille différente.

Dans le cas des substitutions simples de groupements de même charge, la différence de rayon ionique implique une distorsion de la maille cristalline. Par exemple, la substitution d'un ion Ca^{2+} par un cation de rayon ionique plus gros (e.g., Sr^{2+}) entraîne une dilatation de la maille cristalline [BIG07]. Une substitution d'un anion OH^- par un groupement ayant un rayon ionique plus important comme l'ion Cl^- entraîne l'augmentation du paramètre a (a = 9,598 Å) et la diminution du paramètre c (c = 6,776 Å) [HUG89].

- Les substitutions non couplées par des ions de taille et de charge différente.

Dans le cas des substitutions non couplées par des ions de charge différente, les taux de substitution sont limités par l'électroneutralité, les différences de rayons ioniques et le rapport Me/XO_4. Par exemple, lors de la substitution de groupements PO_4^{3-} par des groupements de charge inférieure comme HPO_4^{2-}, la compensation de charge s'effectue par la création de lacunes sur les sites cristallographique occupés par les cations et par les anions monovalents [WIL05]. Dans ce cas, la formule de l'apatite peut s'écrire $\mathbf{Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}}$ avec $0<x<1$ [RAY02b]. De plus, certains ions tels que les ions CO_3^{2-} peuvent à la fois se substituer aux ions PO_4^{3-} et aux ions OH^- [FLE04]. Dans ce cas, la formule chimique du matériau peut s'écrire $\mathbf{Ca_{10}(PO_4)_{6-y}(CO_3)_{3/2y+x}(OH)_{2-2x}}$ [FLE04].

- Les substitutions couplées par des ions de taille et de charge différente.

Contrairement au cas précédent, les substitutions couplées par des ions de taille et de charge différente permettent d'assurer une compensation de charge et donc de limiter le nombre de lacunes dans la maille. Dans ce cas, la substitution d'ions Ca^{2+} par des ions Na^+ couplée à la substitution d'ions PO_4^{3-} par des ions CO_3^{2-} n'induit pas la création de lacunes sur les sites

occupés par les anions monovalents [MAS08]. La formule chimique idéale de ce matériau peut alors s'écrire selon Mason $\mathbf{Ca_{10-y}Na_y(PO_4)_{6-y}(CO_3)_y(OH)_2}$. Cependant, comme les ions CO_3^{2-} s'incorporent sur les sites cristallographiques occupés par les ions PO_4^{3-} (carbonate de type B) et OH^- (carbonate de type A), la formule réelle du matériau est $\mathbf{Ca_{10-y}Na_y(PO_4)_{6-y}(CO_3)_y(OH)_{2-2x}(CO_3)_x}$ [FLE07].

Les substitutions couplées permettent aussi à certains éléments de s'incorporer dans la structure d'une hydroxyapatite alors qu'ils ne le pourraient pas dans le cas d'une substitution simple. Certains minéraux comme la britholite peuvent ainsi incorporer des terres rares sur les sites cationiques grâce à la substitution d'ions PO_4^{3-} par des ions SiO_4^{4-} [FEL72]. La composition du matériau s'écrit alors $\mathbf{Ca_{10-x}La_x(PO_4)_{6-x}(SiO_4)_x(OH)_2}$.

En conclusion, les hydroxyapatites sont des matériaux qui acceptent un grand nombre de substitutions. Si l'iode s'incorpore dans la structure d'une hydroxyapatite, cette substitution pourrait modifier la structure du matériau à l'échelle atomique, voire même ne s'incorporer que grâce à des substitutions couplées. Or, ces substitutions peuvent modifier les propriétés physico-chimiques du matériau.

Sans émettre d'hypothèses sur le mode de substitution des ions iodates (ni même sans démontrer s'il est possible d'en incorporer dans la structure d'une apatite phosphocalcique), il est important de préciser à ce stade certaines propriétés de l'hydroxyapatite stœchiométrique.

4. Propriétés du matériau

a. Stabilité en solution aqueuse

Les apatites naturelles, en particulier la fluoroapatite et l'hydroxyapatite, sont connues pour leur faible solubilité, avec des valeurs de pKs à 25 °C de 119,4 et 98,4 respectivement pour la fluoroapatite et l'hydroxyapatite [VIE84]. Néanmoins, les valeurs de pKs à 25 °C des hydroxyapatites stœchiométriques synthétiques varient fortement d'un auteur à l'autre, à savoir entre 87,0 [VIE84] et 117 [FER99a]. A ceci s'ajoute le fait que la solubilité d'une hydroxyapatite est très dépendante des conditions expérimentales du test de détermination de la constante de solubilité, en particulier de la valeur de pH [VAL98], de la température [ZHU09], de la composition chimique du lixiviant (eau ultrapure ou avec présence d'ions) [DOR02-VAL98] et du ratio entre la quantité de solide et la quantité de solution [DOR02-FUL02]. De plus, elle est aussi très dépendante des propriétés physico-chimiques du matériau, et en particulier de sa stœchiométrie [ZHU09-DOR02], de la taille des particules et de leur

distribution granulométrique [ZHU09-FUL02]. Par conséquent, il est difficile de comparer entre eux les résultats de chaque étude.

Des modélisations de l'évolution de la dissolution d'une hydroxyapatite en fonction de la température et de la valeur de pH ont été réalisées au CEA Marcoule (***Figure 10***) à partir du logiciel CHESS [LAR03]. Ces modélisations ont été réalisées à partir des constantes déterminées par Vieillard et Tardy [VIE84].

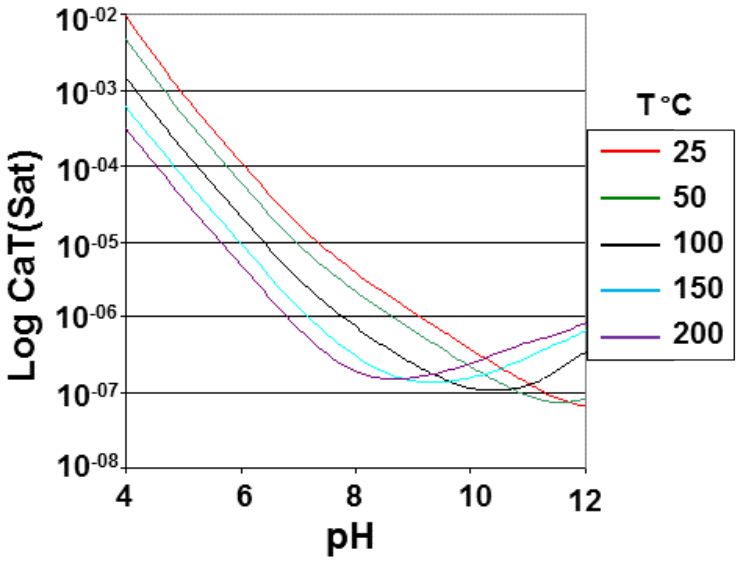
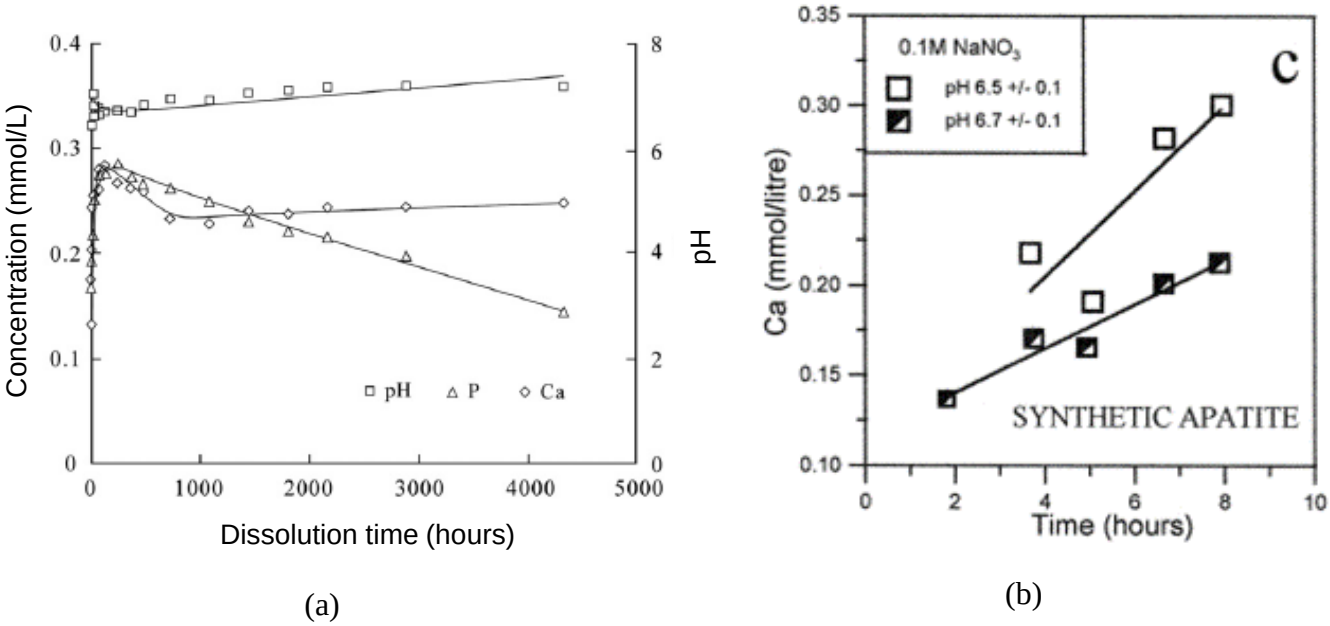


Figure 10 *: évolution de la concentration en calcium à l'équilibre en fonction de la valeur de pH et de la température [LAR03]*

Quelle que soit la température, une valeur minimale de concentration en ions Ca^{2+} à l'équilibre est atteinte pour une valeur de pH comprise 8 et 12 (***Figure 10***). Plus la température est importante, plus la valeur de pH permettant de minimiser la concentration en Ca^{2+} à l'équilibre est faible (***Figure 10***). Pour une valeur de pH inférieure à 8, la solubilité des hydroxyapatites diminue avec l'augmentation de la température. Par conséquent, la solubilité de ce matériau est dite rétrograde. A une valeur de pH de 6,66 (pH de l'eau du COx pour une température de 50 °C[4]), la concentration en ions Ca^{2+} à l'équilibre est autour de 10^{-5} $mol.L^{-1}$ dans l'eau ultrapure.

[4] Température maximale de l'eau qui a été préalablement chauffée par la présence de colis de déchets de haute activité (scenario de décroissance thermique pris en compte pour la modélisation de la dose à l'exutoire par l'ANDRA).

Au-delà des données à l'équilibre, il est également important de caractériser la cinétique de dissolution de ce matériau. Lors des premières heures de lixiviation d'une hydroxyapatite dans une solution d'eau ultrapure, la valeur de pH et la concentration en ions Ca^{2+} et phosphate augmentent fortement ***(Figure 11, a***) [VAL98-ZHU09]. Cette première étape est appelée l'étape de dissolution initiale. Lors des 8 premières heures de lixiviation, la vitesse de dissolution de l'hydroxyapatite est constante (***Figure 11, b***) [VAL98].



(a) (b)

Figure 11 *: évolutions de la valeur de pH et de la concentration en calcium en fonction du temps de lixiviation dans de l'eau ultrapure à une température de 25 °C durant 180 jours (a) [ZHU09] et évolution de la concentration en calcium au cours des 8 premières heures de lixiviation (b) [VAL98]*

Pour une valeur de pH autour de 6,5 et un rapport surface de solide sur volume de solution altérante (rapport S/V) d'environ 1600 cm^{-1} (surface spécifique de la poudre de 80 $m^2.g^{-1}$), la vitesse de dissolution à 25 °C est comprise entre $2{,}7.10^{-9}$ et $3{,}2.10^{-9}$ $mol.m^{-2}.min^{-1}$ ($\approx 2.10^{-4}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$) [VAL98]. Cette vitesse de dissolution correspondrait à la vitesse initiale d'altération d'une hydroxyapatite (le fort rapport S/V utilisé pourrait toutefois conduire à une sous-estimation de cette vitesse (voir notamment le ***chapitre V***)). Puis, la vitesse de dissolution diminue au cours du temps (***Figure 11, a***) jusqu'à atteindre une concentration en Ca^{2+} et phosphore à l'équilibre, ce qui correspond au régime stationnaire [VAL98-ZHU09].

En conclusion, les hydroxyapatites présentent une solubilité faible, propriété intéressante pour une bonne résistance à la lixiviation. De plus, lors des premières heures de dissolution, le

comportement d'une poudre d'hydroxyapatite est comparable à celui des verres borosilicatés (existence d'un régime initial d'altération suivi d'un régime de chute de vitesse). De plus, la vitesse d'altération initiale de l'hydroxyapatite à 25 °C en eau pure serait d'un ordre de grandeur inférieur à celle d'un verre R7T7 (3.10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$).

b. Stabilité thermique

La stabilité thermique des hydroxyapatites est un point fondamental à connaître lorsque des méthodes d'élaboration et/ou de mise en forme à haute température sont mises en jeu.

Le comportement thermique d'une apatite et en particulier les températures de décomposition du minéral dépendent fortement de sa composition chimique (***Figure 12***). Par conséquent, on s'intéressera à décrire dans un premier temps la stabilité thermique d'une phase d'hydroxyapatite stœchiométrique (rapport Ca/P=10/6).

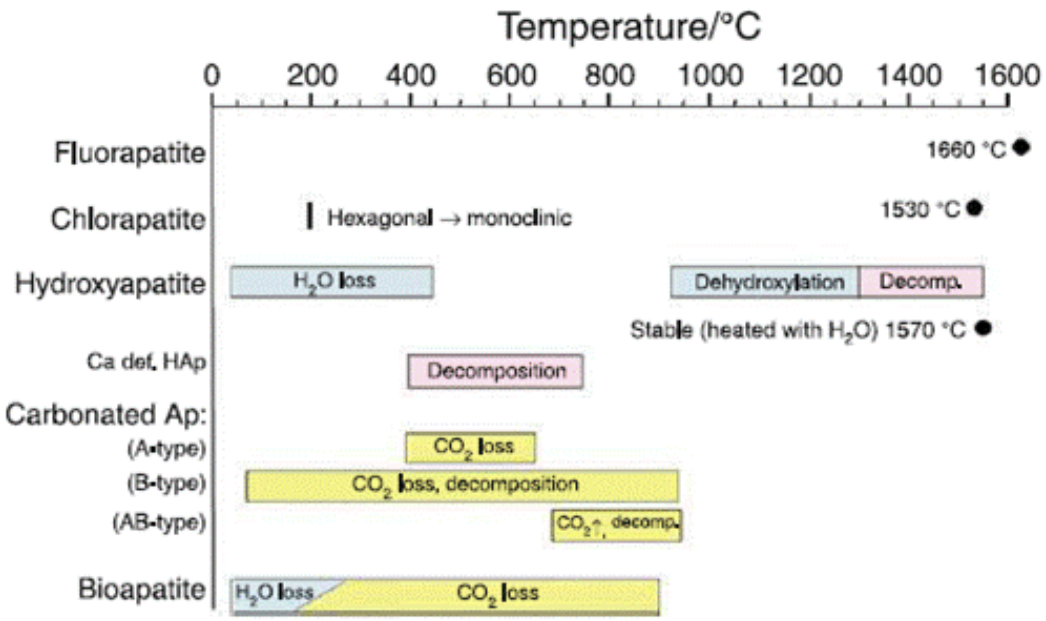


Figure 12 *: stabilité thermique de phosphates de calcium de structure apatitique de compositions chimiques différentes [TON12]*

Une déshydroxylation partielle de l'hydroxyapatite (conduisant à la formation d'une oxy-hydroxyapatite) [LAA10-TON12-CHA13a] intervient à une température entre 900 °C et 1250 °C, suivant l'***Équation 9***.

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6O_y(OH)_{2-2y\ (s)} + y\ H_2O_{(g)} \qquad \textbf{\textit{Équation 9}}$$

A partir de 1300 °C, l'oxy-hydroxyapatite se décompose de manière irréversible en deux phases (phosphate tricalcique et phosphate tétracalcique) [TON12-RAY02a] suivant l'***Équation 10***.

$$Ca_{10}(PO_4)_6O_y(OH)_{2-2y\ (s)} \rightarrow 2\ Ca_3(PO_4)_{2\ (s)} + Ca_4(PO_4)_2O_{(s)} + (1-y)\ H_2O_{(g)} \qquad \textbf{\textit{Équation 10}}$$

En conclusion, les hydroxyapatites stœchiométriques sont stables pour une température inférieure à 900 °C.

c. Impact de la sous-stœchiométrie en calcium sur les propriétés du matériau

La sous-stœchiométrie en calcium impacte fortement la stabilité thermique et la solubilité du matériau.

Un écart à la stœchiométrie diminue fortement la stabilité thermique de l'hydroxyapatite (***Figure 12***) [RAY02a]. En effet, la température de décomposition d'une hydroxyapatite sous-stœchiométrique est de l'ordre de 700 °C [RAY02a-RAY02b]. Une hydroxyapatite sous-stœchiométrique se décompose en deux phases : hydroxyapatite stœchiométrique et phosphate tricalcique ($Ca_3(PO_4)_2$) [GRO98-RAY01], suivant le schéma de décomposition illustré par l'***Équation 11***. [RAY01-RAY02a].

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x\ (s)} \rightarrow (1-x)\ Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\ (s)} + 3.x\ Ca_3(PO_4)_{2\ (s)} + x\ H_2O_{(g)} \qquad \textbf{\textit{Équation 11}}$$

De plus, les hydroxyapatites sous-stœchiométriques en calcium ont une solubilité supérieure à celle de l'hydroxyapatite stœchiométrique [VIE84-KAL07]. En effet, le produit de solubilité à 25 °C de l'hydroxyapatite stœchiométrique synthétique est estimée à 87 contre 56,8 pour une hydroxyapatite sous-stœchiométrique en calcium de formule chimique $Ca_9(PO_4)_5(HPO_4)OH$. La concentration en solution en ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} après une lixiviation de 7 jours augmente également avec l'écart à la stœchiométrie [MAV03] (***Figure 13***).

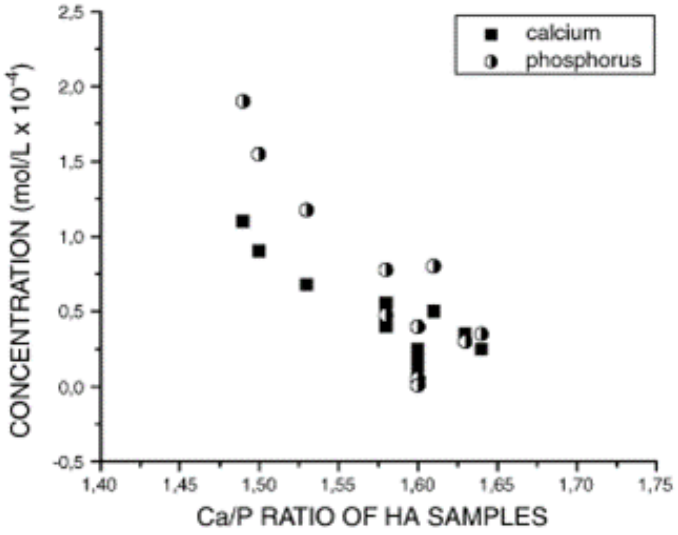


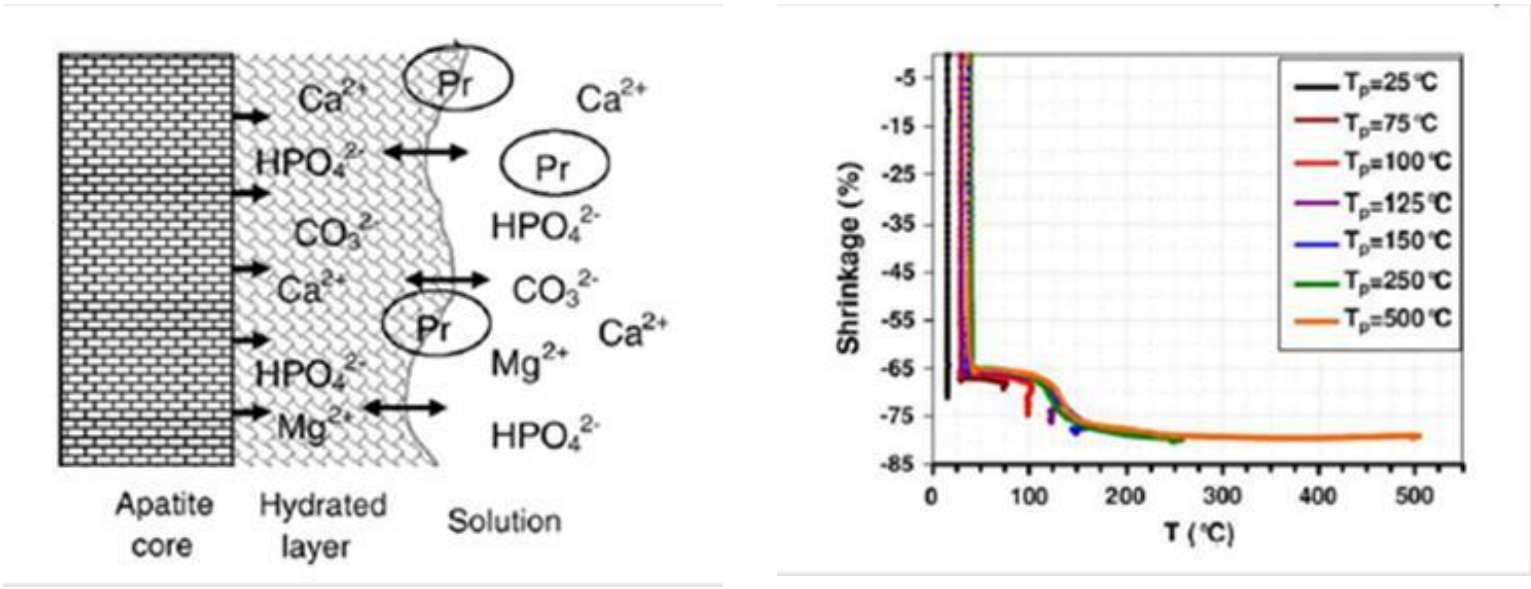
***Figure 13** : concentration en ions calcium et phosphate après une lixiviation de 7 jours d'une poudre d'hydroxyapatite, en fonction du rapport Ca/P [MAV03]*

En conclusion, l'écart à la stœchiométrie entraîne une dégradation de la stabilité thermique et de la stabilité en solution aqueuse du matériau.

d. Existence d'une couche hydratée à la surface des grains d'hydroxyapatite

Depuis le début des années 1990, des travaux ont mis en évidence l'existence d'une « couche hydratée » en surface de grains d'hydroxyapatite obtenus par voie aqueuse [REY90-COM00-CAZ04-REY07-GRO10-VAN12]. Cette couche hydratée est constituée d'eau, de cations divalents (calcium, magnésium…) de phosphates et d'hydrogénophosphates non apatitiques (***Figure 14, a***). La présence de cette couche hydratée est caractérisée en spectroscopie infrarouge par la présence d'un épaulement vers 530 cm^{-1} caractéristique des ions hydrogénophosphate non-apatitiques, n'entrant pas en substitution dans la structure cristalline de l'apatite [REY90-COM00-CAZ04-REY07-GRO10-VAN12] (vs hydrogénophosphates apatitiques)). Un dosage semi-quantitatif de la couche hydratée par IR-TR peut être réalisé à partir des spectres déconvolués. Le rapport entre la hauteur du pic relatif aux ions HPO_4^{2-} non apatitique à 530 cm^{-1} et la hauteur du pic du mode de vibration ν_4 apatitique à 560 cm^{-1} permet de déterminer un taux d'hydratation correspondant à la proportion en couche hydratée [GRO10].

Cette couche hydratée donne au matériau des propriétés spécifiques comme la possibilité d'échanges d'ions entre cette couche et une solution [CAZ04-REY07-VAN12] (***Figure 14, a***). De plus, il a été montré que la densification par frittage SPS d'une poudre d'apatite possédant une couche hydratée était possible à une température inférieure à 300 °C [GRO10] (***Figure 14, b***). Selon ses auteurs, le frittage de l'hydroxyapatite par SPS est rendu possible par la formation et le maintien d'une couche dite "hydratée" à la surface des grains. Un taux de densification de 90,7% a pu être atteint avec un traitement thermique à 200°C, une pression de 100 MPa, avec un temps de palier de 13 minutes et une rampe de 25°C.min^{-1}. Cette couche hydratée est susceptible de modifier les propriétés de conductivité électrique du matériau mises en jeu lors de ce type de frittage et expliquerait ce résultat. Cette dernière propriété peut être très intéressante pour la mise en forme d'une poudre d'hydroxyapatite substituée en iodates, afin d'éviter au maximum la volatilisation de l'iode.



(a) (b)

Figure 14 *: schéma des mécanismes d'échange ionique à la surface d'un grain d'hydroxyapatite possédant une couche hydratée (a) [CAZ04] et courbes de retrait d'une poudre d'hydroxyapatite possédant une couche hydratée (b) [GRO10]*

La proportion en couche hydratée est maximisée grâce à une élaboration par précipitation à basse température [VAN12] à une valeur de pH proche de la neutralité [VAN12] et avec un

temps de maturation inférieur à 6 heures [CAZ04]. Ces conditions maximisent également l'écart à la stœchiométrie de l'apatite.

e. Conclusion sur les propriétés des hydroxyapatites

D'après cette étude bibliographique, les hydroxyapatites présentent des propriétés structurales qui leur confèrent une grande aptitude à la substitution mais aussi une faible solubilité, une bonne stabilité en solution aqueuse et une stabilité thermique intéressante pour une mise en forme par des traitements thermiques. Ainsi, sous réserve que cette propriété ne soit pas dégradée dans l'éventualité d'une incorporation d'iode dans la structure cristalline, elles pourraient s'approcher des seuils de durabilité chimique visés ici. De plus, une mise en forme par frittage SPS pourrait être envisagée, même à très basse température (intérêt vis-à-vis de la volatilité de l'iode). L'influence d'une éventuelle incorporation de l'iode sur la modification des propriétés du matériau sera donc étudiée.

IV. OBJECTIFS DE LA THESE ET STRATEGIES ENVISAGEES

Dans l'hypothèse d'une gestion alternative de l'iode (autre que la dilution isotopique dans l'eau de mer), seul un conditionnement spécifique de cet élément suivi d'un stockage en couche géologique peut être envisagé. A ce jour, les minéraux de structure apatitiques semblent être une famille de matériau adaptée à cette stratégie. Cependant, les compositions actuelles d'iodoapatites requièrent l'utilisation de réactifs toxiques. C'est pourquoi des phosphates de calcium de structure apatitique vont être étudiés dans ce travail de thèse.

En outre, la grande majorité des études sur l'incorporation d'iode dans les apatites se sont portées pour le moment sur la possibilité d'introduire cet élément sous forme iodure. Ici, cependant, la forme iodate sera privilégiée en raison de leur mobilité moindre dans le milieu argileux du site de stockage par rapport à l'ion iodure et de la possible précipitation de phases secondaires pouvant piéger l'iodate au vue de la composition chimique de l'eau du site de stockage. Ce travail de thèse est donc consacré à l'incorporation d'iode sous forme iodate dans un phosphate de calcium de structure apatitique. Afin d'évaluer la pertinence du conditionnement de l'iode dans ce matériau, celui-ci devra respecter plusieurs critères/propriétés liés à la spécificité du déchet :

- Une incorporation de l'iode au cœur de la structure de la matrice de conditionnement avec un taux d'incorporation suffisant pour permettre une minimisation du volume de matériau à produire en vue d'une application industrielle

- Une minimisation du relâchement de l'iode dans l'environnement en cas de contact avec un lixiviant sur une échelle de temps géologique

- Une élaboration par un procédé « robuste », apte à un développement à une échelle industrielle

La stratégie permettant d'évaluer la pertinence du conditionnement de l'iode dans une apatite phosphocalcique se décompose en quatre points. Premièrement, l'incorporation d'une quantité pondérale d'iode (taux d'incorporation supérieur à 5 $\%_{mass.}$) dans la structure de l'apatite phosphocalcique devra être démontrée. Puis, les mécanismes/paramètres de synthèse contrôlant l'incorporation de l'iode devront être identitfiés afin d'optimiser le taux d'incorporation. Le cas échéant, une étude de la mise en forme du matériau afin d'obtenir un monolithe dense (taux de densification supérieur à 92 %) sera effectuée afin de diminuer la surface accessible à un lixivant. Pour finir, les performances en termes de durabilité chimique de ce matériau seront évaluées par des tests de lixivaition. Les résultats obtenus seront comparés aux caractéristiques à ceux d'un verre R7T7 car la résistance à l'altération de l'apatite aux iodates devra être a minima équivalente à celle du verre R7T7.

Lors de la thèse, deux stratégies d'élaboration et de mise en forme du matériau ont plus particulièrement été explorées, à savoir **l'élaboration par précipitation suivie d'une mise en forme par frittage sous charge de type SPS, et la fabrication par voie cimentaire**.

V. BIBLIOGRAPHIE

[ABD08] : Abdelouas A., Utsunomiya S., Suzuki T., Grambow B., Advocat T., Bart F., Ewing R.C., "Effects of ionizing radiation on the hollandite structure-type: $Ba_{0.85}Cs_{0.26}Al_{1.35}Fe_{0.77}Ti_{5.9}O_{16}$", American Mineralogist, vol.93, p.241-247, 2008

[AIM12a] : Aimoz L., Kulik D.A., Wieland E., Curti E., Lothenbach B., Mäder U., "Thermodynamics of Afm-(I_2, SO_4) solid solution and its end-members in aqueous media", Applied Geochemistry, vol.27, p.2117-2129, 2012

[AIM12b] : Aimoz L., Taviot-Guého C., Churakov S.V., Chukalina M., Dähn R., Curti E., Bordet P., Vespa M., "Anion and Cation Order in Iodide-Bearing Mg/Zn-Al Layered Double Hydroxides", The Journal of Phisical Chemistry C, vol.116, p.5460-5475, 2012

[AIM12c] : Aimoz L., Wieland E., Taviot-Guého C., Dähn R., Vespa M., Churakov S.V., "Structural Insight into Iodide Uptake by Afm Phases", Environmental Science & Technology, vol.46, p.3874-3881, 2012

[AND01] : ANDRA, "Référentiel géologique du site de Meuse/Haute Marne. Le Callovo-Oxfordien", Tome 4, 2005, Identification : A RP ADS 99-005/B, 2001

[AND06] : ANDRA, Dossier Argile 2005, Chapitre 6 "Le comportement et la sûreté à long terme du stockage et de son environnement", p.212, 2006

[AND09] : ANDRA "Stockage réversible profond" Jalon 2009 HA-MAVL-Option de conception de stockage en formation géologique profonde, C.NSY.ASTE.8.0429.A

[AND12] : ANDRA, "Inventaire national 2012 des matières et déchets radioactifs", 2012

[AND14] : Site internet de l'ANDRA http://www.andra.fr/andra-meusehautemarne/pages/fr/, mise à jour le 23 Janvier 2014

[ASN14] : Site internet de l'Autorité de Sûreté Nucléaire "http://www/ans.fr/Informer/Dossier/La-gestion-des-dechets-radioactifs/Classification-des-deschet-radioactifs" mise à jour le 31/01/2014

[ATK92] : Atkins M., Glasser P., "Application of Portland cement-based materials to radioactive waste immobilization", Waste management, vol.12, p.105-131, 1992

[AUD95] : Audubert F., "Mise au point d'une matrice apatitique pour le confinement d'iode 129", Thèse, Institut national Polytechnique de Toulouse, 1995

[AUD97] : Audubert F., Carpena J., Lacout J.L., Tetard F., "Elaboration of an iodine-bearing apatite, Iodine diffusion into a $Pb_3(VO_4)_2$ matrix", Solid State Ionics, vol.95, p.113-119, 1997

[AUD06] : Audubert F., "Des phosphates comme matériaux de conditionnement des déchets nucléaires séparés", Habilitation à diriger des recherches, INP Toulouse, 2006

[BAB80] : Babad H., Strachan D.M., "Method for immobilizing radioactive iodine", Brevet American depose le 04/12/1978, US4229317 A, 1980

[BAS10] : Baseri H., Rabiee S.M., Moztarzadeh F., Solati-Hashjin M., "Mechanical strength and setting times estimation of hydroxyapatite cement by using neural network", Materials and Design, vol.31, p.2585-2591, 2010

[BAX09] : Baxter G.P., Tilley G.S., "A revision of the atomic weights of iodine and silver" Journal of the American Chemical Society, vol.31, p. 201-221, 1909

[BEE46] : Beevers C.A., McIntyre D.B., "The atomic structure of fluor-apatite and its relation to that of tooth and bone mineral", Mineralogical magazine, vol.46, p. 254-257, 1946

[BEL11] : Bellucci D., Bolelli G., Cannillo V., Cattini A., Sola A., "In situ Raman spectroscopy investigation of bioactive glass reactivity: Simulated body fluid solution vs TRIS-buffered solution", Materials characterization, vol.62, p. 1021-1028, 2011

[BIG07] : Bigi A., Boanini E., Capuccini C., Gazzano M., "Strontium-substituted hydroxyapatite nanocrystals", Inorganica Chimica Acta, vol.360, p.1009-1016, 2007

[BOE00] : Boev V., Mitkova M., Lefterova E., Wagner T., Kasap S., Vleck M., "Glass formation in the Ge-Se-AgI ternary", Journal of Non-Crystalline Solids - proceeding, vol.266-269, p.867-871, 2000

[BON02] : Bonhoure I., Scheidegger A.M., Wieland E., Dähn R., "Iodine species uptake by cement and CSH studied by I K-edge X-ray absorption spectroscopy" , Radiochimica Acta, vol.90, p.647-651, 2002

[BOU99] : Boudeville P., Serraj S., Leloup J.M., Margerit J., Pauvert B., Terol A., "Physical properties and self-setting mechanism of calcium phosphate cements from calcium bis-dihygenophosphate monohydrate and calcium oxyde", Journal of Materials Science : Materials in medicine, vol.10, p.99-109, 1999

[BOU13] : Boullis B., "Le Cycle de vie du nucléaire, le cycle du combustible nucléaire", clef CEA, vol.61, p.7-11, printemps 2013

[BRA92] : Branda F., Costantini A., Buri A., "Thermal and electrical properties of Ag_2O-M_2O_3-P_2O_5 glasses ($0.65 \leq Ag_2O/P_2O_5 \leq 1.5$; M=Al, B ; $M_2O_3/P_2O_5 \leq 0,36$)", Thermochimica Acta, vol.199, p.57-62, 1992

[BRO86] : Browne E, Firestone R., B Shirley VS., "Table of radioactive isotopes", Ed John Wiley & Sons-Interscience Publication, New York, 1986

[BRO99] : Brown P.W., "Method of immobilizing toxic or radioactive inorganic waste and associated products", Brevet Américain déposé le 07/02/1997, US 5,926,771, 1999

[BUH96] : Buhl J.C., "The properties of salt-filled sodalites. Part 4. Synthesis and Heterogeneous Reactions of iodate-Enclathrated Sodalite $Na_8[AlSiO_4]_6(IO_3)_{2-x}(OH.H_2O)_x$; $0.7<x<1.3$", Thermochimica Acta, vol.286, p.251-262, 1996

[CAM03] : Campayo L., "Incorporation du césium dans des phosphates de structure apatitique et rhabdophane. Application au conditionnement des radionucléides séparés", Thèse, université de Limoges, 2003

[CAM09a] : Campayo L., Le Gallet, S., Bart F., Bernard F., Grin Yu., "Utilisation de la technique de frittage flash pour la synthèse et la densification d'iodoapatite", Brevet international n°0758128 déposé le 08/10/2007, WO 2009/047246 A1, 2009

[CAM09b] : Campayo L., Le Gallet S., Grin Yu., Courtois E., Bernard F., Bart F., "Spark Plasma sintering of lead phosphovanadate ($Pb_3(VO_4)_{1,6}(PO_4)_{0,4}$)" Journal of the European Ceramic Society, vol. 29, p.1477-1484, 2009

[CAR96] : Carpena J., Audubert F., Lacout J.L, "Procédé de conditionnement d'iode radioactive, en particulier l'iode 129, utilisant une apatite comme matrice de conditionnement", Brevet international n°9414706 déposé le 07/12/1994, WO1996018126 A1, 1996"

[CAR01] : Carpena J., Donazzon B., Céraulo E., Prene S., "Elaboration de ciments apatitiques composites pour la rétention du césium et de l'iode", Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Séries IIC - Chemistry, vol. 4, p. 301-308, 2001

[CAZ04] : Cazalbou S., Combes C., Eichert D., Rey C., Glimcher M.J., "Poorly crystalline apatites : evolution and maturation in vitro and in vivo". Journal of Bone and Mineral Metabolism, vol.22, p.310-317, 2004

[CEA06] : Site internet du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives "Séparation poussée et transmutation, comportement à long terme des déchets vitrifies : 15 ans d'avancées scientifiques", 2006

[CHA08] : Chartier D., Lambertin D., Ledieu A., Joussot-Dubien C., "Les bitumes" dans le dossier Energie/Le conditionnement des déchets nucléaires/4.Les conditionnements actuels pour les déchets de faible et moyenne activité, Site internet du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) (http://www.cea.fr/energie/le-conditionnement-des-dechets-nucleaires), p.91-97, 2008

[CHA10] : Chamssedine F., Sauvage T., Peuget S., Fares T., Martin G., "Helium diffusion coefficient measurements in R7T7 nuclear glass by $^3He(d,\alpha)^1H$ nuclear reaction analysis", Journal of Nuclear Materials, vol.400, p.175-181, 2010

[CHA11] : Chaudhry A.A., Yan H., Gong K., Inam F., Viola G., Reece M.J., Goodall J.B., Rehman I, McNeil-Watson F.K., Corbett J.C., Knowles J.C., Darr J.A., "High-strength nanograined and

translucent hydroxyapatite monoliths via continuous hydrothermal synthesis and optimized spark plasma sintering", Acta Biomaterialia, vol.7, p. 791-799, 2011

[CHA13a] : Champion E., "Sintering of calcium phosphate bioceramics" Acta Biomaterialia, vol.9, p.5855-5875, 2013

[CHO91] : Chow L.C., "Development of self-setting calcium phosphate cements" Journal of Ceramic Society of Japan, vol.99, p.954-964, 1991

[CLA76a] : Clark W.E., Thompson C.T., "Immobilisation of iodine in concrete", Brevet Américain déposé le 30/07/1976, US 4017417A, 1977

[CLA76b] : Clark W.E., "Immobilization of I-129 as barium iodate with Portland-cement" vol.23, p.264-265, 1976

[COM00] : Combes C., Rey C., Mounic S., "Identification and evaluation of HPO_4 ions in biomimetic poorly crystalline apatite and bone mineral", Key Engineering Materials -Proceeding, vol. 192-195, p.143-146, 2000

[DAR99] : Darab J.G., Meiers E.M., Smith P.A., "Behavior of simulated Hanford slurries during conversion to glass", Materials Research Society Symposium - Proceeding, vol. 556, p.215-222, 1999

[DEM00] : De Mayer E.A.P, Verbeeck R.H.M, Vercruysse C.W.J., "Conversion of octacalcium phosphate in calcium phosphate cement", Journal of biomedical materials research Part A, vol.52, p.95-106, 2000

[DEM11] : Demirkiran H., Hu Y., Zuin L., Appathurai N., Aswath P.B., "XANES analysis of calcium and sodium phosphates and silicates and hydroxyapatite-Bioglass® 45S5 co-sintering bioceramics", Materials Science and Engineering C, vol. 31, p. 134-143, 2011

[DEP12] : Depierre S., "Etude des mécanismes d'altération du verre par des eaux cimentaires", Thèse, université de Montpellier 2, 2012

[DIN08] : Dinh B., Baron P., Duhamet J., "Opérations de séparation et de purification du procédé PUREX", publié dans le dossier Energie/Le conditionnement des déchets nucléaires/3 "Le procédé PUREX", Site internet du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) (http://www.cea.fr/energie/le-traitement-recyclage-du-combustible-nucleaire/le-procede-purex), p.55-70, 2008

[DON97] : Donald I.W., Metcalfe B.L, Taylor R.N.J., "The immobilization of high level radioactive wastes using ceramics and glasses", Journal of Materials Science, vol.32, p.5851-5887, 1997

[DOR02] : Dorozhkin S.V., "A review on the dissolution models of calcium apatites", Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, vol.44, p.45-61, 2002

[DOR09] : Dorozhkin S.V., "Calcium Orthophosphate Cement and Concrete" Materials, vol.2, p.221-291, 2009

[DRO09] : Drouet C., Bosc F., Banu M., Largeot C., Combes C., Dechambre G., Estournès C., Raimbeaux G., Rey C., "Nanocrystalline apatites: From powders to biomaterials", Powder Technology, vol. 190, p.118-122, 2009

[EAR06] : Earl J.S., Wood D.J., Milne S.J., "Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite", Journal of Physics: Conference Series - Proceeding, vol.26, p. 268-271, 2006

[ELL71] : Elliot J.C., "Monoclinic space group of hydroxyapatite", Nature Physical science, vol.230, p.72, 1971

[ESH07] : Eshtiagh-Hosseini H., Housaindokht M.R., Chahkandi M., "Effects of parameters of sol-gel process on the phase evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite", Materials Chemistry and Physics, vol.106, p.310-316, 2007

[EST06] : Estournes C., "Mise en forme de matériaux par frittage flash", Techniques de l'ingénieur, n° in56, 2006

[FAR10] : Farley C., Pantoya M., "Reaction kinetics of nanometric aluminium and iodine pentoxide" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry - Proceeding, vol.102, p.609-613, 2010

[FEL72] : Felsche J., "Rare earth silicates with the apatite structure" Journal of solid state chemistry, vol.5, p.266-275, 1972

[FER99a] : Fernandez E., Gil F.J., Ginebra M.P., Driessens F.C.M., Planell J.A., Best S.M., "Calcium phosphate bone cements for clinical applications : Part I : Solubility chemistry", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 10, p. 169-176, 1999

[FER99b] : Fernandez E., Gil F.J., Ginebra M.P., Driessens F.C.M., Planell J.A., Best S.M., "Calcium phosphate bone cements for clinical applications : Part II : Precipitate formation during setting reactions", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 10, p. 177-183, 1999

[FLE04] : Fleet M.E., Liu X., "Location of type B carbonate in type A-B carbonate apatite synthesized at high pressure", Journal of Solid State Chemistry, vol.177, p.3174-3182, 2004

[FLE07] : Fleet M.E., Liu X., "Coupled substitution of type A and B carbonate in sodium-bearing apatite", Biomaterials, vol.28, p.916-926, 2007

[FLE13] : Fleury B., "Etude de la sensibilité de la vitesse résiduelle d'altération et de ses paramètres de modélisation à la composition des verres", Thèse, Université de Montpellier II, 2013

[FRU05] : Frugier P., Martin C., Ribet I., Advocat T., Gin S., "The effect of composition on the leaching of three nuclear waste glasses: R7T7, AVM and VRZ", Journal of nuclear materials, vol.346, p.194-207, 2005

[FRU08] : Frugier P., Gin S., Minet Y., Chave T., Bonin B., Godon N., Lartigue J-E., Jollivet P., Ayral A., De Windt L., Santarini G., "SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knolewdge and basis of the new GRAAL model", Journal of Nuclear Materials, vol.380, p.8-21, 2008

[FUJ99a] : Fujihara H., Murase T., Nishi T., Noshita K., Yoshida T., Matsuda M., "Low temperature vitrification of radioiodine using AgI-Ag_2O-P_2O_5 glass system - Proceeding", Materials research society, vol.556, p.375-382, 1999

[FUJ99b] : Fujishiro Y., Mizutani Y., Uchide S., Sato T., "Preparation and compressive strength of calcium phosphate based cement dispersed with polycrystalline Ceria Doped tetragonal zirconia", British Ceramic Transactions, vol.98, p.141-145, 1999

[FUH98] : Fuhrmann M., Bajt S., Schoonen M.A.A., "Sorption of iodine on minerals investigated by X-ray absorption near edge structure (XANES) and I-125 tracer sorption experiments" Applied geochemistry, vol.13, p.127-141, 1998

[FUK96] : Fukui M., Fujikawa Y., Satta N., "Factors affecting interaction of radioiodide and iodate species with soil" Journal of Environmental Radioactivity, vol.31, p.199-216, 1996

[FUL92a] : Fulmer M.T., Martin R.I., Brown P.W., "Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature", Journal of Materials Science : Materials in Medicine, vol. 3, p. 299-305, 1992

[FUL02] : Fulmer M.T., Ison I.C., Hankermayer C.R., Constantz B.R., Ross J., "Measurement of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites", Biomaterials, vol.23, p.751-755, 2002

[GIL06] : Gilmour J.D., Pravdivtseva O.V., Busfield A., Hohenberg C.M., "The I-Xe chronometer and the early solar system", Meteoritics & Planetary Science - Proceeding, vol. 41, p.19-31, 2006

[GRO98] : Gross K.A., Berndt C.C., "Thermal processing of hydroxyapatite for coating production", Journal of Biomedical Materials Research, vol.39, p.580-587, 1998

[GRO10] : Grossin D., Rollin-Martinet S., Estournes C., Rossignol F., Champion E., Combes C., Rey C., Chevallier G., Drouet C., "Biomimetic apatite sintering at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects", Acta Biomaterialia, vol.6, p.577-585, 2010

[GUO05] : Guo X., Xiao P., Liu J., Shen Z., "Fabrication of nanostructural hydroxyapatite via hydrothermal synthesis and spark plasma sintering", Journal of the American ceramics Society, vol.88, p.1026-1029, 2005

[GUY02] : Guy C., Audubert F., Lartigue J.E., Latrille C., Advocat T., Fillet C., "New conditionings for separated long-lived radionuclides", Comptes Rendus de Physique vol.3, p.827-837, 2002

[HAL94] : Halouani R., Bernache-Assollant D., Champion E., Abadou A., "Microstructure and related mechanical properties of hot pressed hydroxyapatite ceramics", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.5, p.563-568, 1994

[HAN77] : Hannaford B.A., "Iodox process: iodine removal from air with hyper-azeotropic nitric acid" Transaction of the American nuclear society, vol.27, p.481-481, 1977

[HE08] : He L.H., Standard O.C., Huanga T.T.Y, Latella B.A., Swain M.S., "Mechanical behavior of porous hydroxyapatite", Acta Biomaterialia, vol.4, p.577-586, 2008

[HEN69] : Henry N.F.M., Lonsdale K., "International table for X-ray crystallography", vol. 1, 3rd edition Birmingham, The knoch press for the international union of crystallography, 1969

[HEN91] : Hench L.L., "Bioceramics – From concept to clinic", Journal of the American Ceramic Society, vol. 74, p.1487-1510, 1991

[HEN99] : Henning P.A., Lidin S., Petricek V., "Iodo-oxyapatite, the first example from a new class of modulated apatite", Acta Crystallographica section B-structural science, vol.2, p.165-169, 1999

[HUG89] : Hughes J.M., Cameron M., Crowley K.D., "Structural variations in natural F, OH and Cl apatites", American Mineralogist, vol.74, p.870-876, 1989

[IAE03] : International Atomic Energy Agency (I.A.E.A), "Radioactive waste management glossary", 4th edition, Vienna, 2003

[INO66] : Inoue K., "Electric-discharge sintering", brevet américain déposé le 29/10/1963, US 3,241,956, 1966

[JIN01] : Jinawath S., Pongkao D., Suchanek W., Yoshimura M., "Hydrothermal synthesis of monetite and hydroxyapatite from monocalcium phosphate monohydrate", Inorganic materials, vol. 3, p. 997-1001, 2001

[JOK11] : Jokic B., Mitric M., Radmilovic V., Drmanic S., Petrovic R., Janackovic D., "Synthesis and characterization of monetite and hydroxyapatite whiskers obtained by a hydrothermal method", Ceramics International, vol. 37, p. 167-173, 2011

[KAL07] : Kalita J., Bhardwaj A., Bhatt A., "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering" Materials Science and Engineering C, vol.27, p.441-449, 2007

[KAY64] : Kay M.I., Young R.A., Posner A.S., "Cristal structure of hydroxyapatite", Nature, vol.204, p.1050-1052, 1964

[KHA98a] : Khairoun I., Boltong M.G., Driessens F.C.M., Planell J.A., "Limited compliance of some apatitic calcium phosphate bone cements with clinical requirements", Journal of Materials Science: Materials in medicine, vol.9, p.667-671, 1998

[KLA93] : Klaska P., Zhang X.H, Lucas J., "High-Tg Germanium Tellurium glasses" Journal of non-crystalline Solids - Proceeding, vol.161, p.297-300, 1993

[KOC10] : Kockan U., Evis Z., "Prediction of hexagonal lattice parameters of various apatites by artificial neural networks", Journal of Applied Crystallography, vol. 43, p. 769-779, 2010

[KOM00] : Komath M., Varma H.K., Sivakumar R., "On the development of an apatitic calcium phosphate bone cement", Bulletin of materials science, vol.23, p.135-140, 2000

[LAA10] : Laasri S.Z., Taha M., Laghzizil H., Hlil E.K., Chevalier J., "The affect of densification and dehydroxylation on the mechanical properties of stoechiometric hydroxyapatite bioceramic", Materials Research Bulletin, vol.45, p.1433-1437, 2010

[LAC83] : Lacout J.L., "Contribution à l'étude de l'extraction par vapométallurgie du manganèse et du vanadium des apatites", Thèse, INP Toulouse, 1983

[LAR03] : Lartigue J-E, "Revue critique des constants termodynamiques des équilibres solutions-solutions et solides-solutions des systèmes Pb-V-P-I H_2O Application à la modélisation géochimique du comportement à l'altération de nouvelles matrices de conditionnement", note technique CEA, N.T. Sep 03/207, 2003

[LAU11] : Laurencin D. Almora-Barrios N., de Leeuw N.H., Gervais C., Bonhomme C., Mauri F., Chrzanowski W., Knowles J.C., Newport R.J., Wong A., Gan Z.H., Smith M.E., "Magnesium incorporation into hydroxyapatite", Biomaterials, vol.32, p.1826-1837, 2011

[LEF07] : Lefebvre L., "Développement de bioverres poreux ostéoinducteur pour application à l'orthopédie et à l'ingénierie tissulaire", Thèse, Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, 2007

[LEG10] : Le Gallet S., Campayo L., Courtois E., Hoffmann S., Grin Yu., Bernard F., Bart F., "Spark Plasma sintering of iodine-bearing apatite", Journal of Nuclear Materials, vol.400, p. 251-256, 2010

[LEM13] : Lemesle T., "Etude de matrices vitreuses aluminophosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif", Thèse, Université de Lille 1, 2013

[LEM14] : Lemesle T., Mear F., Campayo L., Pinet O., Revel B., Montagne L., "Immobilization of radioactive iodine in silver aluminophosphate glasses" Journal of Hazardous Materials, vol.264, p.117-126, 2014

[LID04] : Lide D.R., "Handbook of chemistry and Physics", 85th edition. (CRC PRESS), Boca Raton (Florida, USA), 2004-2005

[LIU97] : Liu C., Shen W., "Effect of crystal seeding on the hydration of calcium phosphate cement" Journal of Materials Science : Materials in medicine, vol.8, p.803-807, 1997

[LIU01] : Liu D.M., Troczynski T., Tseng W.J., "Water-based sol-gel synthesis of hydroxyapatite: process development", Biomaterials, vol.22, p.1721-1730, 2001

[LIU02] : Liu D.M., Yang Q., Troczynski T., Tseng W.J., "Structural evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite", Biomaterials, vol.23, p.1679-1687, 2002

[LOI91] : Loi n°91-1381 du 30 décembre 1991 parue au journal officiel le 1er janvier 1992 relatif aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs

[LOI06a] : Loi n°2006-686 parue au journal officiel du 13 juin 2006 relative à la transparence et à la sécurité en matière nucléaire

[LOI06b] : Loi n°2006-739 parue au journal officiel du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs

[LUC90] : Lucas J., Zhang X.H, "The tellurium halide glasses", Journal of Non-crystalline Solids", vol.125, p.1-16, 1990

[MAC72] : Mackie P.E., Elliott J.C., Young R.A., "Monoclinic structure of synthetic $Ca_5(PO_4)_3Cl$, chloroapatite" Acta Crystallographica B - Structural crystallography and crystal chemistry, vol.28, p.1840-1848, 1972

[MAN08] : Manafi S.A., Yazdani B., Rahimiopour M.R., Sadrnezhaad S.K., Amin M.H., Razavi M., "Synthesis of nano-hydroxyapatite under a sonochemical/hydrothermal condition", Biomedical Materials, vol. 3, article n° 025002, 2008

[MAR04] : Markovic M., Fowler B., Tung M., "Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material", Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, vol.109, p.553-568, 2004

[MAR09] : Martin R.A., Twyman H., Qiu D., Knowles J.C., Newport R.J., "A study of the formation of amorphous calcium phosphate and hydroxyapatite on melt quenched Bioglass using surface sensitive shallow angle X-ray diffraction", Journal of Material Science: Material in Medicine, vol. 20, p. 883-888, 2009

[MAT01] : Mathew M., Takagi S., "Structure of biological minerals in dental research", Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, vol.106, p.1035-1044, 2001

[MAS08] : Mason H.E., Kozlowski A., Philips B.L., "Solid-state NMR study of the role of H and Na in AB-type carbonate hydroxyapatite", Chemistry of Materials, vol.20, p.294-302, 2008

[MAV03] : Mavropoulos E., Rossi A.M., Da Rocha N.C.C., Soares G.A., Moreira J.C., Moure G.T., "Dissolution of calcium-deficient hydroxyapatite synthesized at different conditions", Materials Characterization - Proceeding, vol.50, p.203-207, 2003

[MAY12] : Mayeux B., "Ecologie microbienne et métabolisme associé : Etude de l'eau interstitielle et de la roche argileuse du Callovo-Oxfordien dans un laboratoire de recherche souterraine de l'ANDRA (Meuse/Haute-Marne)", Thèse, université de Aix Marseille, 2012

[MAZ09] : Mazaheri M., Haghighatzadeh M., Zahedi A.M., Sadrnezhaad S.K., "Effect of a novel sintering process on mechanical properties of hydroxyapatite ceramics", Journal of Alloys and Compounds, vol.471, p.180-184, 2009

[MIN77] : Minami T., Takuma Y., Tanaka M., "Superionic conducting glasses: glass formation and conductivity in the AgI-Ag_2O-P_2O_5 system" Journal of Electrochemical Society , vol.124, p.1659-1662, 1977

[MON07] : Monchev B., Petkova T., Petkov P., Vassilev S., "Novel chalcohalide glasses from the Ge-S-AgI system and some physicochemical features" Journal of Materials Science, vol.42, p.9836-9840, 2007

[MUR90] : Muramatsu Y., Uchida S., Sriyotha P., Sriyotha K. "Some considerations on the sorption and desorption phenomena of iodide and iodate on soil", Water, Air and Soil Pollution, vol.49, p.125-128, 1990

[NAI11] : Naimi F., Minier L., Le Gallet S., Niepce J.C., Bernard F., "La technologie FAST, une solution rapide pour fritter, assembler et synthètiser différentes classes de matériaux", 20ème congrès Français de Mécanique – Proceeding, 2011

[NAK03] : Nakahira A., Tamai M., Eguchi K., Nakamura S., Yamashita K., "Preparation and evaluation of dense hydroxyapatite by PECS methode", Key Engineering Materials - Proceeding, vol. 240-242, p. 551-554, 2003

[NIC94] : Nichols R.H., Hohenberg C.M., Kehm K., Kim Y., Marti K., "I-Xe studies of the Acapulco meteorite: absolute I-Xe ages of individual phosphate grains and the Bjurböle standard" Geochemica et Cosmochimica Acta, vol.58, p.2553-2561, 1994

[NOG78] : Nogueira E.D., Regife J.M, Baile M., "Mercurex Extraction from residual streams-new industrial process"; Journal of the electrochemical society, vol.125, p.C117-C177, 1978

[OHU04] : Ohuchi J., "Low temperature vitrification of iodine using AgI-Ag_2O-P_2O_5 glass system", RWMC-CEA Workshop du 3 au 5 Novembre 2004, 2004

[OLM09] : Olmos Navarrete L.R., "Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète", Thèse, Institut Polytechnique de Grenoble, 2009

[OTS94] : Otsuka M., Matsuda Y., Hsu J, Fox J.L., Higuchi W.I., "Mechanochemical synthesis of bioactive material: effect of environmental conditions on the phase transformation of calcium phosphates during grinding", Bio-Medical Materials and Engineering , vol.4, p.357-362, 1994

[PAI04] : Paiva A.P., Malik P., "Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive waste", Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol.261, p.485-496, 2004

[PAL81] : Palme H., Schultz L., Spettel B., Weber H.W, Wänke H., "The Acapulco meteorite: chemistry and irradiation effects", Geochimica et Cosmochimica acta, vol.45, p.727-752, 1981

[PEU06] : Peuget S., Cachia J.N., Jegou C., Deschanels X., Roudil D., Broudic V., Delaye J.M., Bart J.M., "Irradiation stability of R7T7-type borosilicate glass", Journal of Nuclear Materials, vol. 354, p.1-13, 2006

[QIA08] : Qian J., Kang Y., Zhang W., Li Z., "Fabrication, chemical composition change and phase evolution of biomorphic hydroxyapatite", Journal of Materials Science-Materials in Medicine, vol.19, p.3373-3383, 2008

[RAP99] : Rapin J.P., Walcarius A., Lefevre G., François M., "A double-layered hydroxide, $3CaO.Al_2O_3.CaI_2.10H_2O$", Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications, vol.55, p.1957-1959, 1999

[RAY01] : Raynaud S., Champion E. Bernache-Assollant D. Laval J.P., "Determination of calcium/phosphorus atomic ration of calcium phosphate apatite using X-ray diffractometry", Journal of American Ceramic Society, vol.84, p.359-366, 2001

[RAY02a] : Raynaud S., Champion E., Bernache-Assolant D., Thomas P., "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders", Biomaterials, vol.23, p.1065-1072, 2002

[RAY02b] : Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering" Biomaterials, vol. 23, P.1073-1080, 2002

[RHE02] : Rhee S.H., "Synthesis of hydroxyapatite via mechanochemical treatment" Biomaterials, vol.23, p.1147-1152, 2002

[REY90] : Rey C., Shimizu M., Collins B., Glimcher J., "Resolution-Enhanced Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of the Environment of Phosphate Ions in the Early Deposits of a Solid Phase of Calcium Phosphate in Bone and Enamel and their Evolution with Age. I: Investigation in the ν_4 PO_4 Domain", Calcified Tissue International, vol.46, p.384-394, 1990

[REY99] : Reynard B., Lecuyer C., Grandjean P., "Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions", Chemical Geology, vol. 155, p. 233-241, 1999

[REY07] : Rey C., Combes C., Drouet C., Sfihi H., Barroug A., "Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implication for biominerals and biomaterials", Materials Science and Engineering C- procceding, vol.27, p.198-205, 2007

[RIB04] : Ribet I., "Dossier opérationnel verre, modèles opérationnels et calculs d'intégration", Rapport Technique : DTCD/2004/4, 2004

[ROY93] : Royer A. Viguie J.C., Heughebaert M., Heughebaert J.C "Stoichiometric of hydroxyapatite: influence on the flexural strength", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol. 4, p.76-82, 1993

[SAK08] : Sakuragi T., Nishimura T., Nasu Y., Asano H., Hoshino K., Iino K., "Immobilization of radioactive iodine using AgI vitrification technique for the TRU Waste disposal: evaluation of leaching and surface properties" Materials research society Symposium - Proceeding, vol.1107, p.279-286, 2008

[SCH84] : Scheele R.D., Burger L.L., Wiemers K.D., "Leach resistance of iodine compounds in Portland-cement" ACS Symposium Series, vol.246, p.373-387, 1984

[SUE02] : Suetsugu Y., Tanaka J., "Crystal growth and structure analysis of twin-free monoclinic hydroxyapatite", Journal of Materials science-Materials in Medicine, vol.13, p.767-772, 2002

[STE11] : Stennett M.C., Pinnock I.J., Hyatt N.C., "Rapid synthesis of Pb-5(VO4)(3)I, for the immobilization of iodine radioisotopes, by microwave dielectric heating" Journal of Nuclear Materials, vol 414, p.352-359, 2011

[STR79] : Strachan D.M., Babad H., "Iodide and iodate sodalites for the long-term storage of I-129", Journal of American Ceramics Society Bulletin, vol.58, p.327, 1979

[SUD72] : Sudarsan K., Mackie P.E., Young R.A., "Comparison of synthetic and mineral fluorapatite, $Ca_5(PO_4)_3F$, crystallographic detail", Materials Research Bulletin, vol.7, p.1331-1338, 1972

[TAK96] : Takikawa K., Akao M., "Fabrication of transparent hydroxyapatite and application to bone marrow derived cell/hydroxyapatite interaction observation in-vivo", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.7, p.439-445, 1996

[TAK98] : Takagi S., Chow L.C., Ishikawa K., "Formation of hydroxyapatite in new calcium phosphate cements", Biomaterials, vol.19, p.1593-1599, 1998

[TAY33] : Taylor G.F., "Apparatus for making hard metal compositions", brevet américain déposé le 07/07/1931, US 1,896,854, 1933[TON12] : Tonsuaadu K., Gross K.A., Puduma L., Veiderma M., "A review on the thermal stability of calcium apatites", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, vol.110, p.647-659, 2012

[TOY02] : Toyohara M., Kaneko M., Mitsutsuka N., Fujihara H., Saito N., Murase T., "Contribution to understanding iodine sorption mechanism onto mixed solid alumina cement and calcium compounds" Journal of Nuclear Science and Technology, vol.39, p.950-956, 2002

[TRO00] : Tronche E., Rapport CEA, Note technique, NT/SSP/2000-07, 2000

[UM04] : Um W., Serne R.J., Krupka K.M., "Linearity and reversibility of iodide adsorption on sediments from Hanford, Washington under water saturated conditions", Water Research, vol.38, p.2009-2016, 2004

[VAL98] : Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K.V., Putnis A., Bosbach D.,Kemp A.J., Cressey G., "The dissolution of apatite in the presence of aqueous metal cations at pH 2-7", Chemical Geology, vol.151, p.215-233, 1998

[VAN12] : Vandecandelaere N., Rey C., Drouet C., "Biomimetic apatite-based biomaterials: on the critical impact of synthesis and post-synthesis parameters", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.23, p.2593-2606, 2012

[VAU08] : Vaudano A., " Les opérations de tête du procédé PUREX ", dans le dossier Energie/Le traitement recyclage du combustible nucléaire/3.Le procédé PUREX, Site internet du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA), (http://www.cea.fr/energie/le-traitement-recyclage-du-combustible-nucleaire/le-procede-purex), p.43-54, 2008

[VAU11] : Vaudano A., Payot F., Donnarel J.P., Devisme F., "Procédé de régénération d'un filtre solide à l'iode", Brevet international déposé le 16/07/2010, WO2011009816 A1, 2011

[VER01] : Vernaz E., Gin S., Jegou C., Ribet I., "Present understanding of R7T7 glass alteration kinetics and their impact on long-term behavior modeling", Journal of Nuclear Materials - Proceeding, vol. 298, p. 27-36, 2001

[VIE84] : Vieillard P., Tardy Y., "Thermochemical properties of Phosphates. In Phosphate Minerals", vol.4, (ed J.O.N.A.P.B Moore) Springer-Verlag, 1984

[VIN60] : Vincent J.P., "Contribution à l'étude des chloro, bromo et iodophosphate de calcium" Thèse, Annale de chimie (Paris), vol.5, p.579, 1960

[WAK90] : Wakai F., Kodama Y., Sakaguchi S., Nonami T., "Superplasticity of hot isostatically pressed hydroxyapatite", Journal of the American Ceramic Society, vol.73, p.457-460, 1990

[WIL05] : Wilson R.M., Elliott J.C., Dowker S.E.P., Rodriguez-Lorenzo L.M., "Rietveld refinements and spectroscopic studies of the structure of Ca-deficient apatite", Biomaterials, vol.26, p.1317-1327, 2005

[YAN12] : Yang L.X., Yin J.J., Wang L.L., Xing G.X., Yin P., Liu Q.X., "Hydrothermal synthesis of hierarchical hydroxyapatite: preparation, growth mechanism and drug release property", Ceramics international, vol. 38, p. 495-502, 2012

[YOU67] : Young R.A., "Dependence of apatite properties on crystal structure details", Transactions of the New York Academy of Sciences, vol.29, p.949-959, 1967

[ZHU09] : Zhu Y., Zhang X., Chen Y., Xie Q., Lan J., Qian M., He N., "A comparative study on the dissolution and solubility of hydroxyapatite and fluorapatite at 25°C and 45°C", Chemical Geology, vol.268, p.89-96, 2009

[ZIP95] : Zipfel J., Palme H., Kennedy A.K., Hutcheon I.D., "Chemical composition and origin of the Acapulco meteorite", Geochimica et Cosmochimica acta, vol.59, p.3607-3627, 1995

CHAPITRE II

PROTOCOLES D'ELABORATION D'APATITES AUX IODATES ET METHODES DE CARACTERISATION

Dans un premier temps, les protocoles de synthèse par co-précipitation et par voie cimentaire de l'apatite aux iodates sont présentés. Puis, la mise en forme du matériau par frittage SPS est décrite. Ensuite, afin de comprendre le mécanisme d'incorporation de l'iode dans la structure de l'apatite et de caractériser les propriétés physico-chimiques de ce nouveau matériau, différentes techniques de caractérisation ont été utilisées. La première partie de ce paragraphe s'attache à décrire les protocoles expérimentaux qui permettent d'élaborer les apatites aux iodates et de les mettre en forme. La deuxième partie est consacrée aux techniques permettant d'étudier la structure des matériaux à différentes échelles (de l'échelle du grain jusqu'à l'échelle atomique) et de caractériser leurs propriétés. Enfin, la troisième partie décrit les différentes techniques de dosage de l'iode utilisées dans cette thèse.

I. PROTOCOLES D'ELABORATION D'APATITES AUX IODATES

1. Elaboration d'une apatite par co-précipitation

a. Elaboration d'une apatite stœchiométrique substituée en iodate

Dans la suite du document, l'apatite aux iodates de référence sera noté HA-CaI. La provenance, ainsi que certaines propriétés physico-chimiques des différents réactifs utilisés lors des synthèses par co-précipitation, sont données dans le ***Tableau 12***.

Tableau 12 *: réactifs utilisés lors d'une élaboration par précipitation d'une apatite aux iodates*

Précurseur	**Fournisseur**	**Pays**	**Pureté ($\%_{mass}$)**	**Masse molaire ($g.mol^{-1}$)**	**Solubilité à 25°C ($g/100gH_2O$)**
$Ca(NO_3)_2$, 4 H_2O	VWR	France	99,9	236,15	144,00
$(NH_4)_2HPO_4$	VWR	France	99,4	132,06	69,50
NH_4IO_3	Alfa Aesar	Allemagne	99	192,94	3,84
NH_4OH (30% $_{mass.}$)	Alfa Aesar	Allemagne	-	34,03	-

Le protocole expérimental utilisé (cf. ***chapitre III, partie I et II***) pour réaliser cette première étude a été inspiré de celui décrit par Raynaud [RAY02a] et Laurencin [LAU11]. Lors de toutes les élaborations, les ratios molaires entre $Ca(NO_3)_2$, 4 H_2O ; $(NH_4)_2HPO_4$ et NH_4IO_3 sont de 10/6/2, ceci notamment afin de s'approcher du rapport molaire théorique Ca/P des apatites. Ainsi, une masse de 2,683 g de poudre de $Ca(NO_3)_2$, 4 H_2O est dissoute dans 100

mL d'eau ultrapure sous agitation magnétique. Cette solution, appelée solution cationique, est ensuite versée dans un tricol de 500 mL. Pour stabiliser la valeur de pH à 10, quelques gouttes (≈ 1 mL) d'ammoniaque concentrée sont ajoutées. La solution est placée sous atmosphère neutre (balayage d'azote) afin d'éviter la formation d'espèces carbonatées susceptibles de s'incorporer dans la structure de l'apatite. La solution est portée à 90 °C sous agitation magnétique.

Par ailleurs, 0,900 g de $(NH_4)_2HPO_4$ et 0,438 g de NH_4IO_3 sont également mis en solution dans 100 mL d'eau ultrapure. Lorsque les réactifs sont totalement dissous, la valeur de pH de cette solution est également fixée à 10 par ajout d'environ 5 mL d'ammoniaque concentrée. Puis, cette solution, appelée solution anionique, est placée dans une ampoule de coulée qui est ensuite fixée sur le tricol.

La suite du protocole expérimental est résumée par la ***Figure 15***.

La solution anionique est ajoutée goutte à goutte à la solution cationique pendant environ une heure afin d'obtenir un précipité homogène. L'étape de maturation a pour objectif de favoriser la croissance cristalline. Un contrôle de la valeur de pH est effectué toutes les heures et quelques gouttes d'ammoniaque sont ajoutées au besoin à la solution si la valeur de pH diminue. A la fin de la réaction, la valeur de pH de la solution est autour de 10. Après filtration, un prélèvement de 50 mL est effectué pour pouvoir doser l'iode resté en solution.

Les poudres obtenues sont séchées à l'étuve à 110 °C pendant 24 h. Après séchage, la poudre est désagglomérée manuellement à l'aide d'un mortier. Puis, un lavage des poudres est réalisé pour éliminer toutes traces de contre-ions (nitrate, ammonium) et des ions iodates physisorbés à la surface des grains. Un prélèvement de 50 mL du filtrat de lavage est réalisé afin de déterminer la proportion d'ions IO_3^- physisorbés.

A la fin du cycle d'élaboration, une quantité d'environ 1,2 g de poudre est récupérée, soit un rendement d'environ 80 %[5] . La poudre est ensuite conservée à température ambiante dans des flacons fermés.

[5] On attribue à un rendement de 100% la précipitation d'une apatite de rapport molaire Ca/P/I de 10/6/2 avec une efficacité de 100% de récupération du solide à chaque étape.

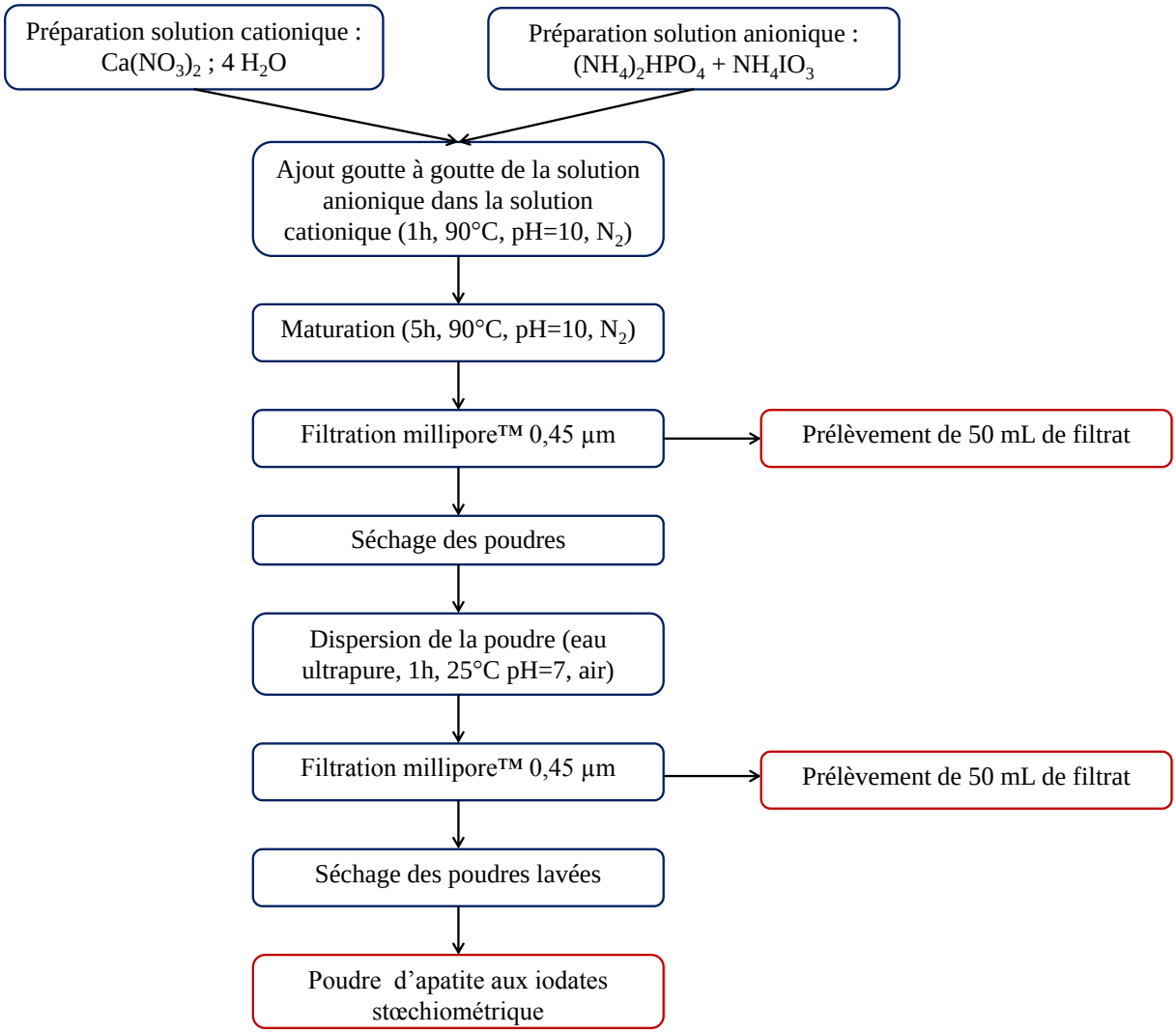


***Figure 15** : schéma général représentant les différentes étapes de l'élaboration de HA-CaI*[6]

b. Elaboration d'une apatite sous-stœchiométrique en calcium

Le protocole expérimental est le même que celui explicité dans le paragraphe précédent (***Figure 15***). Seule la température de la réaction diffère. En effet, l'ajout goutte à goutte de la solution anionique dans la solution cationique et l'étape de maturation sont réalisées à 25 °C.

2. Elaboration d'un ciment apatitique aux iodates

La préparation d'un ciment apatitique aux iodates est réalisée à partir d'un phosphate tétracalcique ($Ca_4(PO_4)_2O$ nommé TTCP ou Hilgenstockite) et d'un phosphate tricalcique

[6] Tout écart éventuel à ce protocole sera indiqué et justifié dans la suite du document

($Ca_3(PO_4)_2$) sous sa forme allotropique α. Les réactifs phosphocalciques (TTCP et αTCP) ont été élaborés au laboratoire à partir de différents réactifs énumérés dans le ***Tableau 13***.

Tableau 13 *: réactifs utilisés lors de la préparation des réactifs phosphocalciques*

Précurseur	**Fournisseur**	**Pays**	**Pureté (%$_{mass}$)**
$CaCO_3$	Alfa Aesar	Allemagne	98,0
$NH_4H_2PO_4$	Prolabo	France	97,5
$CaHPO_4$	Alfa Aesar	Allemagne	99,0

La phase de TTCP est élaborée classiquement par voie solide par réaction entre $CaCO_3$ et $NH_4H_2PO_4$ [MOS10-SAR97]. Le rapport molaire entre les deux réactifs est [$CaCO_3$] / [$NH_4H_2PO_4$] = 2. Les poudres sont préalablement mélangées manuellement dans un mortier, puis traitées thermiquement sous air dans un creuset en alumine à 1400 °C durant 12 heures avec une vitesse de chauffe et de refroidissement de 5 °C.min^{-1}. La pureté de la phase obtenue après traitement thermique a été vérifiée par diffraction des rayons X.

La synthèse du phosphate tricalcique sous sa forme orthorhombique (variété notée αTCP) a été effectuée par voie solide à partir d'un mélange stœchiométrique de $CaCO_3$ et de $CaHPO_4$ ([$CaHPO_4$] / [$CaCO_3$] = 2) [CIC11-CAM05]. Cette phase n'étant stable qu'à haute température (entre 1180°C et 1350°C) [MAR66], seul un refroidissement rapide permet la stabilisation de celle-ci. Elle a donc été élaborée en deux étapes.

Après homogénéisation du mélange de réactifs dans un mortier, un traitement thermique a été réalisé sous air à 1000 °C pendant 15 heures avec une rampe de chauffe et de refroidissement de 5 °C.min^{-1}) dans un creuset en alumine. Après ce premier traitement thermique, une poudre monophasée de TCP sous sa forme rhomboédrique (forme allotropique notée β) est obtenue. Cette poudre de βTCP est alors broyée à 20 Hz pendant 5 minutes en utilisant une jarre en zircone de 25 mL avec une bille en zircone (Ø = 20 mm) à l'aide d'un broyeur Retsch MM200.

La forme allotropique α du TCP est finalement obtenue par calcination de la poudre de βTCP dans un creuset en platine rhodié sous air, à 1350 °C pendant 4 heures (rampe de chauffe de 5 °C.min^{-1}), suivie d'une trempe à l'air (vitesse de trempe de l'ordre de 10 °C.s^{-1}). L'absence de toute trace de la forme allotropique β sur les diffractogrammes permet de s'assurer de la pureté du matériau.

Les différentes étapes de l'élaboration d'un ciment apatitique aux iodates sont résumées sur la ***Figure 16***.

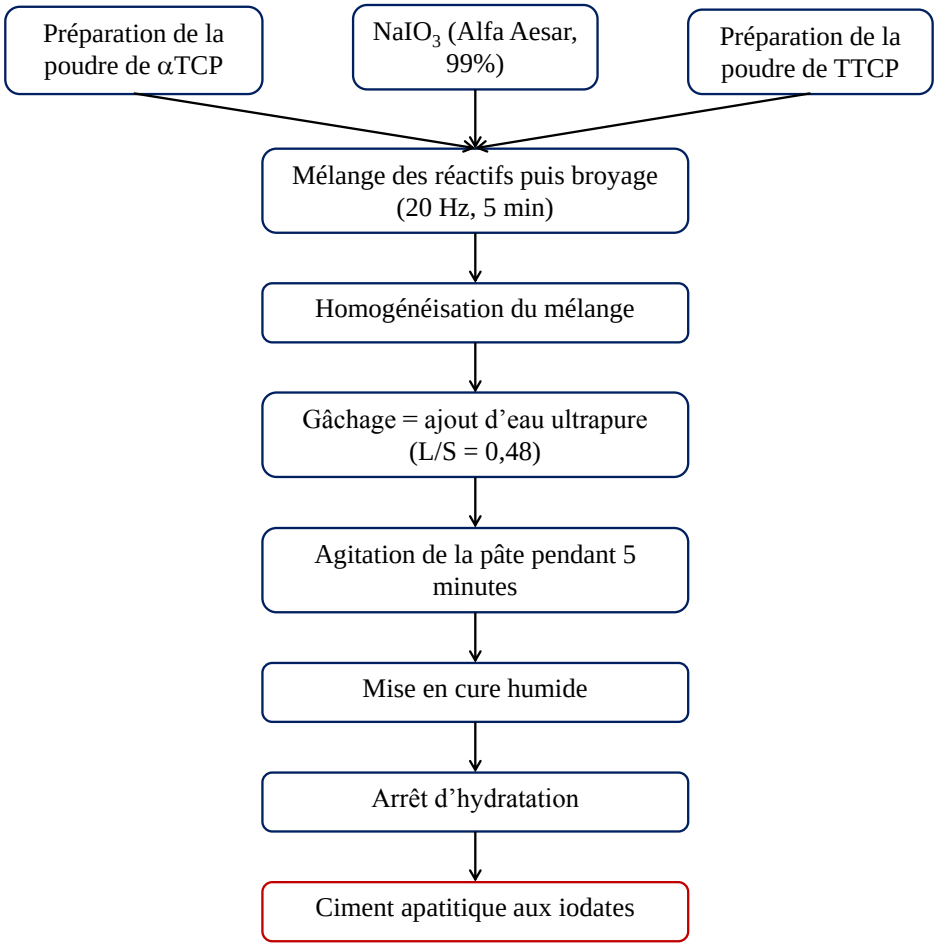


Figure 16 *: schéma général représentant les différentes étapes de l'élaboration d'un ciment apatitique aux iodates*

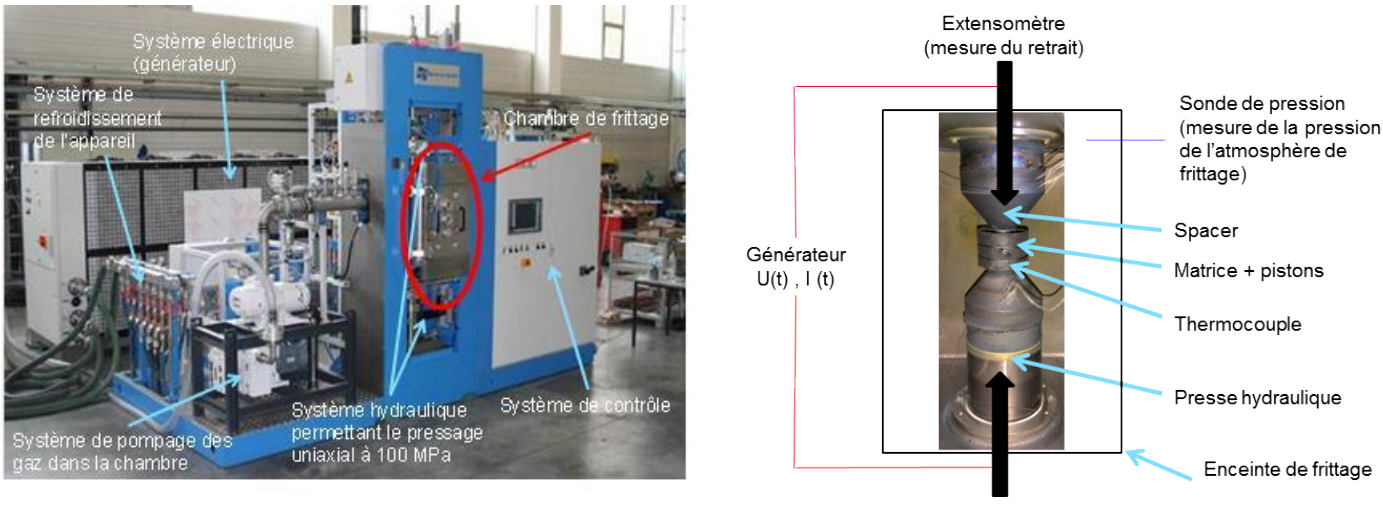
Des élaborations d'environ 40 g de ciment apatitique aux iodates ont été effectuées à partir d'un mélange de 13,223 g de TTCP, 23,419 g de αTCP et 3,735 g de $NaIO_3$. Le mélange de poudre est préalablement homogénéisé par broyage à 20 Hz pendant 5 minutes en utilisant un broyeur Retsch MM200 dans une jarre en zircone de 25 mL avec une bille en zircone (Ø = 20 mm). Pour certaines préparations, une masse de 4 g de germes d'apatite aux iodates stœchiométrique élaborée par co-précipitation (cf. ***chapitre II, partie I/1/a***) ont été ajoutés au mélange de poudre préalablement homogénéisé par broyage.

Le gâchage du mélange a été réalisé par ajout d'un volume de 19,4 mL d'eau ultrapure (L/S = 0,48). La pâte cimentaire a été homogénéisée pendant 5 min sous agitation à l'aide d'un malaxeur avant d'être vieillie à température ambiante (≈ 25 °C).

Pour arrêter l'hydratation de la pâte cimentaire, une masse de 5 g de pâte (ou de massif si l'arrêt d'hydratation est effectué après la prise cimentaire) est immergée entièrement dans une solution de 50 mL d'isopropanol pendant 5 minutes. Lorsque la pâte cimentaire se présente sous forme de massif (après la prise cimentaire), l'échantillon est préalablement broyé manuellement au mortier avant d'être immergé dans l'isopropanol. Le tout est ensuite filtré sur filtre millipore™ (0,45 µm). L'immersion de la poudre dans l'isopropanol et la filtration sont répétées trois fois. L'échantillon est ensuite séché dans une enceinte climatique (atmosphère anhydre, 25 °C).

II. PROTOCOLE DE MISE EN FORME PAR FRITTAGE SPS

Afin de pouvoir mettre en forme les poudres d'apatite aux iodates élaborées par co-précipitation, un frittage par SPS a été effectué à l'université de Bourgogne (plateforme SPS Welience). Le dispositif est présenté sur la ***Figure 17***.



(a) (b)

Figure 17 *: (a) photographie du dispositif de la plateforme SPS Welience et (b) schéma de principe de fonctionnement du frittage SPS*

Pour réaliser cette densification, des matrices en graphite 2333 (Øint = 30,7 mm ; Øext = 90 mm ; H = 50 mm) entourée d'une feutrine de carbone de 6 mm d'épaisseur ont été utilisées.

Deux pistons en graphite (Ø = 30 mm et H= 35 mm) sont installés à chaque extrémité de la matrice. Pour éviter que la poudre soit directement au contact de la matrice et des pistons, un film de Papyex® (e = 0,37 mm) est positionné autour de l'échantillon. Pour chaque essai, la masse de poudre utilisée a été fixée à 4,90 g. Un premier pressage à froid, sous environ 20 MPa, est effectué puis un thermocouple est fixé dans la matrice à 2 mm de l'échantillon. Pour réaliser les traitements thermiques sous une atmosphère neutre, la chambre est placée sous un vide primaire (P = 0,1 hPa). Puis, l'enceinte est immédiatement re-pressurisée avec un flux d'argon (débit de 2 $L.min^{-1}$) jusqu'à atteindre une pression proche de la pression atmosphérique. Le choix d'effectuer le frittage sous une atmosphère neutre est explicité dans l'***Annexe 19***. Une contrainte de 100 MPa maximum (résistance mécanique maximale de la matrice en graphite) est alors exercée sur l'échantillon. A partir de ce moment, le traitement thermique débute avec un courant continu DC de 20 ms suivi d'une pause de 20 ms comme cycle électrique. La pression exercée sur l'échantillon avant le début du traitement thermique (pression de pré-compactage) est identique à la pression exercée pendant le cycle thermique.

III. METHODES DE CARACTERISATION

1. Structure et composition des matériaux

a. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant d'observer des contrastes topologiques de l'ordre du micromètre. Les observations MEB ont été réalisées sur des microscopes Philips XL30 W-TMP et Zeiss Supra 55. Ces deux MEB sont couplés à une microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). Les spectres EDX ont été enregistrés pour une tension d'accélération de 15 kV. Les clichés MEB et les spectres d'analyse chimique effectués sur le MEB Philips ont été traités avec le logiciel IMIX (PGT) et, pour le MEB Zeiss, par le logiciel Esprit (Brüker).

Avant d'être observées, les poudres ont été dispersées dans quelques millilitres d'éthanol. Quelques gouttes de cette suspension ont été déposées sur un scotch carboné à l'aide d'une pipette Pasteur. Après évaporation du solvant, l'échantillon a été métallisé au carbone. La détection de carbone sur les spectres EDX ne signifie donc pas que le matériau analysé contient cet élément.

b. Microscopie électronique en transmission (HRTEM)

La microscopie électronique en transmission de haute résolution (HRTEM) est une technique de caractérisation de surface permettant d'observer des contrastes topologiques de l'ordre de la dizaine d'Ångströms. Cette caractérisation a été réalisée sur un microscope haute résolution JEOL EM-2200FS à une tension d'accélération de 200 kV. Les images ont été acquises avec une caméra gatan camera Ultrascan 4000. Les analyses chimiques ont été réalisées avec un détecteur de dérive en silicium (JED 2300T, Jeol)

Avant d'être observées, les poudres ont été dispersées dans l'éthanol puis quelques gouttes de la suspension ont été déposées sur une grille en cuivre.

c. Diffraction des rayons X

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) permettent d'identifier les différentes phases cristallisées présentes dans une poudre. Ces analyses ont été effectuées à température ambiante en mode réflexion (montage Bragg-Brentano). L'appareil utilisé, de marque Philips Panalytical MPD Pro, est équipé d'une anode de cuivre (raie $K_{\alpha,1}$ du cuivre : $\lambda_{K\alpha1}$= 1,54056 Å, générée par un courant de 40 mA sous une tension de 40 kV). Les diffractogrammes ont été réalisés sur une gamme angulaire comprise entre 10 et 70° avec un pas de 0,017° grâce à un détecteur X-celerator. Pour la caractérisation des apatites aux iodates (phase faiblement cristallisée), le temps de comptage est de 700 s, ce qui correspond à un temps d'acquisition pour chaque échantillon de 5 h 28 min. Pour l'analyse des réactifs (phases bien cristallisées), le temps de comptage a été fixé à 120 s avec un temps d'acquisition de 56 min.

Le bruit de fond et la contribution de la raie $K_{\alpha2}$ ont été soustraits a posteriori de chaque diffractogamme par traitement informatique avec le logiciel EVA version 10.0 rev. (DIFRACTplus, Brüker). Les fiches JCPDS utilisées pour identifier l'ensemble des phases détectées sont répertoriées dans le ***Tableau 14***.

***Tableau 14** : fiches JCPDS des différentes phases cristallines identifiées*

Phase cristalline	Structure cristalline	Fiche JCPDS
Hydroxyapatite [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$]	Hexagonal : $P6_3/m$	84-1998
αTCP [$Ca_3(PO_4)_2$]	Monoclinique : $P2_1/a$	09-0348
βTCP [$Ca_3(PO_4)_2$]	Orthorhombique : R3c	70-2065
TTCP (Hilgenstockite) [$Ca_4(PO_4)_2O$]	Monoclinique : $P2_1$	25-1137
DCPA (Monetite) [$CaHPO_4$]	Triclinique : P1	09-0080
Lautarite [$Ca(IO_3)_2$]	Monoclinique : $P2_1/n$	28-0221
[$Ca(IO_3)_2.6\ H_2O$]	Orthorhombique : Fdd2	28-0222
[$NaIO_3$]	Orthorhombique : Pbnm	08-0474
[$NaIO_3.H_2O$]	Orthorhombique : $P22_12$	32-1096
[$Na_3(PO_4).12\ H_2O$]	Hexagonal : P3c1	10-0189
Aragonite [$CaCO_3$]	Orthorhombique : Pmcn	41-1475
Calcite [$CaCO_3$]	Rhomboédrique : R-3c	05-0586
[$Sr_{0,53}Ca_{0,47}CO_3$]	Orthorhombique : Pmcn	44-1421
Graphite	Rhomboédrique : R3	26-1079

La ***Figure 18*** illustre le diffractogramme de rayons X d'une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique considérée comme étant la phase de référence (de formule $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$).

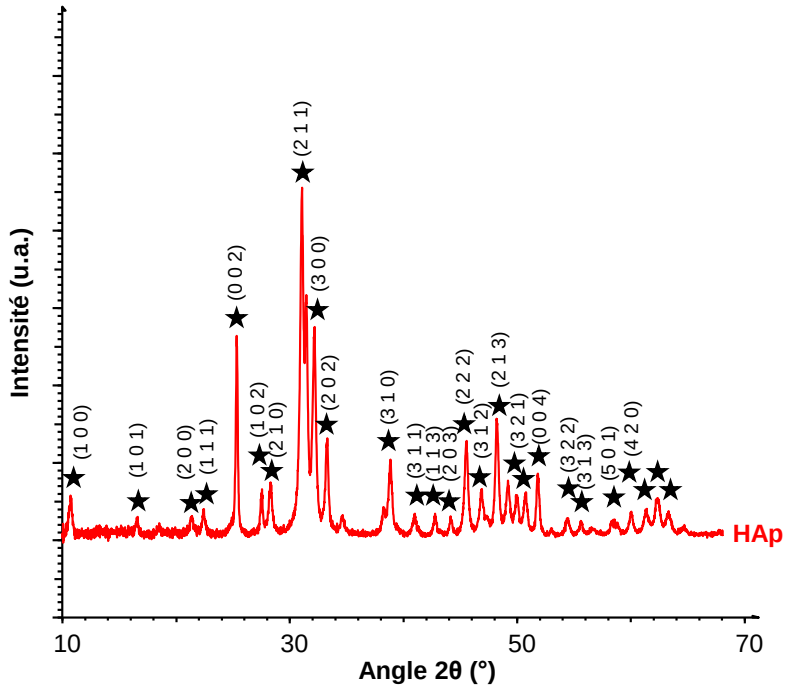


Figure 18 *: diffractogramme d'une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique (considérée comme phase de référence)*

Le calcul des domaines de cohérence/tailles des cristallites est réalisé à partir de la formule de Scherrer (***Équation 12***).

$$l \approx \frac{k.\lambda}{(H^2 - h^2)^{1/2}.\cos(\theta)}$$ ***Équation 12***

Avec l : taille moyenne des cristaux (Å), k : coefficient correctif (0,89 °), λ : longueur d'onde des rayons X (1,5406 Å), H : largeur à mi-hauteur du pic expérimental (en °), h : largeur à mi-hauteur du pic causée par les défauts de l'optique instrumentale (contribution de l'appareil) déterminée sur un échantillon de LaB_6 (en °) et θ : la moitié de l'angle de diffraction (en °)

Pour des matériaux qui possède une morphologie de grains aciculaires comme pour des apatites, la longueur des aiguilles a été assimilé à la taille du domaine de cohérence estimé à partir du plan (2 0 0) (pic centré à 2θ ≈ 22°) par la formule de Scherrer et la largeur par le plan (0 0 2) (pic centré à 2θ ≈ 26°).

Une détermination précise de l'erreur commise lors du calcul de la longueur et du diamètre des aiguilles permettrait de conclure si les variations mesurées sont significatives. Dans la suite,

on considèrera par défaut que seules les variations de plus de 10 nm dans les dimensions des cristallites peuvent être considérées comme significatives.

La diffraction des rayons X permet aussi de déterminer le rapport Ca/P d'une hydroxyapatite sous-stœchiométrique en calcium. Cette caractérisation repose sur la décomposition d'une hydroxyapatite sous-stœchiométrique en calcium (1,5<Ca/P<1,67) en deux phases distinctes d'hydroxyapatite stœchiométrique (Ca/P=1,67) et de phosphate de calcium tricalcique (βTCP) (Ca/P=1,5) [RAY01-RAY02a] (***Équation 11***). Pour cela, le matériau doit être au préalable traité thermiquement à 1000 °C pendant 24 heures.

Différents mélanges étalons entre une poudre d'hydroxyapatite stœchiométrique et une poudre de βTCP ont été préparés avec des proportions massiques définies. Ces mélanges ont été calcinés à 1000 °C pendant 24 h puis analysés. Un rapport d'intensité entre la hauteur du pic caractéristique de la phase d'hydroxyapatite stœchiométrique à 2θ = 29° et la hauteur du pic caractéristique de la phase βTCP à 2θ = 31°, noté $I_{HAp}/I_{\beta TCP}$, est déterminé pour chaque mélange. Une droite d'étalonnage (de type $y = a.x$) est tracée permettant de relier le rapport $I_{HAp}/I_{\beta TCP}$ à la proportion massique en phase βTCP (noté %TCP). A partir de la proportion massique en βTCP, la quantification de la sous-stœchiométrie en calcium est déduite de l'***Équation 13*** avec une précision de l'ordre de 10^{-2} [RAY01].

$$\frac{Ca}{P} = \frac{\frac{10.(100-\%TCP)}{M_{HAP}} + \frac{3.\%TCP}{M_{TCP}}}{\frac{6.(100-\%TCP)}{M_{HAP}} + \frac{2.\%TCP}{M_{TCP}}} \qquad \textbf{\textit{Équation 13}}$$

Avec %TCP : pourcentage de phase TCP dans le mélange (%), M_{HAP} : masse molaire d'une hydroxyapatite stœchiométrique (1004,64 g.mol^{-1}) et M_{TCP} : masse molaire d'un phosphate tricalcique (310,18 g.mol^{-1})

d. Spectroscopies infrarouge et Raman

Ces deux techniques de caractérisations complémentaires permettent d'exciter des modes de vibration spécifiques à des liaisons chimiques. Les principales bandes de vibration potentiellement observables pour une apatite sont répertoriées dans le ***Tableau 15***.

***Tableau 15** : bandes de vibration principales d'une hydroxyapatite en spectroscopie infrarouge et Raman*

Bande de vibration	Position en IR (cm^{-1})	Position en Raman (cm^{-1})
ν(OH) apatitique	3575 [PEN97-MAR04-ANT07]	3575 [PEN97-PEN98-ANT07]
$\nu_3(PO_4)$	1045 – 1090 [PEN97-MAR04-ANT07]	1030 – 1045 – 1050 – 1060 – 1080 [PEN97-PEN98-ANT07]
$\nu_1(PO_4)$	961 [PEN97-MAR04-ANT07]	961 [PEN97-PEN98-ANT07]
$\nu_4(PO_4)$	560 – 605 [PEN97-MAR04-ANT07]	580 – 590 – 605 – 615 [PEN97-PEN98-ANT07]
$\nu_2(PO_4)$	470 [PEN97-MAR04-ANT07]	430 – 450 [PEN97-PEN98-ANT07]

Les deux méthodes de caractérisation permettent de mettre en évidence la présence d'iode sous forme iodate (***Tableau 16***). Cependant, compte tenu de la séparatrice du spectromètre infrarouge utilisé (confinant à la gamme de l'infrarouge moyen), seule la spectroscopie Raman permet d'observer la présence de liaisons entre le calcium et l'ion iodure, donc de remonter à une éventuelle spéciation de l'iode au sein du solide (***Tableau 16***).

***Tableau 16** : bandes de vibration principales de l'ion iodate et iodure en spectroscopie infrarouge et Raman*

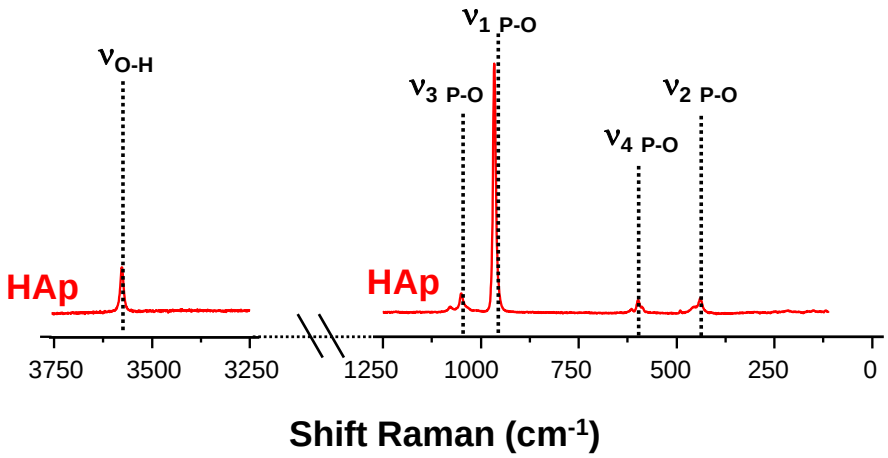
Bande de vibration	Position en IR (cm^{-1})	Position en Raman (cm^{-1})
$\nu(IO_3^-)$	770 [DUR65-BAL73]	770 [DUR65-BAL73]
ν(Ca-I)	- [7]	~180 [NAK86]

Les analyses Raman ont été réalisées sur un spectromètre Horiba Jobin LabRam Aramis équipé du logiciel Labspec 5. Un laser de longueur d'onde 532 nm (laser de couleur verte) a été utilisé pour acquérir des spectres sur une gamme de nombres d'onde comprise entre 4000 et 100 cm^{-1}. Pour chaque spectre, cinq scans ont été réalisés sur une durée variant de 5 à 60 s selon les échantillons. Ceux-ci sont déposés sous forme de poudre sur une lamelle en verre. La ***Figure 19, a*** illustre le spectre Raman d'une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique.

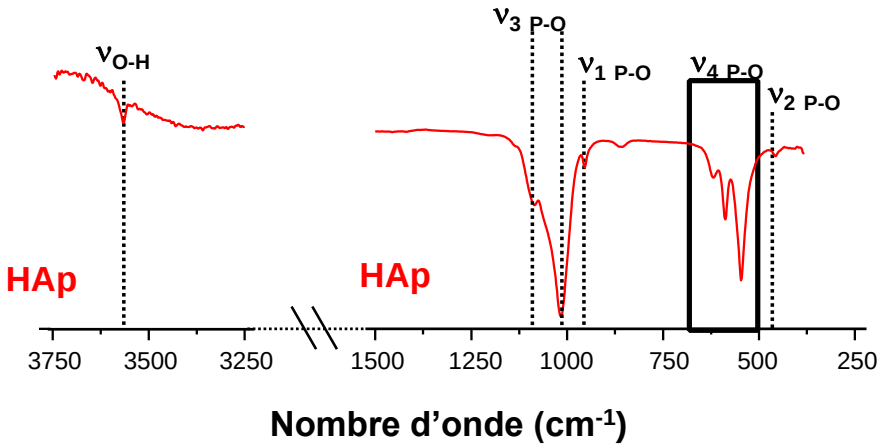
Les analyses en spectroscopie infrarouge en transmission (IR-TR) ont été réalisées avec une précision de 4 cm^{-1} à l'aide d'un spectromètre de marque Brüker (IRFT Vertex 70). Avant

[7] Valeur non exprimée car la séparatrice du spectromètre infrarouge utilisé ne permet pas d'effectuer une analyse en IR lointain

analyse, les poudres d'apatites aux iodates (3 mg) ont été diluées dans du KBr (300 mg) puis pastillées. Les spectres obtenus après moyenne sur 16 scans (***Figure 19***, ***b***) ont été analysés avec le logiciel OPUS 6.5 (Bruker).



(a)



(b)

Figure 19 *: spectres Raman (a) et IR-TR (b) d'une hydroxyapatite stœchiométrique*

La spectroscopie infrarouge en transmission permet de bien mettre en évidence la présence d'un environnement non apatitique appelé couche hydratée à la surface de grains de poudre d'apatite (cf. ***chapitre I, partie III/4/d***). Les bandes comprises entre 700 et 500 cm^{-1} (encadrement noir sur la ***Figure 19 b***) ont été déconvoluées à partir de fonctions lorentziennes [VAN12-DEM12] dont les différentes contributions sont énumérées dans le ***Tableau 17***.

***Tableau 17** : contributions nécessaires pour simuler un spectre IR-TR dans une gamme de nombres d'onde entre 700 cm^{-1} et 500 cm^{-1} [REY90-COM00-CAZ04-REY07-VAN12]*

Contribution	Position en IR moyen (cm^{-1}) ± 4 cm^{-1}
ν (OH) $_{apatite}$	630
$\nu(PO_4)$ $_{non\ apatite}$	617 [REY90]
$\nu_4(PO_4)$ $_{apatite}$	603
$\nu_4(PO_4)$ $_{apatite}$	575 (épaulement)
$\nu_4(PO_4)$ $_{apatite}$	560
$\nu(HPO_4)$ $_{apatite}$	545 (entre 540 et 550 [REY90])
$\nu(HPO_4)$ $_{non\ apatite}$	530 (entre 525 et 535 [REY90])

La contribution de la bande centrée à 530 cm^{-1} est considérée comme le marqueur de la présence d'une couche hydratée. Le rapport entre la hauteur du pic relatif des HPO_4^{2-} non apatitique à 530 cm^{-1} et la hauteur du pic du mode de vibration ν_4 des PO_4^{3-} apatitique à 560 cm^{-1} permet de déterminer un taux d'hydratation correspondant à la proportion en couche hydratée [GRO10]. L'estimation de l'erreur commise lors du calcul du taux d'hydratation est présentée en ***Annexe 2***.

e. RMN solide ^{1}H, ^{31}P et ^{23}Na

Les analyses RMN permettent de déterminer l'environnement local d'un noyau spécifique dont le spin est non nul (^{1}H, ^{31}P, ^{23}Na…).

Les analyses RMN ^{1}H et ^{31}P ont été réalisées sur un spectromètre RMN Varian VNMRS 400 MHz (9.4 T) en utilisant une sonde Varian T3 HXY, fonctionnant avec des rotors de diamètres 3,2 mm. Pendant les mesures, les rotors tournent à l'angle magique (angle entre le champ magnétique B_0 et le rotor : θ=54,74°). Cette technique, appelée MAS (Magic Angle Spinning), permet d'éliminer les interactions anisotropes du premier ordre. La vitesse de rotation des rotors est de 20 kHz.

Les expériences RMN-MAS ^{1}H « simple impulsion » ont été réalisées en appliquant une pulsation d'excitation à 90° de 2,5 µs à 90°. Un temps de recyclage de 4 à 16 s, estimé pour chaque échantillon, a été utilisé afin que la totalité des noyaux ^{1}H soit retournée à leur position initiale avant le prochain pulse. 16 à 32 scans ont été acquis selon les échantillons. Tous les déplacements chimiques du noyau ^{1}H sont référencés par rapport à une hydroxyapatite élaborée

au laboratoire Charles Gerhardt de Montpellier II (pic à 0 ppm), utilisée comme référence secondaire. Tous les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité du déplacement chimique causé par la présence d'eau physisorbée en surface des cristallites, correspondant au pic à ~5,2 ppm.

Les expériences RMN-MAS ^{31}P « simple impulsion » ont été réalisées en appliquant une pulsation d'excitation à 90° de 3 µs. Un temps de recyclage compris entre 375 et 1125 s, estimé pour chaque échantillon, a été utilisé pour permettre la relaxation totale des noyaux ^{31}P. Le nombre de scans a été fixé à 4. Un découplage ^{1}H (spinal-64, 100 kHz RF) a été appliqué pendant l'acquisition. Tous les déplacements chimiques du noyau ^{31}P sont référencés par rapport à une hydroxyapatite élaborée au laboratoire Charles Gerhardt de Montpellier II, utilisée comme référence secondaire (pic PO_4^{3-} centré à 2,8 ppm par rapport à une solution de 85% H_3PO_4).

Les analyses en RMN-MAS ^{23}Na ont été réalisées sur un spectromètre RMN Varian VNMRS 600 MHz (14,1T), en utilisant une sonde Varian T3 HXY MAS, fonctionnant avec des rotors de diamètre 3,2 mm. L'objectif de ces analyses est de déterminer la présence de sodium dans le solide obtenu après élaboration par voie cimentaire. En effet, le précurseur aux iodates est l'iodate de sodium. Or, le sodium pourrait s'incorporer dans la structure de l'apatite et modifier certaines propriétés du matériau. La vitesse de rotation du rotor a été fixée à 10 kHz. Les expériences RMN ^{23}Na « simple impulsion » ont été réalisées en appliquant une pulsation d'excitation à 30° de 1 µs. Un temps de recyclage de 45 s a été utilisé. Le nombre total de scans enregistrés varie entre 28 et 144, selon les échantillons. Un découplage ^{1}H (spinal-64, 100 kHz RF) a été appliqué au cours de l'acquisition. Tous les déplacements chimiques du noyau ^{23}Na sont référencés par rapport à NaCl (pic à 7,19 ppm), utilisé comme référence secondaire.

Les analyses en RMN REDOR $^{1}H\{^{23}Na\}$ (Rotational Echo DOuble Resonance) ont été effectuées pour démontrer ou infirmer la proximité spatiale entre des ions Na^+ et des ions OH^- apatitiques. Cette technique repose sur le couplage dipolaire entre les atomes ^{23}Na et les protons. Lors des expériences REDOR, deux spectres sont acquis sur un même échantillon. Le premier, appelé « spin echo control » et noté S_0, correspond à un spectre ^{1}H de référence, dans lequel le couplage dipolaire ^{1}H-^{23}Na n'est pas présent. Le second spectre, correspondant au spectre REDOR (noté S), est enregistré dans des conditions semblables à S_0, mais en réintroduisant le couplage dipolaire ^{1}H-^{23}Na. Si des atomes ^{23}Na sont à proximité d'atomes ^{1}H appartenant aux groupements OH^- apatitiques, alors l'intensité du signal ^{1}H des OH^- apatitiques

sur les spectres S est inférieure à celle observée sur les spectres S_0. Cette diminution d'intensité est causée par le couplage dipolaire ^{1}H-^{23}Na.

Ces analyses ont été réalisées en appliquant des pulses d'excitation du proton à 90° et à 180° de 2,5 µs et 5 µs. Des pulsations de recouplage du ^{23}Na à 180° pendant 6 µs ont été appliquées (la durée de cette pulsation a été optimisée directement sur l'échantillon). Les délais entre les pulses ont été synchronisés sur la vitesse de rotation du rotor. Un temps de recyclage de 8 s a été utilisé. Le nombre total de scans enregistrés varie entre 256 et 1024, selon les échantillons. Lors de ces expériences, une apatite synthétique substituée en sodium (ratio Na/Ca = 0,12), noté NaHA, et une apatite naturelle (Cow Tooth) (ratio Na/Ca = 0,05) ont été utilisées comme références.

Tous les spectres ont ensuite été analysés avec le logiciel DMFit 32[8].

f. Spectroscopie d'absorption des rayons X (domaines XANES et EXAFS) aux seuils K et L_{III} de l'iode

Les spectres d'absorption des rayons X ont été réalisés au Synchrotron Soleil (Saint-Aubin, France) au seuil L_{III} de l'iode (4568 eV) sur la ligne LUCIA, et au seuil K de l'iode (33169 eV) sur la ligne SAMBA. Cette technique repose sur l'excitation et/ou l'ionisation d'un électron de cœur de l'atome sondé sous l'effet de l'énergie d'un rayonnement de photons X. Les spectres obtenus se décomposent en 3 parties, le pré-seuil, le seuil correspondant au domaine XANES et le post seuil correspondant au domaine EXAFS (***Figure 20***). Le domaine XANES permet de déterminer le degré d'oxydation de l'élément sondé et d'observer les oscillations causées par le phénomène de diffusion multiple spécifique à l'environnement local autour de l'atome sondé. Le domaine EXAFS permet quant à lui de déterminer par traitement des spectres expérimentaux les éléments constituant les environnements locaux, leur nombre, leur distance avec l'atome sondé et le facteur de Debye-Waller (désordre statique et thermique). Ces environnements locaux sont aussi appelés sphères de coordinence.

Les analyses ont été effectuées en transmission, à une température de 77 K (température d'ébullition de l'azote liquide), sous un vide secondaire de 10^{-8} Pa. $NaIO_3$, KIO_3, NH_4IO_3, $Ca(IO_3)_2$, H_2O et $Sr(IO_3)_2$, H_2O ont été utilisés comme références cristallines (***Figure 20***). Les poudres ont été diluées dans de la cellulose puis pastillées avant analyse.

[8] http://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit.

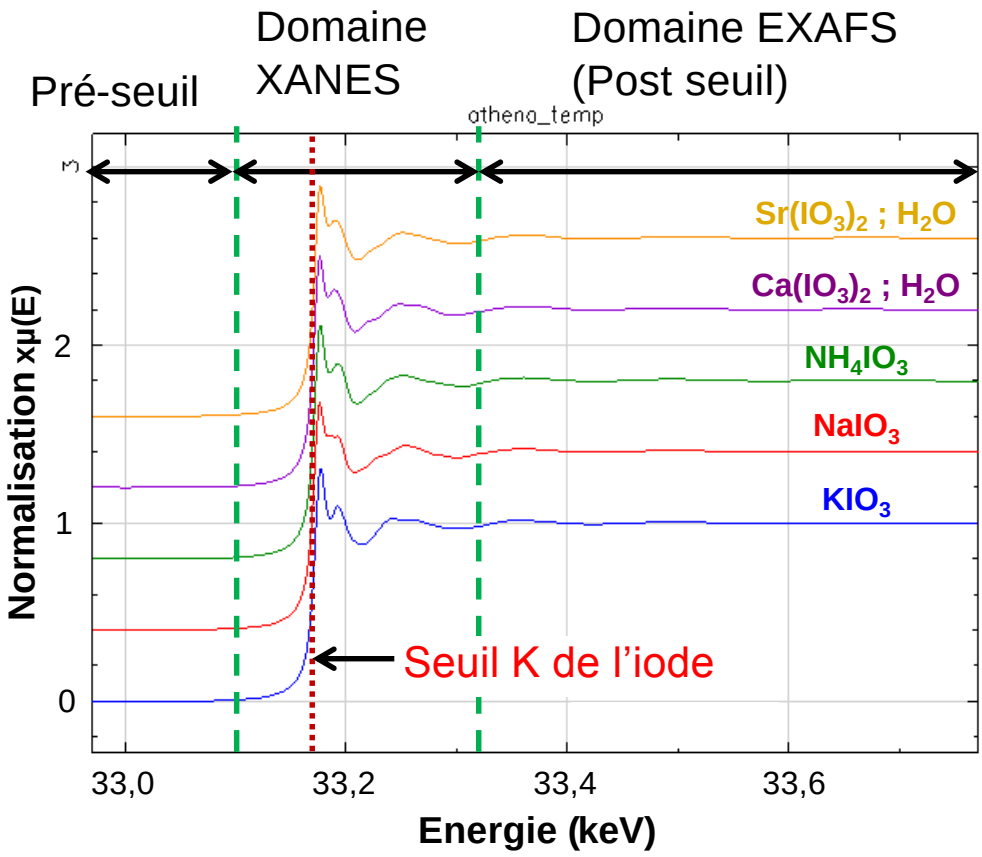


***Figure 20** : spectres d'absorption des rayons X au seuil K de l'iode des différentes références*

Sur la ligne LUCIA, l'énergie incidente des rayons X qui atteint l'échantillon a été sélectionnée à l'aide d'un double cristal de silicium (1 1 1) jouant le rôle de monochromateur. Les spectres enregistrés en transmission comprennent le pré-seuil (entre 4500 et 4552 eV), le seuil (entre 4552,2 eV et 4632 eV) et le post-seuil (entre 4633 eV et 4820 eV). Ces 3 zones ont été analysées avec un pas de 5,0 eV pour le pré-seuil, 0,2 eV pour le seuil et 1 eV pour le post-seuil. Le temps d'acquisition pour chaque pas est compris entre 2 et 4 s. Pour chaque échantillon, chaque spectre correspond à une moyenne sur 2 ou 3 scans.

Sur la ligne SAMBA, le monochromateur utilisé pour sélectionner l'énergie du faisceau de rayons X est constitué d'un double cristal de silicium (2 2 0). Le domaine XANES enregistré en transmission comprend le pré-seuil (32800-33100 eV) avec un pas de 5 eV, le seuil (33100-33210 eV) avec un pas de 1 eV et le post-seuil (33210-33300 eV) avec un pas de 1,5 eV. La durée du pas a été fixée à 1 s. Le temps d'acquisition pour chaque pas dans le domaine EXAFS varie de 2 secondes à 4 s. Selon l'échantillon, 2 à 10 scans ont été enregistrés et moyennés.

Les spectres XANES et EXAFS ont été mis en forme avec une procédure standard en utilisant le logiciel ATHENA [RAV05]. Les signaux EXAFS expérimentaux, notés $\chi(E)$,

mesurés en fonction d'une énergie, sont transformés suivant l'***Équation 14*** pour qu'ils soient exprimés en fonction du vecteur d'onde k (fonction $\chi(k)$).

$$E - E_0 = \frac{\hbar^2 . k^2}{2 . m_e}$$ ***Équation 14***

Avec E : énergie (eV), E_0 : énergie du seuil (eV), ħ : constante de Planck réduite ($6{,}582.10^{-16}$ eV.s^{-1}), k : vecteur d'onde associé à l'onde électronique (Å^{-1}), m_e : masse de l'électron ($9{,}109.10^{-31}$ kg)

Sur la ligne SAMBA, les oscillations EXAFS ont été balayées sur une gamme de 0 à 20 Å^{-1} dans l'espace des vecteurs d'onde k (Å^{-1}) à partir du seuil K de l'iode à 33169 eV avec un pas de 0,05 Å^{-1}. Les courbes $\chi(k)$ du domaine EXAFS ont été pondérées par un facteur k^3 pour augmenter les oscillations à forte valeur de k. Une transformée de Fourier des courbes $\chi(k)$ est ensuite effectuée pour passer de l'espace « k » vers l'espace des distances. Le module de la transformée de Fourier, appelé distribution radiale, est constitué d'un ensemble de pics correspondant aux différentes sphères de coordinence. Le module de la transformée de Fourier a ensuite été traité avec le logiciel ARTEMIS [RAV05] sur un intervalle restreint du domaine de la fonction de distribution radiale compris entre 0,85 Å et 4,2 Å. Un ou plusieurs pics de la transformée de Fourier sont sélectionnés puis une transformée de Fourier inverse est calculée à partir de ces pics. Le signal obtenu dans l'espace k, nommé $\chi_p(k)$, correspond à un signal EXAFS partiel associé à la (les) sphère(s) de coordinence sélectionnée dans l'espace direct. L'***Équation 15*** illustre l'expression du signal EXAFS partiel $\chi_p(k)$.

$$\chi_p(k) = -S_0^2 . \sum_i N_i . \frac{|f_i(p,k)|}{k . r_i^2} . e^{(-2.\sigma_i^2 . k^2)} . e^{\left(\frac{-2.r}{\lambda(k)}\right)} . \sin(2.k.r_i + \varphi_i(k))$$ ***Équation 15***

Avec $\chi_p(k)$: signal EXAFS partiel, S_0^2 : facteur de réduction d'amplitude, N_i : nombre d'atomes i (atomes central + atomes rétro-diffuseurs), $|f_i(p,k)|$: fonction d'amplitude de rétrodiffusion du photon X, k : vecteur d'onde (Å^{-1}), r_i : distance entre les atomes diffuseur i et l'atome sondé, σ_i : facteur de Debye-Waller, $\lambda(k)$: libre parcours moyen du photon X et $\varphi_i(k)$) : déphasage total du photon X

Les chemins de diffusion ont été calculés à partir de la structure cristallographique des matériaux dans le cas des composés de référence, et à partir d'un modèle de maille d'apatite aux iodates (voir paragraphe suivant) pour les apatites substituées, reconstituant la position de chaque atome. La liste des chemins de diffusion a été obtenue avec les programmes ATOMS et FEFF6 (programmes inclus dans le logiciel ARTEMIS). Seuls les chemins directs (diffusion

simple), dont les contributions relatives (calculées par FEFF6) ont été jugées comme étant non négligeables, ont été pris en compte pour la simulation des spectres expérimentaux. Le facteur de réduction d'amplitude S_0^2 (égal à 1,1 pour toutes les simulations de courbes EXAFS) a été déterminé à partir des références cristallines. Il est à noter que les distances r'_i (distances données par la transformée de Fourier de $\chi(k)$) sont décalées par rapport aux distances cristallographiques réelles à cause d'un déphasage noté $\varphi_i(k)$. Généralement la distance donnée par la transformée de Fourier est inférieure de ~ 0,5 Å à la valeur réelle.

En préalable aux analyses du domaine EXAFS de l'apatite aux iodates au seuil K de l'iode, des analyses du domaine EXAFS de $Ca(IO_3)_2.H_2O$ ont été effectuées (seuil identique).

La structure cristalline de la phase $Ca(IO_3)_2.H_2O$ ayant déjà été décrite dans la littérature, l'environnement local de l'iode au sein de ce matériau est connu [ALI92]. Dans une maille de $Ca(IO_3)_2.H_2O$, il y a deux environnements locaux pour l'iode (***Figure 21***). Comme les données expérimentales ne donnent qu'une vision « moyenne » sur les deux sites, un « environnement moyen » a été défini à partir des deux sites cristallographiques distincts dans la structure (***Figure 21***, *flèches violettes*).

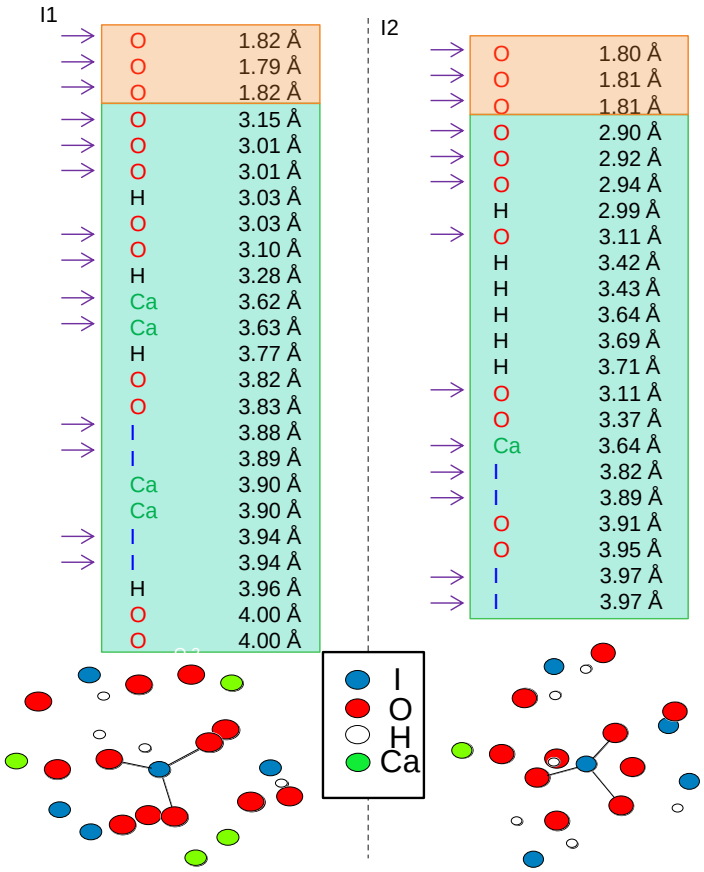


Figure 21 *: environnement local de l'iode dans la phase $Ca(IO_3)_2.H_2O$ avec les différents atomes utilisés pour la modélisation marqués par une flèche*

Les paramètres utilisés pour réaliser les simulations sont résumés dans le ***Tableau 18***. La valeur de R a été définie à partir de données bibliographiques [ALI92].

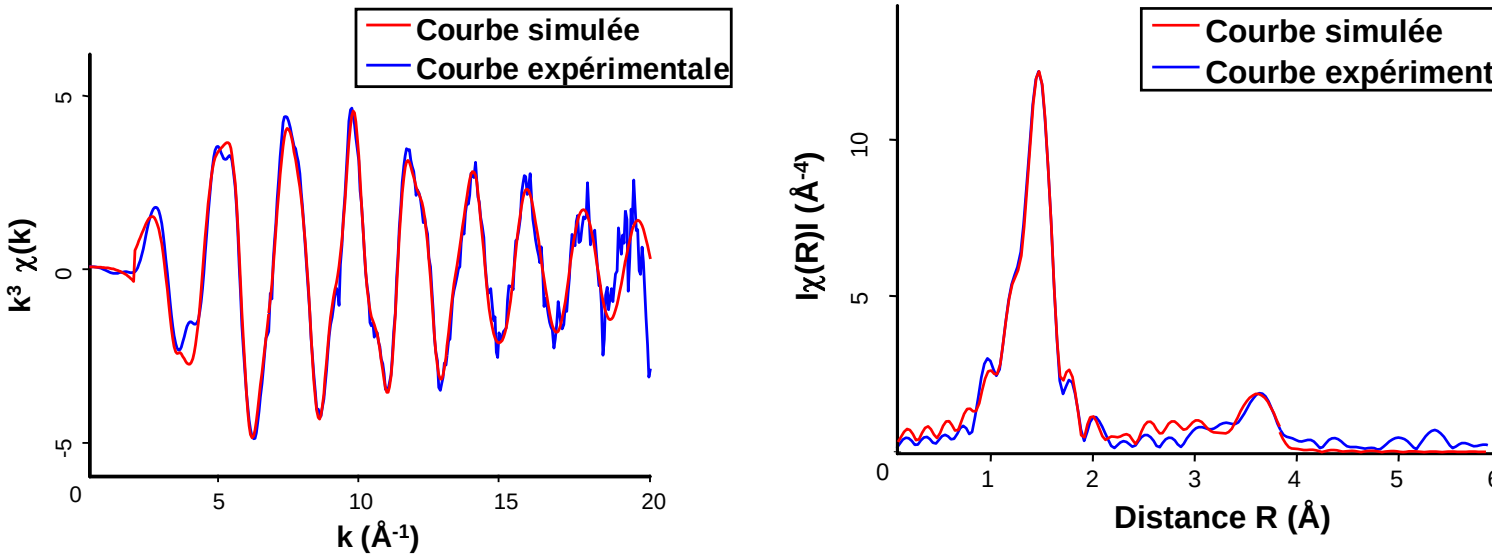
La transformée de Fourier des oscillations du signal EXAFS montre la présence d'un pic centré à ≈ 1,4 Å (***Figure 22, b, courbe bleue***), provoquée par la présence de 3 atomes d'oxygène liés à l'iode. Néanmoins, la présence de ces 3 O autour de l'iode ne permet pas de décrire l'intégralité du signal χ(k) expérimental. Pour reproduire l'intégralité du signal χ(k) expérimental de $Ca(IO_3)_2.H_2O$ à partir de la formule de l'EXAFS, trois autres contributions doivent être ajoutées (***Tableau 18***). Ces simulations permettent de détecter la présence des atomes d'iode distants en moyenne de ~3,9 Å, et des atomes de calcium distants en moyenne de 3,6 Å.

Par conséquent, il est possible de **reconstituer le voisinage de l'atome d'iode sur une distance de 4 Å.** De plus, l'étude de cette référence a permis de déterminer **la valeur de S_0^2 (=1,1)** qui a ensuite été utilisée lors des simulations des oscillations EXAFS des apatites aux iodates.

***Tableau 18** : paramètres utilisés pour réaliser la simulation et position des atomes déduites de la simulation du spectre EXAFS expérimental de $Ca(IO_3)_2.H_2O$.*

S_0^2	ΔE (eV)	R	Atomes	Nombre de voisins*	Distance r (Å)	σ^2 (Å)
1,1	9,61	6.10^{-3}	O	3	1,81 +/- 1.10^{-2}	0,002 +/- 1.10^{-3}
			O	5	2,93 +/- 3.10^{-2}	0,023 +/- 5.10^{-3}
			Ca	1,5	3,61 +/- 2.10^{-2}	0,011 +/- 2.10^{-3}
			I	4	3,92 +/- 1.10^{-2}	0,010 +/- 1.10^{-3}

* le nombre de voisins a été fixé lors des simulations.



(a) (b)

***Figure 22** : comparaison du signal EXAFS dans l'espace k (a) et du module de la transformée de Fourier du signal EXAFS (b) entre le spectre expérimental de $Ca(IO_3)_2.H_2O$ et la courbe simulée au vu de la structure cristallographique de ce matériau*

g. Simulation de la maille d'une apatite aux iodates

Tous les calculs de simulation ont été effectués au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris VI (LCMCP)[9]. Ils permettent de constituer le modèle d'une maille d'apatite aux iodates en utilisant une approche par dynamique moléculaire ab initio pour laquelle un pseudo-potentiel est associé à une base d'ondes planes. Le calcul est réalisé à l'aide du code VASP [KRE96]. L'approximation par le gradient généralisé PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) a été utilisée pour la construction du pseudo-potentiel et ainsi réaliser les calculs DFT périodiques. Les électrons de valence ont été explicitement décrits, et leurs interactions avec le cœur ont été décrites par la méthode Projector Augmented-Wave (PAW).

Dans le cadre de la simulation d'une apatite aux iodates, la structure monoclinique d'une hydroxyapatite a été utilisée comme référence (pour s'affranchir du désordre structural observé le long des colonnes de OH dans les hydroxyapatites hexagonales). Toutes les positions des atomes de chaque modèle ont ensuite été relâchées à 0 degrés Kelvin sans contrainte géométrique mais en fixant les paramètres de maille (a = 9,419 Å ; b = 18,848 Å ; c = 13,768 Å ; γ = 119,98°). L'intégrale sur la première zone de Brillouin a été réalisée en utilisant le

[9] Simulations réalisées par le Pr. Christel Gervais (LCMCP, UMR CNRS 7574, UPMC Université Paris 06, Collège de France)

réseau Monkhirst-Pack 1 × 1 × 1 k-point. La structure de la maille est considérée comme étant optimisée lorsque la différence d'énergie totale lors d'une boucle d'optimisation est inférieure à 10^{-4} eV.

2. Propriétés physico-chimiques des matériaux

a. Analyse ATD/ATG avec analyse des gaz par spectrométrie de masse

L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), permet de mettre en évidence les changements d'état et les changements de masse de composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques et/ou par une perte/gain de masse de l'échantillon. Les analyses ATD/ATG ont été réalisées avec un appareil Setsys Evolution 16-18 (Setaram) équipé du logiciel Calisto. Pour compléter l'étude des propriétés thermiques des apatites aux iodates, l'analyse ATD/ATG a été associée à une analyse des gaz, permettant d'identifier les espèces chimiques se volatilisant. Cette analyse de gaz a été effectuée grâce à un spectromètre de masse Hiden Analytical QGA, équipé du logiciel MASsoft 7 Professional.

L'échantillon, de masse connue, est placé dans un creuset en alumine sur l'un des supports de la canne de mesure, l'autre support étant occupé par un creuset en alumine vide. Une rampe de chauffe de 10 °C.min^{-1} a été appliquée jusqu'à 1000 °C, sous un flux d'air ou d'azote de 20 mL.min^{-1}. Les masses moléculaires mesurées par spectroscopie de masse ainsi que leurs attributions sont regroupées dans le ***Tableau 19***.

Tableau 19 *: masses moléculaires mesurées en spectroscopie de masse et leurs attributions*[10]

Masse moléculaire	Attribution
18	H_2O
32	O_2
127	I
143	IO
254	I_2

[10] La masse moléculaire de I_2O_5 est hors gamme d'analyse

b. Détermination du taux de densification

Le taux de densification des pastilles mises en forme par frittage SPS correspond au rapport entre la masse volumique apparente d'une pastille et la masse volumique théorique du matériau. La masse volumique apparente a été mesurée par pesée hydrostatique. Cette technique permet d'atteindre une précision de ± 0,01 g.cm^{-3}. Elle repose sur le principe de la poussée d'Archimède qui est illustré par l'***Équation 16***.

$$\rho \approx \frac{m_s}{(m_h - m_i)} . \rho_{eau} \qquad \textbf{\textit{Équation 16}}$$

Avec ρ : masse volumique apparente (g.cm^{-3}), m_s : masse sèche (g), m_i : masse immergée (g), m_h : masse humide (g) et ρ_{eau} : masse volumique de l'eau ultrapure à la température de la caractérisation (g.cm^{-3})

Les pastilles présentent une macroporosité dont il faut tenir compte pour déterminer la masse volumique de l'échantillon. Avant analyse, l'échantillon doit être préparé suivant le protocole décrit par la norme NF P18-459 [NF10]. Pour améliorer la précision de la mesure, chaque pesée est reproduite trois fois.

La masse volumique théorique de l'apatite aux iodates a été déterminée avec un pycnomètre à hélium. Les poudres ont été préalablement dégazées pendant 24 heures à température ambiante. Pour chaque poudre, le volume a été déterminé cinq fois (la masse de poudre a été mesurée une seule fois).

c. Suivi de la « prise chimique » d'un ciment apatitique par microcalorimétrie et conductimétrie

Classiquement, le temps de prise correspond à la durée nécessaire pour qu'un système cimentaire passe d'un état visqueux à un matériau préhensible [KOM00-MIY95]. Cette période de rigidification se mesure en suivant un protocole normalisé [EN05] à l'aide d'un prisomètre Vicat. Le volume nécessaire pour réaliser cette caractérisation (200 mL soit environ 400 g de poudre) n'étant pas systématiquement compatible avec les faibles quantités de matière mises en œuvre dans ces travaux, une autre définition a été utilisée. Dans ce mémoire, la notion de « prise chimique », correspondant à la période d'inertie thermique, c'est-à-dire le temps nécessaire avant que les réactions chimiques se produisent, a été utilisé comme définition de la

prise cimentaire. Pour caractériser la prise chimique, un suivi par microcalorimétrie et par conductimétrie a été réalisé.

Comme la réaction de formation d'hydroxyapatite est exothermique, le suivi de celle-ci peut être facilement réalisé par microcalorimétrie [LIU03]. Ces analyses ont été effectuées à l'aide d'un microcalorimètre Setaram C80 équipé du logiciel Setsoft 2000. Les expériences ont été réalisées pendant les six premiers jours de la cure humide à une température de 25 °C +/- 0,5 °C. 2 g de pâte cimentaire ont été versés dans une cellule de mesure et le tout a été placé dans une chambre adiabatique. Le temps de « prise chimique » correspond alors à la durée s'écoulant jusqu'à ce que le dégagement de chaleur soit maximal.

La conductivité de la pâte cimentaire a été mesurée pendant les six premiers jours avec un conductimètre Concort C 861. La pâte cimentaire a été coulée dans une cellule de mesure en PMMA (Ø = 2,5 cm ; H = 8,5 cm ; écart de 3 cm entre électrodes). Le conductimètre a été calibré en utilisant une solution standard de 0,1 mol.L^{-1} de KCl (12,888 mS.cm^{-1} à 25°C). Pour réguler la température pendant l'expérience, la cellule de mesure contient une double paroi permettant une circulation d'eau à 25 °C. Dans ce cas, le temps de prise est défini comme étant le temps nécessaire avant d'observer une diminution de la conductivité [CHA13b].

Néanmoins, afin de confirmer que la « prise chimique » se produit au même moment que la prise mécanique (mesurée par prisométrie Vicat), l'évolution du durcissement de la pâte cimentaire a tout de même été suivie sur un ciment avec iodate mais avec un volume de pâte cimentaire inférieur à l'exigence de la norme (échantillon de 40 mm d'épaisseur). Ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un prisomètre Vicat « CONTROLAB » automatique, contrôlé par le logiciel « Application Controlab Prisomètre ». 220 g de pâte cimentaire ont été versés dans un moule en plastique de forme tronconique. L'intervalle de temps entre chaque mesure a été adapté en fonction du temps de « prise chimique » de la pâte cimentaire.

d. Tests de lixiviation statique d'une phase pure d'apatite aux iodates

Au cours de la thèse, une étude sur les performances de résistance à l'altération aqueuse de l'apatite aux iodates a été menée. Cette étude a consisté à réaliser des tests de lixiviation sur une phase pure d'apatite aux iodates en mode statique. Les tests en mode statique en Savillex® ont été privilégiés par rapport aux tests en mode dynamique, tels que les tests de type Soxhlet, du fait de leur plus grande simplicité de mise en œuvre.

Ces tests ont été effectués sur des échantillons d'apatite aux iodates élaborée par co-précipitation puis densifiée par frittage SPS. Les pastilles ont été broyées manuellement au mortier puis tamisées pour pouvoir sélectionner une classe granulométrique. La poudre tamisée a ensuite été laissée à décanter dans une solution d'éthanol avec élimination de la fraction surnageant (pour éliminer la présence de fines). Au cours de la thèse, deux types de tests ont été menés :

- Des tests destinés à évaluer le comportement du matériau à « faible » progrès d'altération**.**

Ces tests sont généralement réalisés sur **une durée de 6 jours** avec **un faible rapport surface de solide sur volume de solution altérante, noté S/V (entre 0,1 et 10) (*Équation 17*)**.

$$S/V \approx \frac{S_{BET}.m_E}{V_{eau}} \qquad \textit{Équation 17}$$

Avec S/V : rapport surface de matériau sur volume de solution (cm^{-1}), S_{BET} : surface BET de l'échantillon ($cm^2.g^{-1}$), m_E : masse de l'échantillon (g) et V_{eau} : volume d'eau (cm^3)

La classe granulométrique comprise entre **63 µm et 125 µm** a été sélectionnée. La valeur du rapport **S/V** est de **8 cm^{-1}**. Les raisons de ces choix seront discutées dans le ***chapitre V, partie I/2/b***. Ces tests ont été effectués dans **un volume de 1 L sous forte agitation magnétique** (***Figure 23, a***). Ils ont été réalisés à 3 températures différentes (respectivement **30 °C, 40 °C et 50 °C**) afin d'estimer l'énergie d'activation de la vitesse d'altération initiale. La température de 50 °C est une valeur limite pouvant être imposée par la thermique des colis de verres de haute activité et l'hydrodynamique du site de stockage du colis « iode » qui ne possède pas par ailleurs de caractère thermogène propre.

- Des tests destinés à évaluer le comportement du matériau à « fort » progrès d'altération.

Ces tests sont généralement réalisés sur **une durée de 60 jours** avec de **forts rapports S/V (S/V ≥ 10)**. La classe granulométrique comprise entre **20 µm et 40 µm** a été sélectionnée. Ces tests ont été effectués à une **température de 50 °C** dans un volume de 500 mL d'eau sans agitation (***Figure 23, b***). Deux milieux d'altération ont été étudiés : l'eau pure et l'eau du COx. L'eau du COx correspond à l'eau interstitielle présente sur le site de stockage dont la composition chimique est en équilibre avec la roche argileuse du milieu Callovo-Oxfordien.

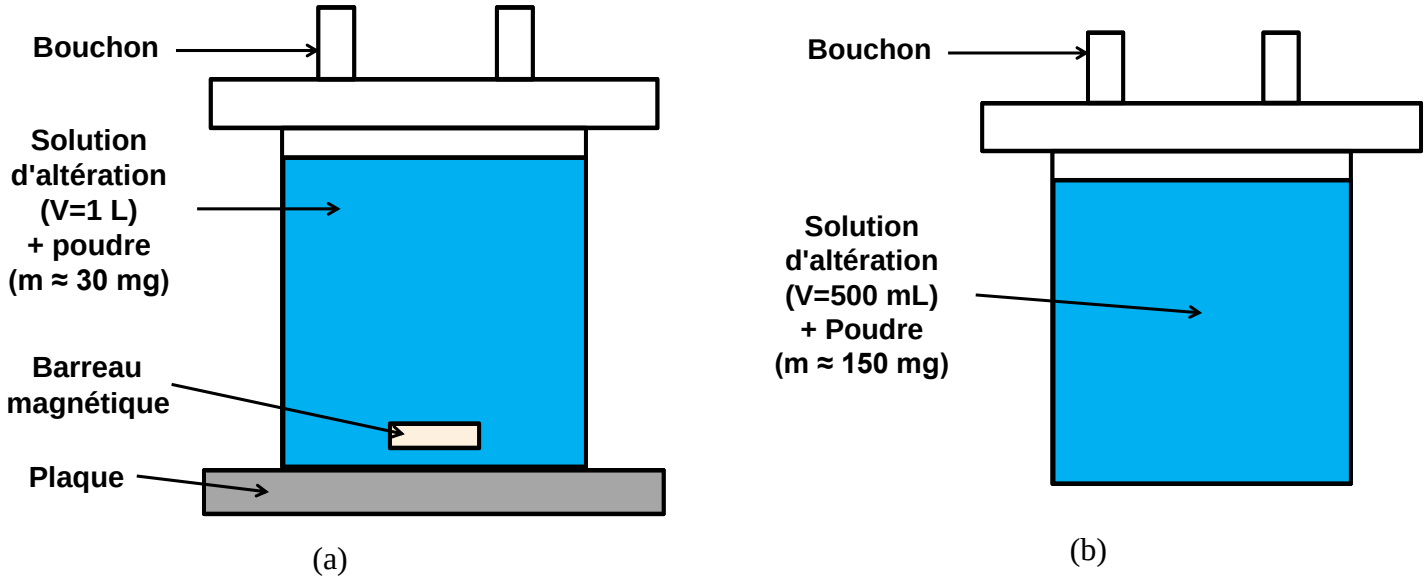


***Figure 23** : schéma du test en Savillex® destiné à évaluer le comportement du matériau à « faible » progrès d'altération (a) et à « fort » progrès d'altération (b)*

Après avoir mis en suspension la poudre, le Savillex® est scellé par ajout de ruban en Téflon® puis mis dans une étuve dont la température est contrôlée à +/- 1 °C. Des prélèvements de 5 mL de solution sont réalisés au niveau du bouchon à des intervalles de temps définis dans le ***Tableau 20*** et la valeur de pH du milieu est mesurée.

***Tableau 20** : échéances de temps pour les prélèvements de solution*

Nom des tests	Echéance de temps									
Tests à court terme (h)	1	2	3	4	5	6	7	8	24	32
Tests à long terme (j)	1	3	6	7	14	21	28	35	42	60

Le pH-mètre est préalablement étalonné avec une solution d'un mélange de 0,025 mol.L^{-1} de KH_2PO_4 et de 0,025 mol.L^{-1} Na_2HPO_4 (Hanna instrument 6,86) (pH=6,85 à 30 °C, 6,84 à 40 °C et 6,83 à 50 °C) et avec une solution de 0,01 mol.L^{-1} de $Na_2B_4O_7$, 10 H_2O (Hanna instrument 9,18) (9,14 à 30 °C, 9,07 à 40 °C et 9,01 à 50 °C). Le réacteur est pesé avant et après chaque prélèvement afin de déterminer la perte en eau causée par l'évaporation entre deux prélèvements.

Les poudres d'apatite aux iodates lixiviées ont été caractérisées par DRX et par MEB, afin de voir si des phases secondaires se seraient formées. A partir de l'évolution des concentrations (déterminées par ICP-OES), l'existence d'un régime initial d'altération ou d'un régime résiduel

d'altération a été vérifiée. Puis, un ou plusieurs éléments traceurs de l'altération ont été déterminés. Enfin, les vitesses d'altération ont été calculées. Les résultats des dosages ICP-OES et les relevés de la valeur de pH pour l'ensemble des tests sont tabulés dans l'***Annexe 3***. Lors de cette étude, la limite de solubilité de l'hydroxyapatite choisi pour déterminer la possible précipitation de cette phase est de 87,0 à 25 °C [VIE84] (cf. ***Annexe 4***).

La stratégie générale d'exploitation est donnée en ***Annexe 5***.

3. Dosage de l'iode

a. Dosage indirect par électrode spécifique

Cette technique de dosage permet de déterminer de façon indirecte la quantité d'iode présent dans le solide obtenu par co-précipitation. Pour cela, on procède à un dosage de l'iode présent dans le filtrat issu de la solution de synthèse (iode résiduel) et dans le filtrat issu de la solution de lavage (iode physisorbé).

Le dosage de l'iode a été effectué avec une électrode spécifique de marque Thermo Scientific Orion Products. Cette méthode de dosage implique une étape de réduction de l'ion iodate en iodure par ajout d'acide ascorbique ($C_6H_8O_6$). La gamme d'utilisation optimale de ce réducteur est comprise entre des valeurs de pH de 2 à 6, avec un maximum de stabilité autour de 4.

Une droite d'étalonnage du potentiel de la solution en fonction du logarithme de la concentration en iodure est réalisée à partir d'étalons d'iodure de potassium (***Figure 24***). Les valeurs du potentiel des solutions sont très dépendantes des conditions extérieures (température des solutions). Ainsi, la courbe d'étalonnage doit être recalculée à chaque campagne de mesure.

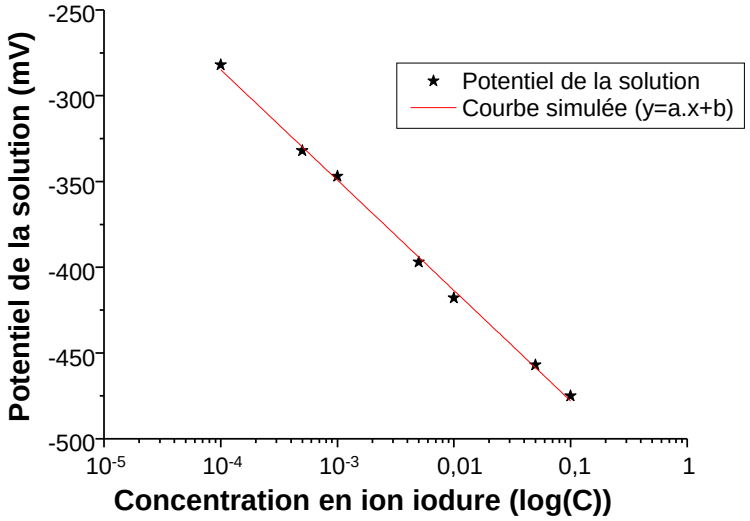


***Figure 24** : courbe d'étalonnage classique traduisant la relation de proportionnalité entre le potentiel de la solution et la concentration en ion iodure*

Du fait de la différence de concentration en iodate dans les filtrats issus des solutions de synthèse par rapport aux filtrats issus des solutions de lavage, deux protocoles expérimentaux ont été mis en place pour chaque type :

- Pour les filtrats issus des solutions de synthèse, un volume de 5 mL est dilué dix fois dans de l'eau ultrapure. La solution est ensuite acidifiée pour stabiliser la valeur de pH autour de 4 par ajout de HNO_3. Puis, une solution de 12,5 mL d'acide ascorbique à 22 $mmol.L^{-1}$ est ajoutée.

- Pour les filtrats issus des solutions de lavage, un volume de 20 mL de filtrat est dilué deux fois dans de l'eau ultrapure. La solution est ensuite réduite par ajout de 10 mL d'une solution d'acide ascorbique à 22 $mmol.L^{-1}$.

A partir de ces valeurs de concentration en iode, le coefficient de partage entre la quantité d'iode incorporé dans le solide et la quantité d'iode initialement pesée a pu être calculé selon l'***Équation 18***. Ce coefficient de partage tient compte à la fois de la quantité d'iode restée en solution à l'issue de la synthèse, mais également de la quantité d'iode éliminable par lavage des poudres. L'efficacité du protocole de lavage est considérée comme étant de 100 %.

$$CP_I \approx 1 - \frac{[I_S]V_S + [I_L]V_L}{\frac{m_{Ini}}{M_{Ini}}}$$ ***Équation 18***

Avec $[I_s]$: concentration en iode dans le filtrat issu de la solution de synthèse (mol.L^{-1}), V_s : volume total de solution de synthèse (L), I_l : concentration en iode dans le filtrat issu de la solution de lavage (mol.L^{-1}), V_s : volume du prélèvement issu de la solution de lavage (L), m_{Ini} : masse d'iodate d'ammonium mis initialement en solution (g) et M_{Ini} : masse molaire de l'iodate d'ammonium (192,941 g.mol^{-1})

Ce coefficient de partage permet de remonter au taux d'incorporation en iode dans l'apatite obtenue par co-précipitation par l'intermédiaire de l'***Équation 19.***

$$\%_I = \frac{CP_I . m_{ini} . \frac{M_I}{M_{NH4IO3}}}{m_{HA-CaI}}$$ ***Équation 19***

Avec $\%_I$: taux d'incorporation en iode, CP_I : Coefficient de partage, m_{ini} : masse d'iodate d'ammonium mis initialement en solution (g), M_I : masse molaire de l'iode (126,9 g.mol^{-1}), M_{NH4IO3} : masse molaire de l'iodate d'ammonium (192,941 g.mol^{-1}), m_{HA-CaI} : masse d'apatite aux iodates obtenue à la fin de l'élaboration

b. Dosage direct par extraction de l'iode (traitement thermique), suivi d'un dosage par chromatographie ionique

Un dosage direct de l'iode contenu dans un échantillon solide a été effectué pour valider la méthode de détermination indirecte présentée au paragraphe précédent. Celui-ci repose sur la volatilisation totale de l'iode lors d'un traitement thermique en atmosphère oxydante (sous O_2 pur). L'iode gazeux (quelle que soit sa forme chimique (organique ou inorganique)) est ensuite piégé dans une solution de soude et ainsi stabilisé sous forme iodure. La solution est dosée par chromatographie ionique. Ce dosage a été réalisé au laboratoire d'analyse du CNRS de Solaize.

c. Analyse des solutions d'altération par ICP-OES

Les prélèvements issus des tests de résistance à l'altération de l'apatite aux iodates ont été analysés par ICP-OES sur un spectromètre ARCOS piloté par le logiciel Spectro Smart Analyser Vision (Ametek).

Selon la pratique courante en ICP, pour le dosage des éléments autres que l'iode, un millilitre de la solution prélevée a été dilué dans une solution à 2%$_{mass}$ d'acide nitrique. Dans

ces conditions, la valeur de pH est suffisamment faible pour que l'ion IO_3^- se réduise en I_2. Par conséquent, un autre millilitre de la solution prélevée a été dilué dans une solution d'ammoniaque à 2%$_{mass.}$ afin de doser spécifiquement l'iode.

IV. BIBLIOGRAPHIE

[ALI92] : Alici E., Schmidt T., Lutz H.D., "On calcium bromates and iodates – crystal – structure, X-ray, IR and Raman spectroscopical and thermoanalytical investigations", Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie, vol.608, p.135-144, 1992

[ANT07] : Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T., "Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites", Biomaterials, vol.28, p.3043-3054, 2007

[BAL73] : Balichev T.G., Petrova G.A., "Vibrational-spectra of IO3 ion in alkali iodates", Journal of Structure Chemistry (Zhurnal struktunoi Khimii) vol.14, p.463-470, 1973

[CAM05] : Camire C.L., Gbureck U., Hirsiger W., Bohner M., "Correlating cystallinity and reactivity in an alpha-tricalcium phosphate", Biomaterials, vol.26, p.2787-2794, 2005

[CAZ04] : Cazalbou S., Combes C., Eichert D., Rey C., Glimcher M.J., "Poorly crystalline apatites : evolution and maturation in vitro and in vivo". Journal of Bone and Mineral Metabolism, vol.22, p.310-317, 2004

[CHA13b] : Champenois J.B., Coumes C.C.D., Poulesquen A., Le Bescop P., Damidot D., "Beneficial use of a cell coupling rheometry, conductimetry, and calorimetry to investigate the early age hydration of calcium sulfoaluminate cement", Rheologica Acta , vol.52, p.177-187, 2013

[CIC11] : Cicek G., Aksoy E.A., Durucan C., Hasirci N., "Alpha-tricalcium phosphate (alpha-TCP): solid state synthesis from different calcium precursors and the hydraulic reactivity", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.22, p.809-817, 2011

[COM00] : Combes C., Rey C., Mounic S., "Identification and evaluation of HPO_4 ions in biomimetic poorly crystalline apatite and bone mineral", Key Engineering Materials -Proceeding, vol. 192-195, p.143-146, 2000

[DEM12] : Demnati I., Grossin D., Combes C., Parco M. Braceras I., Rey C., "A comparative physico-chemical study of chloroapatite and hydroxyapatite: from powders to plasma sprayed thin coating", Biomedical Materials, vol.7, article n° 054101, 2012

[DUR65] : Durig J.R., Bonner O.D., Breazeal W.H., "Raman studies of iodic acid and sodium iodate", Journal of physical chemistry, vol.69, p.3886-3892, 1965

[EN05] : EN-196-3, "Methods of testing cement : determination of setting times and soundness", 2005

[GRO10] : Grossin D., Rollin-Martinet S., Estournes C., Rossignol F., Champion E., Combes C., Rey C., Chevallier G., Drouet C., "Biomimetic apatite sintering at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects", Acta Biomaterialia, vol.6, p.577-585, 2010

[KRE96] : Kresse G., Furthmuller J., "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set" , Physical Review B, vol.54, p.11169-11186, 1996

[KOM00] : Komath M., Varma H.K., Sivakumar R., "On the development of an apatitic calcium phosphate bone cement", Bulletin of materials science, vol.23, p.135-140, 2000

[LAU11] : Laurencin D. Almora-Barrios N., de Leeuw N.H., Gervais C., Bonhomme C., Mauri F., Chrzanowski W., Knowles J.C., Newport R.J., Wong A., Gan Z.H., Smith M.E., "Magnesium incorporation into hydroxyapatite", Biomaterials, vol.32, p.1826-1837, 2011

[LIU03] : Liu C.S., Shao H.F., Chen F.Y., Zheng H., "Effects of the granularity of raw materials on the hydration and hardening process of calcium phosphate cement", Biomaterials vol.24, p.4103-4113, 2003

[MAR66] : Margot-Marette H., Riboud P.V., "Study of liquidus temperatures of CaO-P2O5-SiO2-Iron oxide system .I. 15 percent FeO" Memoires Scientifiques de la revue de metallurgie, vol.63, p.959-967, 1966

[MAR04] : Markovic M., Fowler B., Tung M., "Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material", Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, vol.109, p.553-568, 2004

[MIY95] : Miyamoto Y., Ishikawa K., Fukao H., Sawada M., Nagayama M., Kon M., Asaoka K., "In-vivo setting behavior of fast-setting calcium-phosphate cement", Biomaterials, vol.16, p.855-860, 1995

[MOS10] : Moseke C., Gbureck U., "Tetracalcium phosphate: Synthesis, properties and bio-medical application", Acta Biomaterialia, vol.6, p.3815-3823, 2010

[NAK86] : Nakamoto K., "Infrared and RAMAN Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley, New York (New York, USA), p.324, 1986

[NF10] : NF P18-459, "Beton_Essai pour béton durci_Essai de porosité et de masse volumique", 2010

[PEN97] : Penel G., Leroy G., Rey C., Sombret B., Huvenne J.P., Bres E., "Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxy-apatite powders", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.8, p.271-276, 1997

[PEN98] : Penel G., Leroy G., Rey C., Bres E., "MicroRaman spectral study of the PO_4 and CO_3 vibrational modes in synthetic and biological apatite", Calcified Tissue International, vol.63, p.475-481, 1998

[RAV05] : Ravel B., Newville M., "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT", Journal of Synchrotron Radiation, vol.12, p.537-541, 2005

[RAY01] : Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D. Laval J.P., "Determination of calcium/phosphorus atomic ration of calcium phosphate apatite using X-ray diffractometry", Journal of American Ceramic Society, vol.84, p.359-366, 2001

[RAY02a] : Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P., "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders", Biomaterials, vol.23, p.1065-1072, 2002

[REY90] : Rey C., Shimizu M., Collins B., Glimcher J., "Resolution-Enhanced Fourier Transform Infrared Spectroscopy Study of the Environment of Phosphate Ions in the Early Deposits of a Solid Phase of Calcium Phosphate in Bone and Enamel and their Evolution with Age. I: Investigation in the ν_4 PO_4 Domain", Calcified Tissue International, vol.46, p.384-394, 1990

[REY07] : Rey C., Combes C., Drouet C., Sfihi H., Barroug A., "Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implication for biominerals and biomaterials", Materials Science and Engineering C - proceeding, vol.27, p.198-205, 2007

[SAR97] : Sargin Y., Kizilyalli M., Telli C., Guler H., "A new method for the solid-state synthesis of tetracalcium phosphate, a dental cement: X-ray powder diffraction and IR studies", Journal of the European ceramic society, vol.17, p.963-970, 1997

[VAN12] : Vandecandelaere N., Rey C., Drouet C., "Biomimetic apatite-based biomaterials: on the critical impact of synthesis and post-synthesis parameters", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.23, p.2593-2606, 2012

CHAPITRE III

ELABORATION D'UNE APATITE AUX IODATES PAR CO-PRECIPITATION

Dans ce chapitre, la possibilité d'incorporer une quantité pondérale d'iode sous forme iodate dans la structure d'une hydroxyapatite élaborée par précipitation est investiguée. En effet, aucune étude antérieure n'a apporté la preuve de la possibilité de synthétiser ce nouveau matériau. Le positionnement de l'iode dans la maille et son influence sur les atomes se situant à son voisinage sont précisés. Ensuite, l'influence de certains paramètres de synthèse est étudiée afin d'identifier les conditions permettant de maximiser le taux d'incorporation en iode.

I. STRUCTURE ET COMPOSITION D'UNE APATITE PHOSPHOCALCIQUE CONTENANT DE L'IODE

La démonstration formelle de l'incorporation d'iode sous forme iodate dans la structure d'une hydroxyapatite élaborée par co-précipitation a été effectuée en plusieurs étapes. Le protocole expérimental suivi pour élaborer l'apatite à l'iode (notée HA-CaI) est celui décrit dans le ***chapitre II, partie I/1/a***. Par ailleurs, une poudre d'hydroxyapatite phosphocalcique, notée HAp, utilisée comme référence a aussi été élaborée suivant le même protocole, mais en l'absence d'iodate dans la solution.

1. Structure cristalline

La poudre de HA-CaI et la poudre de référence HAp (sans iode) ont été caractérisées par DRX (***Figure 25***).

Tous les pics présents sur le diffractogramme sont indexés par la fiche JCPDS [84-1998] correspondant à une hydroxyapatite de structure cristalline $P6_3/m$ (***Figure 25***). **La poudre élaborée par co-précipitation en présence d'iodates en solution est donc bien constituée d'une seule phase cristallisée de structure apatite**. La seule différence entre les diffractogrammes de HAp et HA-CaI est la forte atténuation/disparition du pic caractéristique de la famille de plans (1 0 0) sur celui de HA-CaI. Ceci pourrait être la conséquence d'une modification de la composition de ces plans.

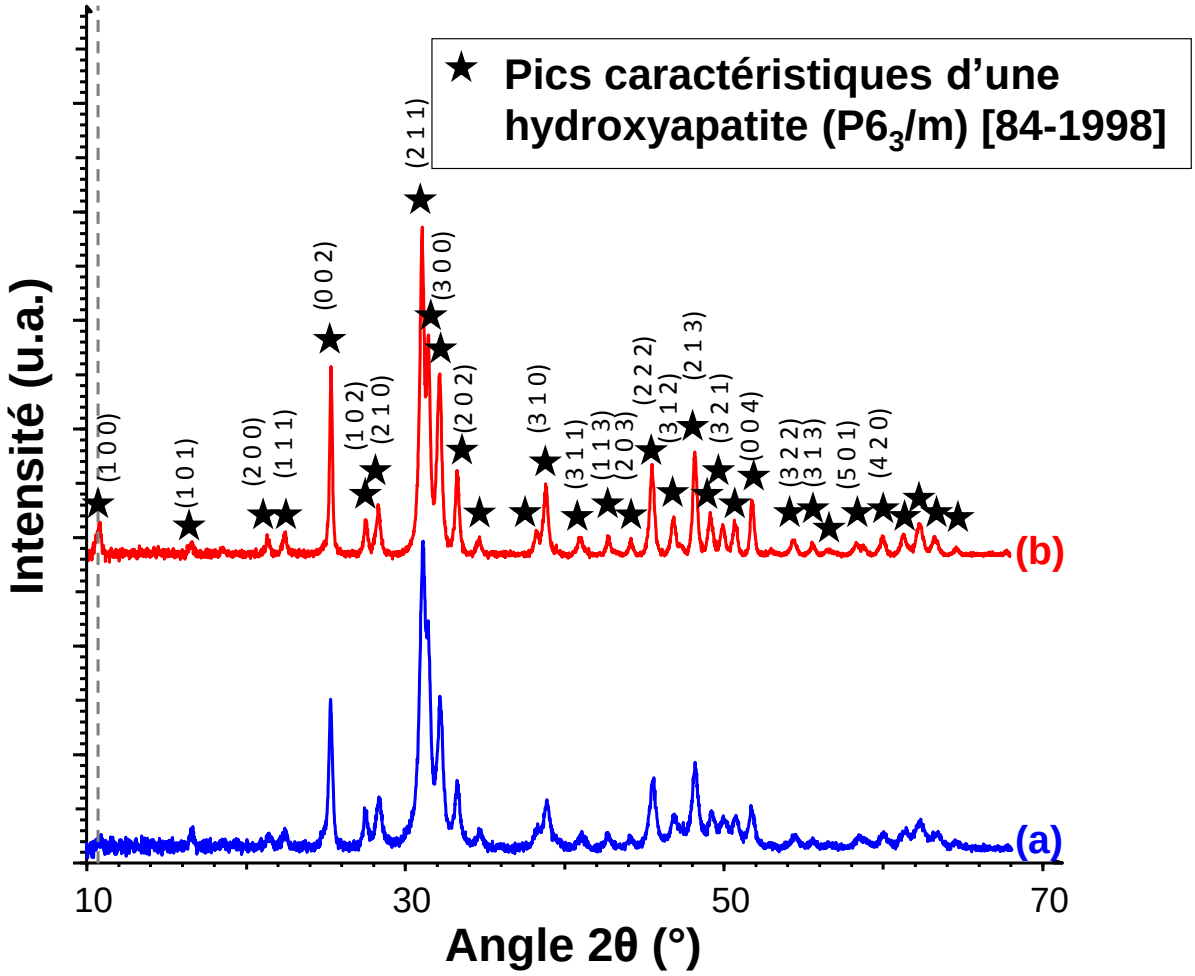


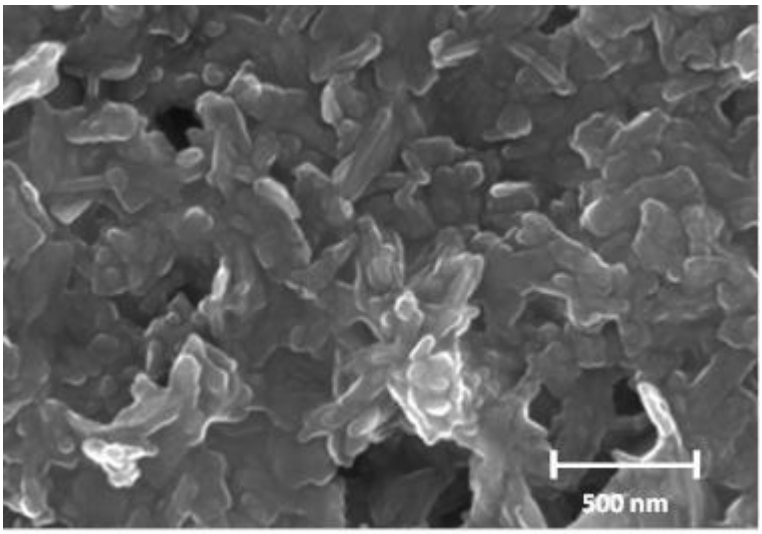
***Figure 25** : diffractogramme de poudres de HA-CaI (a) et de HAp (b) élaborées par précipitation*

2. Etude de la présence d'iode dans le solide

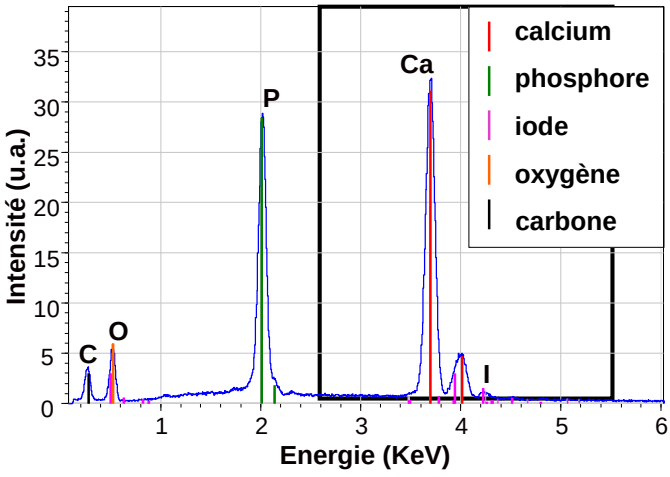
a. Morphologie et composition élémentaire des grains

La poudre HA-CaI a été observée avec un microscope électronique à balayage (***Figure 26***). La poudre est constituée de grains anisotropes de taille inférieure à 1 µm (***Figure 26, a***) caractéristiques des hydroxyapatites élaborées par co-précipitation [SAE03]. La présence des éléments phosphore, oxygène et calcium (***Figure 26, b***) montre que les grains observés correspondent à une phase phosphocalcique. La présence de la raie $L_{\beta II}$ (4,2 keV) de l'iode sur tous les spectres EDX **atteste de la présence de cet élément dans la poudre** (***Figure 26, b et c***)[11].

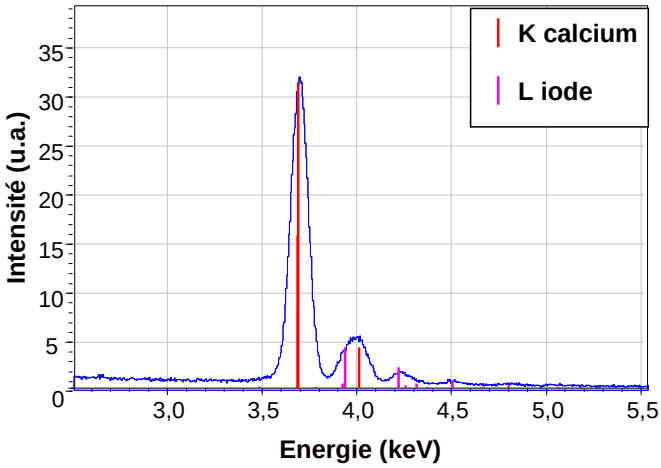
[11] L'analyse de la composition chimique d'un cristal isolé ne peut être cependant effectuée à cause de leur taille relative, par comparaison à la profondeur d'échappement des rayons X caractéristiques de l'ordre de 2,3 µm



(a)



(b)



(c)

Figure 26 *: photo MEB de HA-CaI (a), spectres EDX entre 0 keV et 6 keV (b) et zoom sur la zone d'énergie correspondant aux raies L_β de l'iode (entre 2,5 keV et 5,5 keV représenté par le carré noire sur la figure b) (c)*

b. Quantification de l'iode dans le solide

Afin de quantifier l'iode présent dans le solide, un dosage indirect de celui-ci par électrode spécifique a été réalisé. Ce dosage montre que 32 +/- 5 % de l'iode mis initialement en solution est incorporé dans la phase solide**, ce qui correspond à un taux d'incorporation en iode dans**

HA-CaI de 7 +/- 1 $\%_{mass.}$.[12] Ce taux d'incorporation en iode est comparable à celui des iodoapatites vanado-plombeuses [AUD97-AUD06].

Cette valeur du taux d'incorporation a été confirmée à l'erreur de mesure près par un dosage direct de l'iode présent dans le solide (7,0 +/- 1 $\%_{mass}$). La quantification de l'iode par électrode spécifique est donc une méthode de mesure fiable et sera utilisée par la suite en raison de sa plus grande simplicité de mise en œuvre.

3. Spéciation de l'iode

Afin de déterminer la forme chimique de l'iode présent dans le solide, une étude de la spéciation de cet élément a été effectuée par spectroscopie Raman (***Figure 27***).

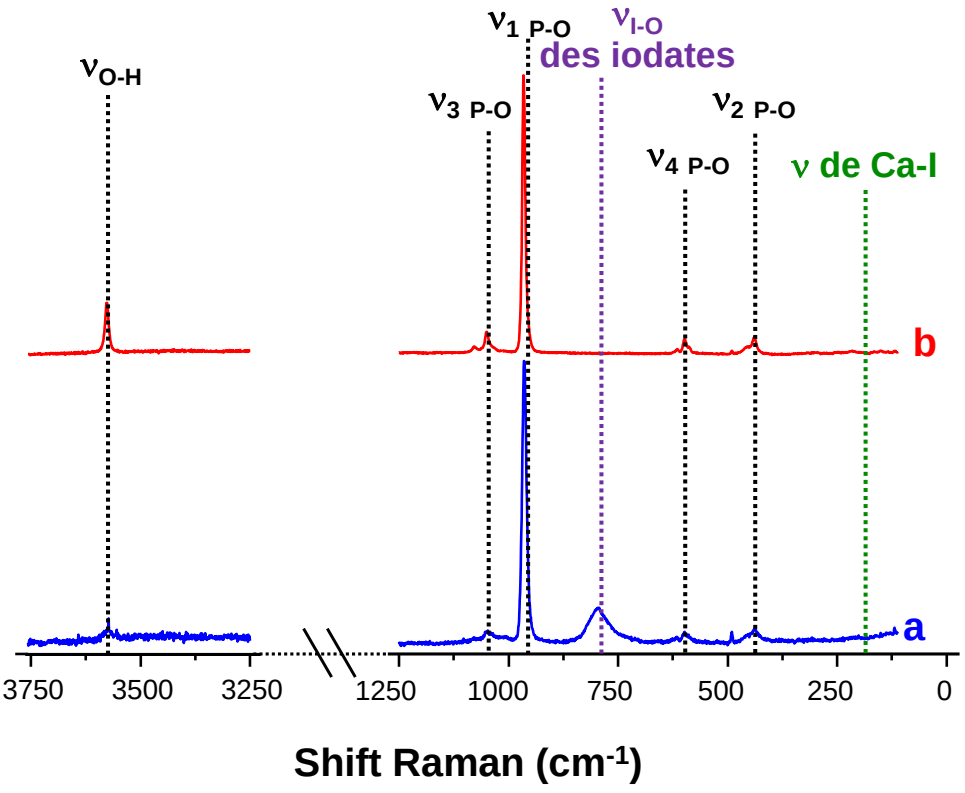


***Figure 27** : spectre Raman de HA-CaI (a) et de HAp (b) entre 3750 et 3250 cm^{-1} (à gauche) et entre 1250 et 100 cm^{-1} (à droite)*

[12] Comme démontré en détail dans l'**annexe 6**, la proportion d'iode qui s'est physisorbée en surface de l'apatite HAp est inférieure à 0,4 $\%_{mass.}$. Ce résultat démontre que **la capacité de physisorption de l'iode** peut être considérée comme **négligeable.**

Les principales bandes de vibration Raman caractéristiques d'une hydroxyapatite phosphocalcique (cf. ***chapitre II, parti III/1/*d**)[13] sont observées sur les deux échantillons : la poudre de référence, HAp, et la poudre contenant de l'iode, HA-CaI (***Figure 27***). Un pic supplémentaire à 770 cm^{-1}, caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison I-O des iodates [DUR65-BAL73], est présent sur le spectre de HA-CaI. En revanche, la bande de vibration à 180 cm^{-1} [LID04], caractéristique de la liaison calcium-iodure, n'est pas observée sur le spectre de HA-CaI (***Figure 27, a***). **Ainsi, l'iode s'incorpore dans le solide uniquement sous forme iodate.**

Aucune modification significative des bandes de vibration caractéristiques des ions PO_4^{3-} apatitiques n'est observée en comparant le spectre obtenu pour l'échantillon HAp et celui de l'échantillon HAp-CaI. Seul une diminution de l'intensité relative du pic caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison O-H des hydroxyles apatitiques (3575 cm^{-1}) par rapport à la bande de vibration ν_1 (961 cm^{-1}) des PO_4^{3-} apatitiques est à noter (***Figure 27***). Ce dernier point sera discuté plus amplement dans la suite.

4. Conclusion

Une poudre monophasée de structure apatitique dans laquelle **l'iode est bien incorporé dans la structure de l'apatite uniquement sous forme iodate est obtenue à partir de la synthèse par co-précipitation. Le taux d'incorporation d'iode est de 7 +/- 1 %$_{mass.}$** Néanmoins, il est à noter que la totalité de l'iode initialement mis en solution ne s'incorpore pas dans la structure de l'apatite HA-CaI : 68 +/- 5 % de l'iode mis initialement en solution reste en solution.

II. POSITION ET ENVIRONNEMENT LOCAL DE L'IODATE DANS LA MAILLE D'UNE HA-CAI

L'incorporation d'iodate n'entraîne pas de modification significative de la structure de l'apatite, mise à part une diminution de l'intensité du pic de vibration des OH^- apatitiques en spectroscopie Raman et la disparition du pic caractéristique de la famille de plans (1 0 0) en diffraction des rayons X. Ces résultats suggèrent que des modifications structurales ont lieu le

[13] ν_2 des $PO_4^{3-}{}_{apatitique}$ à 470 cm^{-1}, ν_4 des $PO_4^{3-}{}_{apatitique}$ entre 610 et 560 cm^{-1}, ν_1 des $PO_4^{3-}{}_{apatitique}$ à 961 cm^{-1}, ν_3 des $PO_4^{3-}{}_{apatitique}$ entre 1000 et 1080 cm^{-1} et ν des $OH^-{}_{apatitique}$ à 3580 cm^{-1} (cf. ***chapitre II, parti III/1/d***).

long des colonnes des OH^- dans la structure de HA-CaI, avec notamment une diminution du nombre de ces groupements OH^-. Néanmoins, cette constatation ne permet pas de statuer de façon définitive sur la position de l'ion iodate dans la maille.

Une étude structurale est donc nécessaire pour pouvoir déterminer la position de l'ion iodate, et ainsi proposer un modèle structural de HA-CaI. L'analyse structurale à l'échelle moléculaire à partir de sondes locales telles que la RMN et la spectroscopie d'absorption des rayons X a été réalisée.

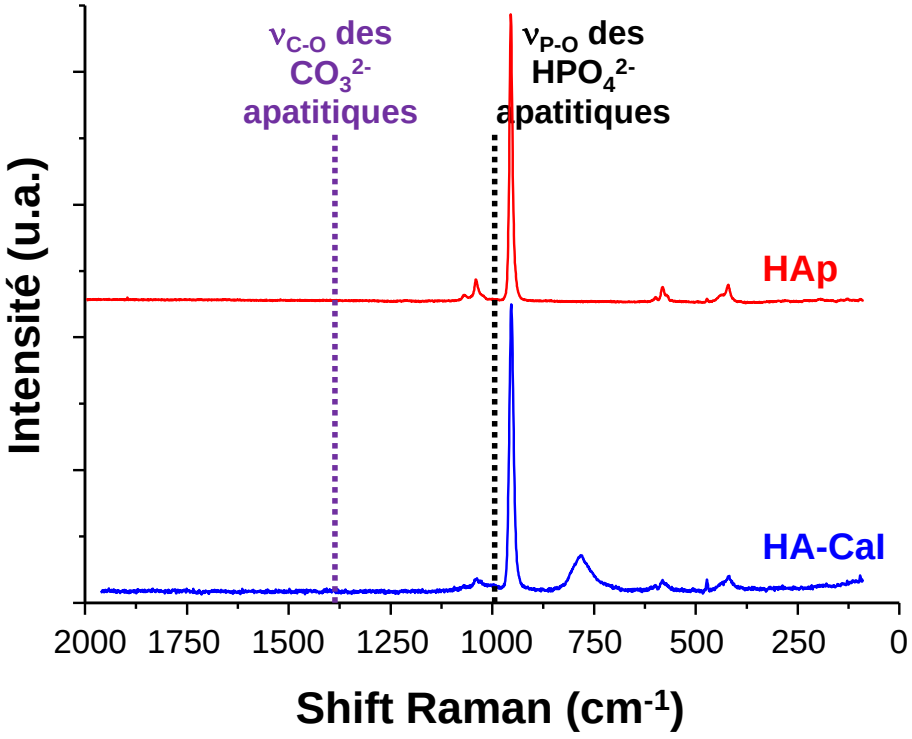
1. Site d'incorporation des ions iodates

a. Détermination des ions présents dans l'apatite aux iodates

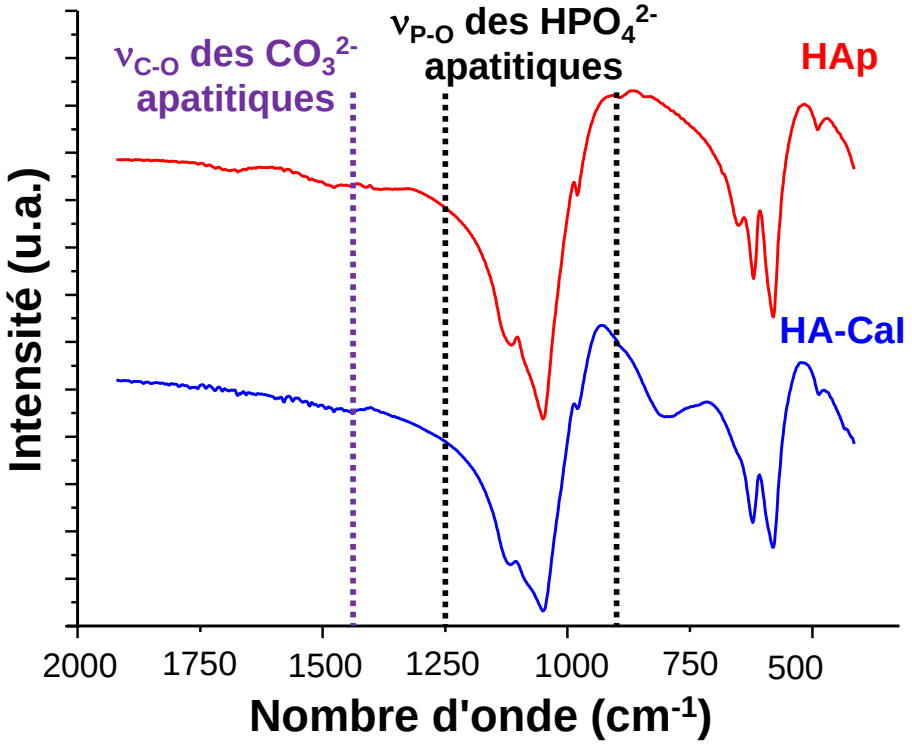
L'analyse élémentaire par EDX a démontré que le matériau était constitué des éléments calcium, phosphore et iode. En raison du mode de préparation des échantillons, la présence de carbone ne peut pas être exclue sur la base de cette analyse. Différents environnements peuvent être associés à ces éléments, Ceux-ci ont en particulier été déterminés par des techniques spectroscopiques. La présence d'ions HPO_4^{2-} et/ou CO_3^{2-} a notamment été recherché.

Les bandes de vibration des groupements CO_3^{2-} apatitiques [ANT07-MAS08] et HPO_4^{2-} apatitiques [PEN98] sont de très faible intensité (voire indétectables) sur les spectres Raman (***Figure 28, a***) et IR-TR (***Figure 28, b***). Ce résultat souligne la très faible concentration de ces ions dans le matériau.

La **maille cristalline de HA-CaI est donc composée principalement des ions Ca^{2+}, PO_4^{3-}, OH^- et IO_3^-.**



(a)



(b)

***Figure 28** : spectres Raman (a) et IR-TR (b) de HAp et de HA-CaI*

b. Détermination du rapport Ca/P de HA-CaI

En vue d'établir la formule chimique exacte de HA-CaI, le rapport Ca/P a été évalué à l'aide du protocole expérimental décrit dans le ***chapitre II, partie III/1/c***[14].

Le diffractogramme de HA-CaI après traitement thermique révèle la présence d'une seule phase cristalline de structure apatitique [fiche JCPDS : 84-1998] (***Figure 29***). Par conséquent, **le rapport Ca/P de HA-CaI est équivalent à celui d'une hydroxyapatite stœchiométrique, soit 1,667.**

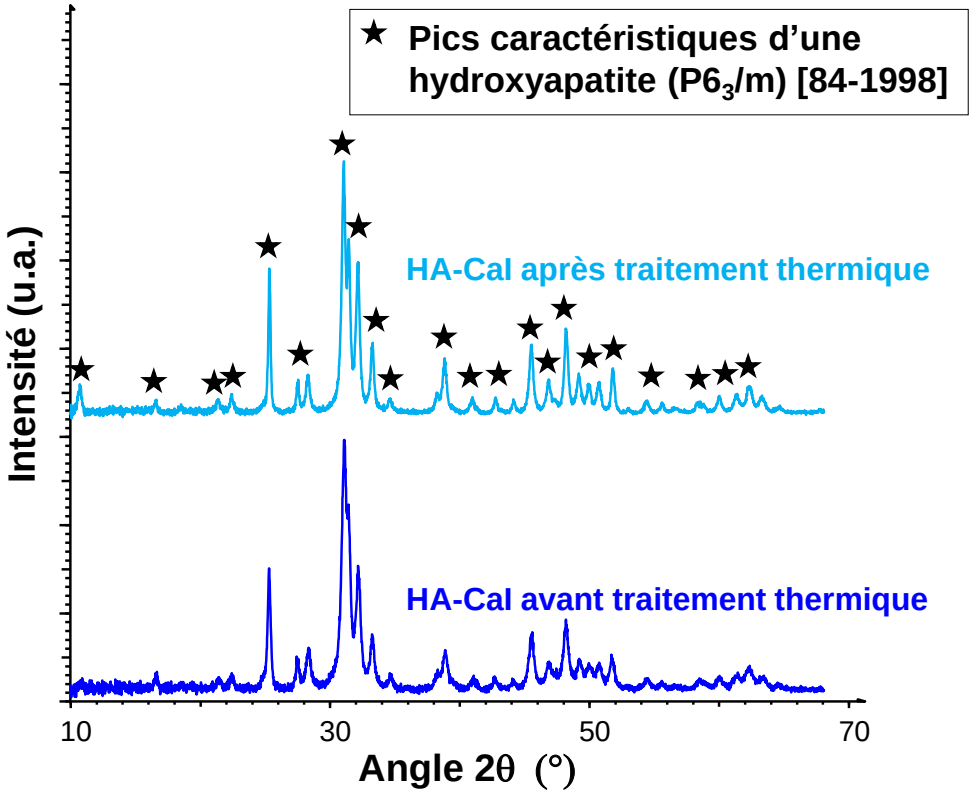


Figure 29 *: diffractogrammes de rayons X de HA-CaI avant et après un cycle thermique à 1000 °C*

Il est toutefois intéressant de noter que la présence du pic caractéristique de la famille de plans (1 0 0) sur le diffractogramme de HA-CaI traité thermiquement. Une explication à ce phénomène sera donnée ultérieurement (cf. c***hapitre IV, partie I***).

[14] La démonstration de l'applicabilité aux apatites aux iodates du protocole expérimental décrit par Raynaud [RAY01] pour la détermination du rapport Ca/P sera menée dans le ***chapitre IV, partie I***

c. Substitutions possibles de l'ion iodate dans un phosphate de calcium de structure apatitique

Dans la phase HA-CaI, l'ion IO_3^- peut théoriquement substituer un groupement OH^- et/ou un groupement PO_4^{3-}. Ces deux modes de substitution sont *a priori* possibles, car d'une part OH^- et IO_3^- possèdent la même charge (-I), et d'autre part la taille et la géométrie des ions IO_3^- se rapprochent davantage de celles des ions PO_4^{3-}. De plus, il n'est pas à exclure que l'ion iodate puisse se substituer à ces deux ions.

Dans l'hypothèse d'une substitution des ions IO_3^- uniquement sur les sites occupés par les ions PO_4^{3-}, la composition chimique du matériau serait $Ca_{10-2y}(PO_4)_{6-y}(IO_3)_y(OH)_{2-2y}$. La phase étant composée de 7 $\%_{mass.}$ en iode, la valeur de y peut être aisément calculée à partir de l'***Équation 20***.

$$7\%_{mass.} = \frac{y.M_I}{(10-2.y).M_{Ca} + (6-y).M_{PO4} + y.M_{IO3} + (2-2.y).M_{OH}} \qquad \textbf{\textit{Équation 20}}$$

Ce calcul aboutit à une valeur de y de 0,54. Donc, la composition chimique de HA-CaI serait $Ca_{8,92}(PO_4)_{5,46}(IO_3)_{0,54}(OH)_{0,92}$. Dans ce cas, le rapport Ca/(P+I) serait égal à 1,48, ce qui signifierait que le matériau formé ne serait pas de structure apatitique. Cette assertion est en contradiction avec la caractérisation par DRX du matériau. Ceci permet donc de réfuter cette hypothèse de substitution.

Dans l'hypothèse d'une substitution des ions IO_3^- uniquement sur les sites occupés par les ions OH^-, la composition chimique de ce matériau serait $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}(IO_3)_x$. Le matériau étant composé de 7 $\%_{mass.}$ d'iode, la valeur de x peut être calculée à partir de l'***Équation 21*.**

$$7\%_{mass.} = \frac{x.M_I}{10.M_{Ca} + 6.M_{PO4} + x.M_{IO3} + (2-x).M_{OH}} \qquad \textbf{\textit{Équation 21}}$$

La valeur de x de 0,61 conduit à la composition chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(IO_3)_{0,61}(OH)_{1,39}$. Ceci correspond à l'écriture formelle d'un phosphate de calcium de structure apatitique avec une substitution partielle d'ions OH^- par des ions IO_3^- tout en respectant le rapport Ca/P déterminé précédemment.

Enfin, dans le cas d'une substitution partielle et simultanée des ions PO_4^{3-} et OH^- par des ions IO_3^-, un matériau de composition chimique $Ca_{10-2y}(PO_4)_{6-y}(IO_3)_y(OH)_{2-2y-x}(IO_3)_x$ serait envisageable. La valeur du rapport Ca/P calculée dans le ***chapitre III, partie II/1/*b** montre que l'apatite est stœchiométrique. Cette méthode permet de détecter une quantité minimale de 0,5 $\%_{mass.}$ de β TCP [RAY01], soit une valeur minimale du rapport Ca/P de ce matériau de 1,665 +/- 0,01 (arrondie à 1,66 +/- 0,01). La formule du matériau serait $Ca_{9,92}(PO_4)_{5,96}(IO_3)_{0,04}(OH)_{1,96-x}(IO_3)_x$, soit une valeur de x alors égale à 0,61. A partir des valeurs de x (= 0,61) et de y (= 0,04), on en déduit que 94 % des IO_3^- présents dans ce matériau seraient incorporés sur les sites cristallographiques occupés par les ions OH^-. Le nombre d'ions IO_3^- incorporés dans le matériau par substitution d'ions PO_4^{3-} est considéré comme négligeable.

En conclusion**, l'incorporation d'IO_3^- dans la structure de l'apatite est réalisée par substitutions d'ions OH^-.**

2. Structure de HA-CaI à l'échelle moléculaire

L'impact de l'incorporation de l'iodate sur la structure à l'échelle moléculaire a été examiné par différentes sondes locales.

a. Etude par RMN ^1H et ^{31}P

La comparaison des spectres RMN-MAS ^1H d'une hydroxyapatite stœchiométrique (HAp) et de HA-CaI a été réalisée (***Figure 30***).

L'intensité du signal dû aux OH^- apatitiques à 0 ppm chute pour HA-CaI ***(Figure 30***), en accord avec les observations réalisées par spectroscopie Raman. De plus, le pic caractéristique des ions OH^- apatitiques est plus large et dissymétrique sur le spectre de HA-CaI. Ceci est caractéristique d'un environnement local autour des atomes d'hydrogène est plus distribué lorsque des ions IO_3^- s'incorporent dans la structure, et donc diffère de celui rencontré dans HAp [JAG06].

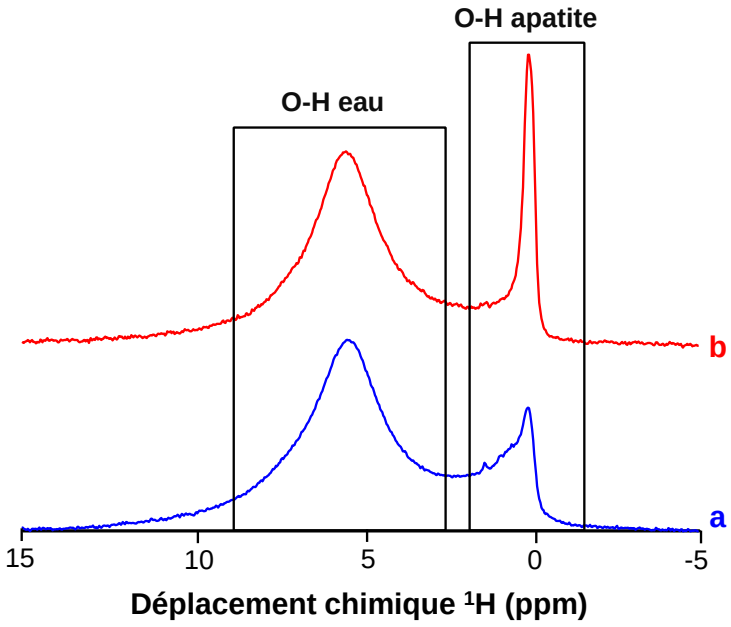


Figure 30 *: spectres RMN ^{1}H de HA-CaI (a) et de HAp (b)*

Les analyses du voisinage des atomes de phosphore ont été effectuées par RMN-MAS ^{31}P (***Figure 31***).

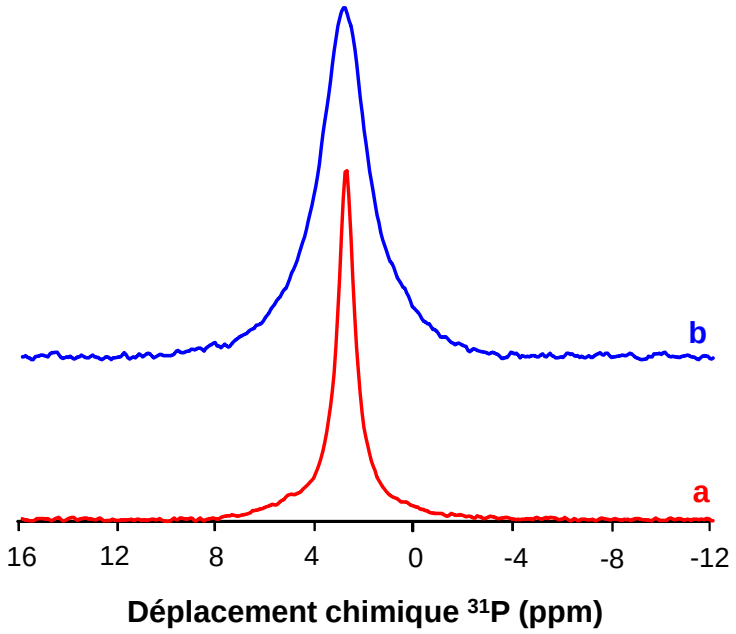


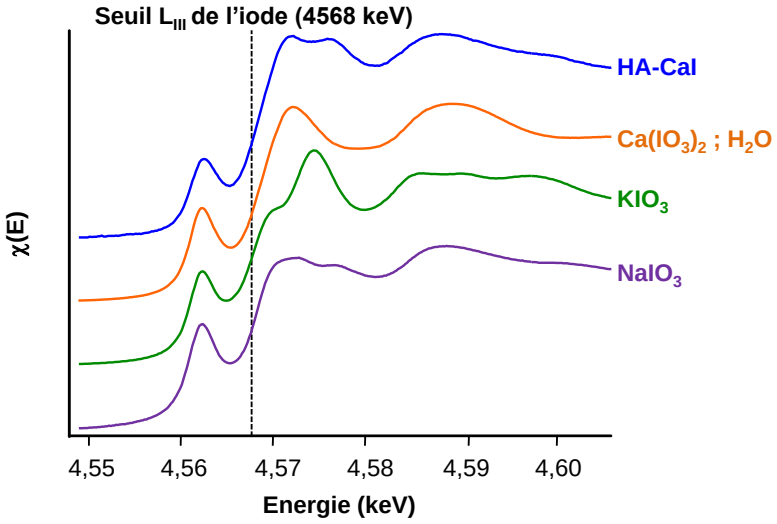
Figure 31 *: spectre en RMN ^{31}P de HAp (a) et de HA-CaI (b)*

Un élargissement du signal des ions PO_4^{3-} apatitiques à 2,9 ppm est observé sur le spectre de HA-CaI (***Figure 31***). Cet élargissement prouve qu'il y a une plus grande variété

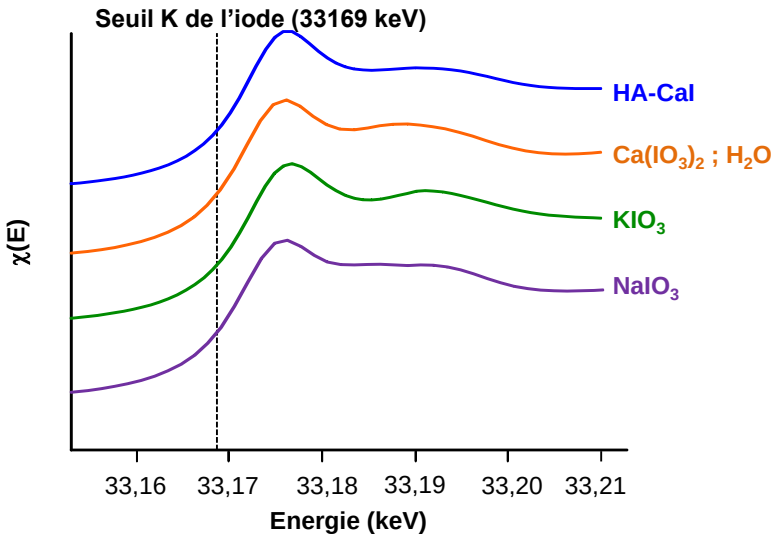
d'environnements locaux autour des atomes de phosphore dans la maille de HA-CaI [JAG06]. Ce résultat est cohérent avec les données relatives à la RMN ^{1}H.

b. Etude au voisinage des atomes d'iode

Des analyses par spectroscopie d'absorption des rayons X aux seuils L_{III} (4568 eV) (***Figure 32, a***) et K (33169 eV) de l'iode (***Figure 32, b***) ont été réalisées au synchrotron Soleil.



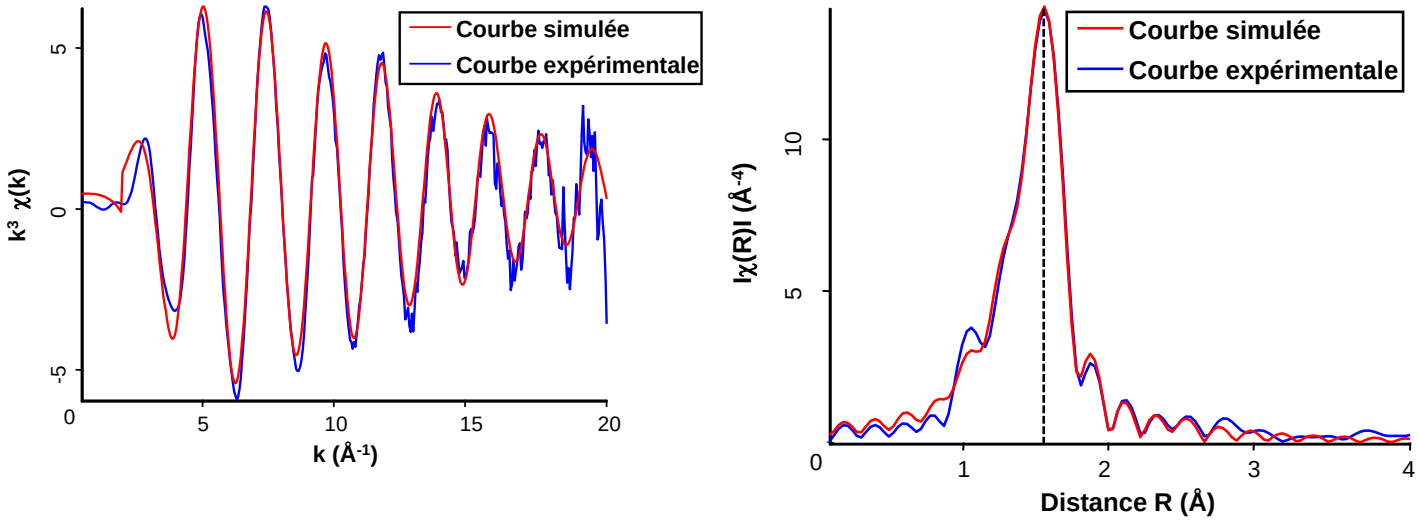
(a)



(b)

Figure 32 *: spectres XANES aux seuils L_{III} (a) et K (b) de l'iode de plusieurs composés de référence et de HA-CaI*

La comparaison du domaine XANES au seuil L_{III} de l'iode de HA-CaI avec celui des composées de référence ($NaIO_3$, KIO_3 et $Ca(IO_3)_2.H_2O$) révèle la présence d'un pré-seuil caractéristique de la présence d'iode sous forme d'iodate [SCH06] (***Figure 32, a***). L'allure des spectres de HA-CaI diffère de ceux des échantillons de référence, en particulier entre 4582 et 4596 eV au seuil L_{III} (***Figure 32, a***) et entre 33184 eV et 33200 eV au seuil K (***Figure 32, b***). Ces niveaux d'énergies correspondent aux oscillations causées par le phénomène de diffusion multiple spécifique à l'environnement local autour de l'atome d'iode, au-delà de sa première sphère de coordination (trois atomes d'oxygène). Ces différences démontrent que **l'environnement local de l'iodate dans l'apatite est différent de celui de chaque référence étudiée.** Pour connaître l'agencement et la nature des atomes constituant la deuxième sphère de voisins autour de l'iode, des analyses du domaine EXAFS au seuil K de l'iode ont alors été réalisées (***Figure 33***).



(a) (b)

Figure 33 *: signal EXAFS dans l'espace k (a) et module de la transformée de Fourier du signal EXAFS (b) de HA-CaI : comparaison du spectre expérimental (en bleu) et de sa simulation (en rouge).*

Une étude détaillée des données EXAFS de $Ca(IO_3)_2.H_2O$ a été menée préalablement (***chapitre II, parti III/1/f***). Les paramètres utilisés lors de l'analyse de HA-CaI et les résultats de la modélisation sont résumés dans le ***Tableau 21***.

***Tableau 21** : paramètres utilisés pour réaliser la simulation et position des atomes permettant de simuler le spectre expérimental de HA-CaI*

S_0^2	ΔE (eV)	R	Atomes	Nombre de voisin	Distance R (Å)	σ^2 (Å)
1,1	9,615	1.10^{-2}	O	3	1,82 +/- 0,01	0,002 +/- 0,001

La transformée de Fourier des oscillations du signal EXAFS montre la présence d'un pic centré à ≈ 1,4 Å (***Figure 33, b***). Cette oscillation principale est provoquée par **la présence de trois atomes d'oxygène distants de 1,82 Å par rapport à l'iode** (***Tableau 21***). **Aucune contribution après 2 Å n'est observée** (***Figure 33, b***), contrairement à l'étude du domaine EXAFS de $Ca(IO_3)_2.H_2O$ (cf. ***chapitre II, partie III/1/f***). En effet, pour HA-CaI, la courbe expérimentale des oscillations EXAFS peut être modélisée dans sa totalité uniquement en tenant compte de la présence de trois atomes d'oxygène (formant l'ion iodate) (***Figure 33, a***). **Cette absence de signaux de rétrodiffusion peut être due à une distribution des distances I…X (X = Ca, O)** autour de l'atome d'iode, expliquant l'absence de chemins privilégiés de rétrodiffusion.

L'absence de signaux après 2 Å est caractéristique d'**une distance élevée entre les atomes d'iode dans HA-CaI**. En effet, dans le cas de $Ca(IO_3)_2.H_2O$, les oscillations provoquées par le chemin de rétrodiffusion entre deux atomes d'iode distants de ≈ 4 Å ont été observées (cf. ***chapitre II, partie III/1/f***). Or, si deux ions OH^- successifs avaient été substitués par deux ions IO_3^- dans HA-CaI, la distance I-I aurait été inférieure à 4 Å, donc potentiellement visible sur la transformée de Fourier des oscillations EXAFS. Ceci suggère a fortiori que les iodates sont bien distribués au sein des colonnes de OH^- apatitiques, et non pas agglomérés localement dans une colonne.

En conclusion, **l'absence d'ordre local autour de l'iodate et son homogénéité de distribution dans le matériau pourraient être la cause de l'absence de signal après 2 Å.**

c. Modélisation de la maille de HA-CaI

Des modèles de la maille de HA-CaI ont été générés, par des calculs DFT (Density Functional Theory), en collaboration avec le professeur Christel Gervais (LCMCP, Paris). Les modèles DFT ont été optimisés par relaxation de la position de chaque atome dans la maille sans contrainte géométrique, mais en gardant les paramètres de maille fixes.

Pour limiter le coût en temps de calcul, la teneur en iodate choisie pour réaliser ces modèles a été réduite par rapport à celle observée expérimentalement, afin de travailler sur le composé

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,75}(IO_3)_{0,25}$ (au lieu de ~ $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,4}(IO_3)_{0,6}$). En effet, grâce à cette simplification, la maille de l'hydroxyapatite a pu être doublée selon l'axe c. De plus, cette réduction du nombre d'iodates permet de proposer un modèle de maille où les ions IO_3^- sont considérés comme isolés. Ainsi, il a été généré quatre modèles de maille (***Figure 34***).

Pour toutes les orientations de l'iodate proposées, les calculs ont convergé, montrant qu'un groupement iodate peut s'incorporer dans la structure d'une apatite phosphocalcique de différentes manières (***Tableau 22***). **La maille apatitique peut donc s'adapter à différentes orientations de l'ion IO_3^-.**

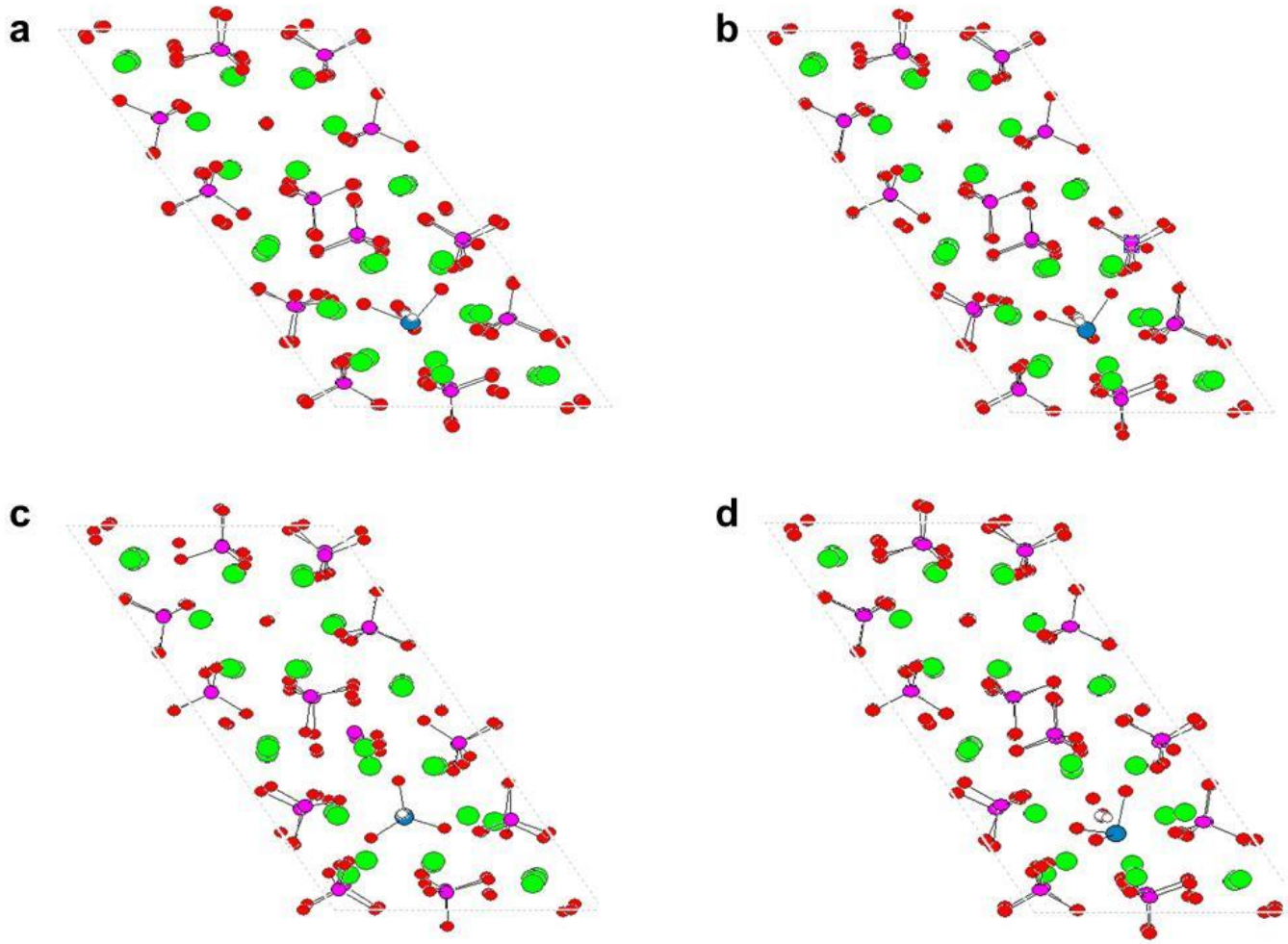


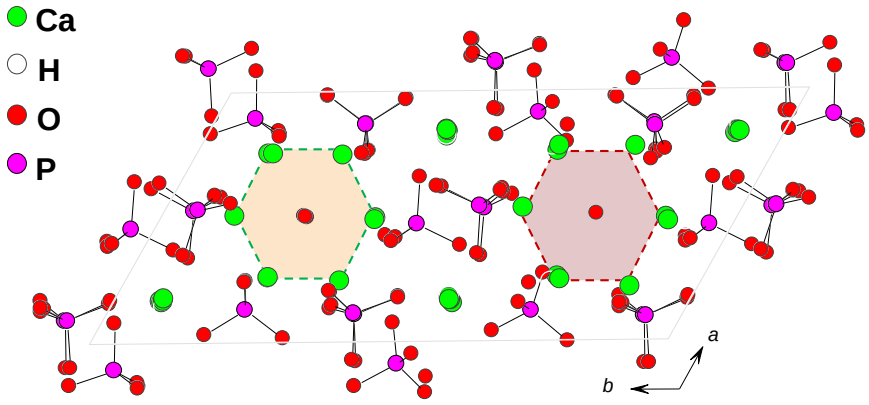
***Figure 34** : modèles DFT d'apatites substituées en iodate présentant une orientation différente de l'ion iodate dans la maille (atomes verts : calcium ; atomes roses : phosphore, atomes rouge : oxygène et atomes bleus : iode)*

***Tableau 22** : énergie relative du modèle optimisé en fonction de l'orientation de l'ion iodate dans la maille*

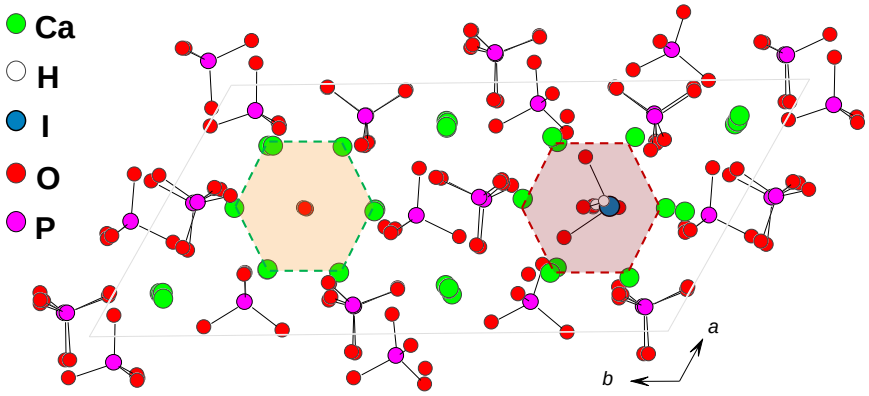
Modèle de maille	Energie relative ($kcal.mol^{-1}$)
Modèle a	0,0
Modèle b	26,0
Modèle c	53,4
Modèle d	43,1

Bien que toutes les orientations possibles d'un ion iodate dans les colonnes de OH n'ont pas pu être sondées, le modèle « a » a été retenu dans la suite comme étant le modèle « le plus probable » de la maille de HA-CaI, car il présente une énergie relative la plus faible (***Tableau 22***). Les coordonnées atomiques (xyz) dans ce modèle d'apatite substituée aux iodates sont décrites en ***Annexe 7***. De plus, une comparaison du modèle « a » de maille de HA-CaI à celui d'une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique est donnée dans la ***Figure 35***.

Cette comparaison révèle que **l'incorporation d'iodate sur les sites cristallographiques occupés par les anions monovalents entraîne une distorsion locale dans le réseau**. Cette distorsion affecte plus particulièrement l'alignement des ions Ca^{2+} (II) qui se trouvent à proximité de l'iode. Il en résulte une **plus grande distribution des distances Ca-I et O-I**. Cette constatation est en accord avec l'absence de contribution après 2 Å sur les spectres EXAFS de HA-CaI. De plus, l'orientation des groupements OH^- est aussi affectée par l'incorporation des ions IO_3^-, induisant **une perte de colinéarité des ions OH^- le long de l'axe c**. Cette dernière remarque expliquerait l'absence du plan (1 0 0) sur les diffractogrammes de HA-CaI. Ces observations sont aussi valables pour tous les autres modèles de maille de HA-CaI générés. Par conséquent, il **n'existe pas de chemin de rétrodiffusion préférentiel qui permettrait de mettre en évidence la nature et l'agencement exact des atomes présents au voisinage des ions iodates**.



(a)



(b)

***Figure 35** : représentation d'une maille d'hydroxyapatite stœchiométrique (a) et de HA-CaI (b) représenté à partir du modèle « a » avec la position des tunnels de types II (représentés par les hexagones).*

3. Conclusion générale sur l'incorporation d'iodate dans la structure de l'apatite

Les travaux réalisés ont permis de démontrer la possibilité d'incorporer de l'iode uniquement sous forme iodate dans la structure d'une apatite phosphocalcique par le biais d'une élaboration par co-précipitation. **La quantité d'iode incorporé dans la structure de l'apatite est de 7 %$_{mass.}$.**

L'incorporation des iodates dans la structure de l'apatite s'effectue **par substitution des ions OH^- et ce matériau a pour formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,4}(IO_3)_{0,6}$.** De plus, il n'existe **pas d'orientation préférentielle de l'iodate dans la maille** ce qui entraîne **une distorsion locale de la position des atomes présents à son voisinage.**

III. INFLUENCE DES PARAMETRES DE SYNTHESE SUR LES PROPRIETES DES APATITES AUX IODATES

Cette troisième partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'impact de certains paramètres de synthèse sur le taux d'incorporation en iode et certaines caractéristiques morphologiques du matériau. L'influence de la température d'élaboration, de la concentration en réactifs et du temps de maturation a été étudiée. Pour cela, une série de synthèses a été réalisée en faisant varier un à un les paramètres expérimentaux par rapport aux conditions de référence. Il est à noter de prime abord que quelles que soient les conditions expérimentales, aucune autre phase cristallisée, autre que l'apatite, n'a été détectée par diffraction des rayons X (cf. ***Annexe 8***). Les écarts au protocole et les noms des poudres obtenues sont indiqués dans ***le glossaire et Annexe 9.***

1. Taux d'incorporation en iode

L'influence des conditions d'élaboration sur la composition chimique des apatites aux iodates (***Figure 36***) et la morphologie des cristaux (***Figure 37***) a été représentée graphiquement. Les données numériques sont reportés sous forme de tableaux en ***Annexe 10***.

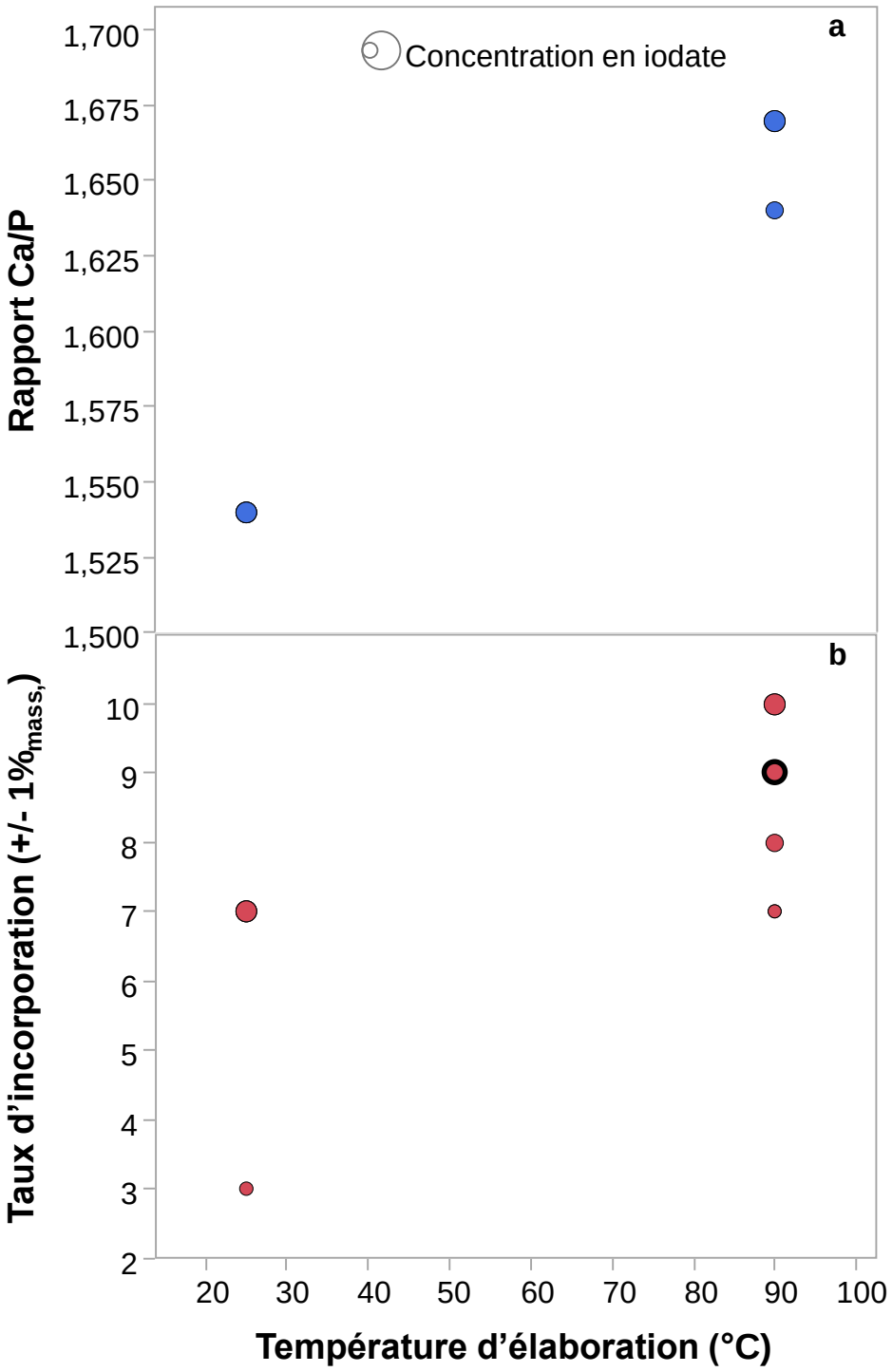


Figure 36 *: impact des conditions d'élaboration sur le rapport Ca/P (a) et le taux d'incorporation (b) des apatites aux iodates (la taille des points augmente avec la concentration en réactif ; double cercles : synthèse sans temps de maturation quand il y a une différence avec la synthèse réalisée dans les même conditions d'élaboration mais avec un temps de maturation de 5 h ; cercle gras : synthèse à une valeur de pH de 8 maturation quand il y a une différence avec la synthèse réalisée dans les même conditions d'élaboration mais avec une valeur de pH de 10)*

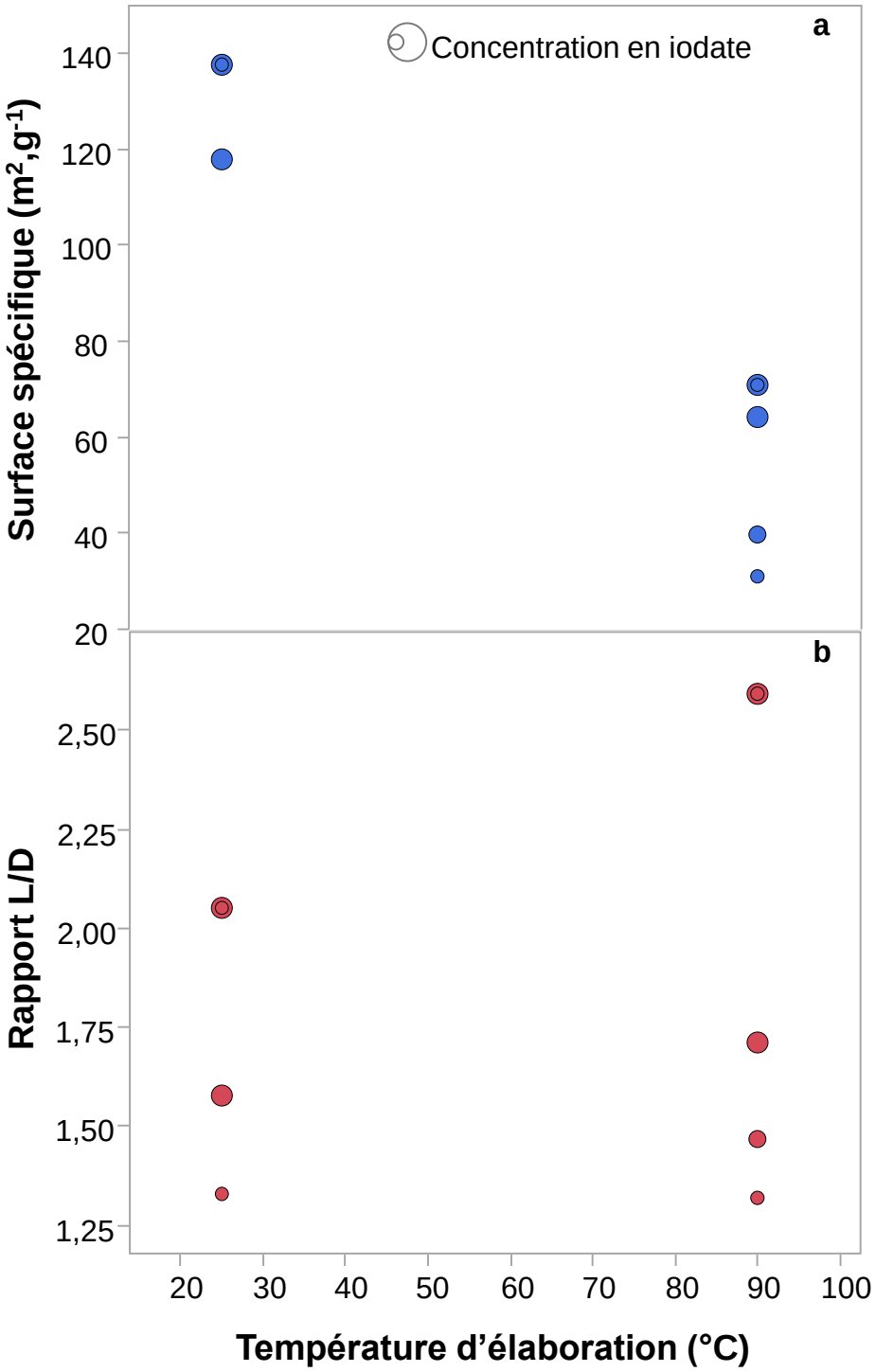


Figure 37 *: impact des conditions d'élaboration sur la surface spécifique (a) et le rapport entre la longueur sur le diamètre des cristaux des apatites aux iodates (la taille des points augmente avec la concentration en réactif ; double cercles : synthèse sans temps de maturation quand il y a une différence avec la synthèse réalisée dans les même conditions d'élaboration mais avec un temps de maturation de 5 h)*

a. Influence de la concentration en réactifs

Le premier paramètre étudié est la concentration initiale en iode (entre $1{,}1.10^{-2}$ et $3{,}9.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$) en conservant les rapports molaires entre $Ca(NO_3)_2$, 4 H_2O ; $(NH_4)_2HPO_4$ et NH_4IO_3 égaux à 10/6/2.

Plus la concentration en réactifs est importante, plus le taux d'incorporation en iode est élevé ainsi que le coefficient de partage (***Figure 36***, ***b*** et ***Tableau A9*** *en* ***Annexe 10***) sans entraîner la précipitation de phases secondaires cristallisées (***Figure A3 en Annexe 8***).

Pour maximiser le taux d'incorporation en iode dans la structure de HA-CaI, il faut maximiser la concentration en réactifs dans le milieu réactionnel. L'augmentation de la concentration en réactifs semble entraîner une petite diminution de la taille des cristallites (***Figure 37***, ***b*** et ***Tableau A9*** *en* ***Annexe 10***).

b. Influence de la température d'élaboration

Le second paramètre étudié est la température d'élaboration (90 °C et température ambiante considéré comme égale à 25 °C) . Les résultats regroupés dans le ***Figure 36, b*** et ***Tableau A10*** *en* ***Annexe 10*** mettent en évidence **une augmentation significative du taux d'incorporation avec la température d'élaboration**.

Comme lors de l'étude de l'effet de la concentration, il est important de confirmer que la poudre est constituée uniquement de cristaux de structure apatitique. En effet, la solubilité de l'iodate de calcium diminue avec la température (précipitation à 25 °C pour une concentration en IO_3^- supérieure à $1{,}6.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ et une concentration en Ca^{2+} de $3{,}787.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$ [LID04]). Aucune phase secondaire n'a été observée sur les diffractogrammes des poudres élaborées à 25 °C (***Figure A4 en Annexe 8***). Par conséquent, la diminution de la température n'influe pas sur la pureté de la poudre, et **l'augmentation de la température d'élaboration permet d'augmenter le taux d'incorporation en iode**.

Les diffractogrammes de rayons X des poudres élaborées à 25 °C présentent des largeurs à mi-hauteur nettement plus élevées que pour les poudres élaborées à 90 °C (***Figure A4 en Annexe 8***). Ainsi, la cristallinité des poudres et/ou la taille des cristallites est plus faible pour une élaboration à 25 °C. Le calcul des domaines de cohérence/tailles des cristallites montre que les aiguilles d'apatites aux iodates élaborées à 25 °C ont une longueur et un diamètre deux fois plus petits que les aiguilles obtenues à 90 °C.

c. Influence du temps de maturation

Le temps de maturation (de 5 heures ici) a pour principal objectif de favoriser la croissance cristalline. Aucune phase secondaire cristallisée n'est observée sur les diffractogrammes (***Figure A5 en Annexe 8***). De plus, la longueur et le diamètre des aiguilles augmentent avec le temps de maturation (***Figure 37, b*** et ***Tableau A11*** *en* ***Annexe 10***). Cette évolution correspond également à une diminution de la surface spécifique des poudres.

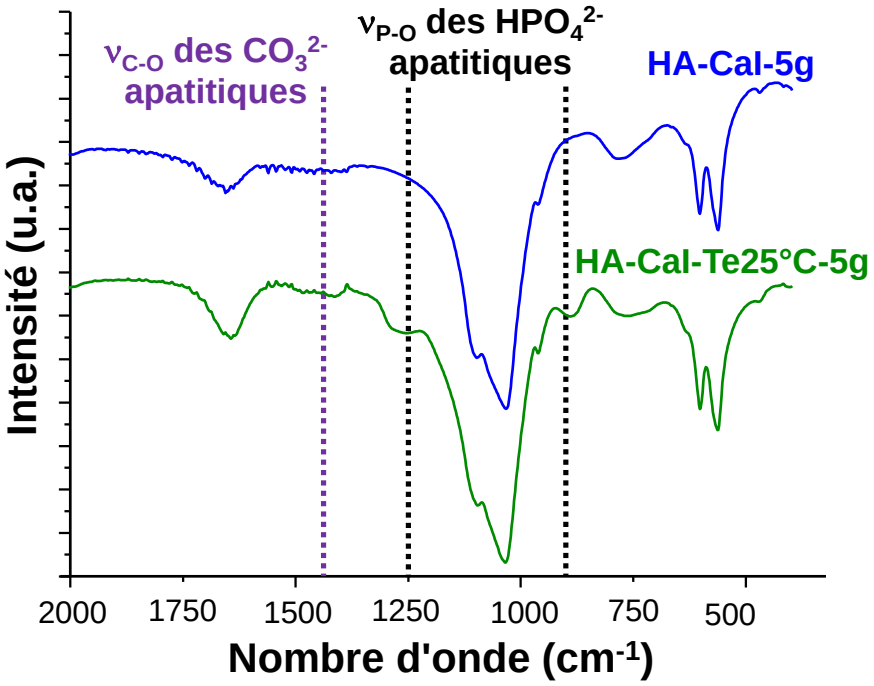
Des études ont montré que les minéraux de structure apatitique pouvaient subir des échanges ioniques avec une solution [COR07-KOS03]. Leur composition est donc susceptible d'évoluer dans le temps jusqu'à atteindre un équilibre. Néanmoins, l'influence du temps de maturation sur le taux d'incorporation en iode dans HA-CaI est inférieure à l'erreur de mesure (***Figure 36***, ***b*** et ***Tableau A11*** *en* ***Annexe 10***). Ce résultat peut être expliqué par les surfaces spécifiques importantes développées par les poudres (***Figure 37***, ***a*** et ***Tableau A11*** *en* ***Annexe 10***). En effet, plus la surface spécifique/d'échange du matériau est grande et plus vite se fera l'atteinte de cet équilibre. L'existence d'un équilibre chimique entre la quantité d'iode incorporé dans le solide et la quantité d'iode résiduel dans la solution expliquerait pourquoi le taux d'incorporation en iode n'est pas impacté par le temps de maturation.

L'iode s'incorpore dans la phase solide lors de la formation de l'apatite **dans des proportions qui ne dépendent pas du temps de maturation choisi pour les temps étudiés ici**.

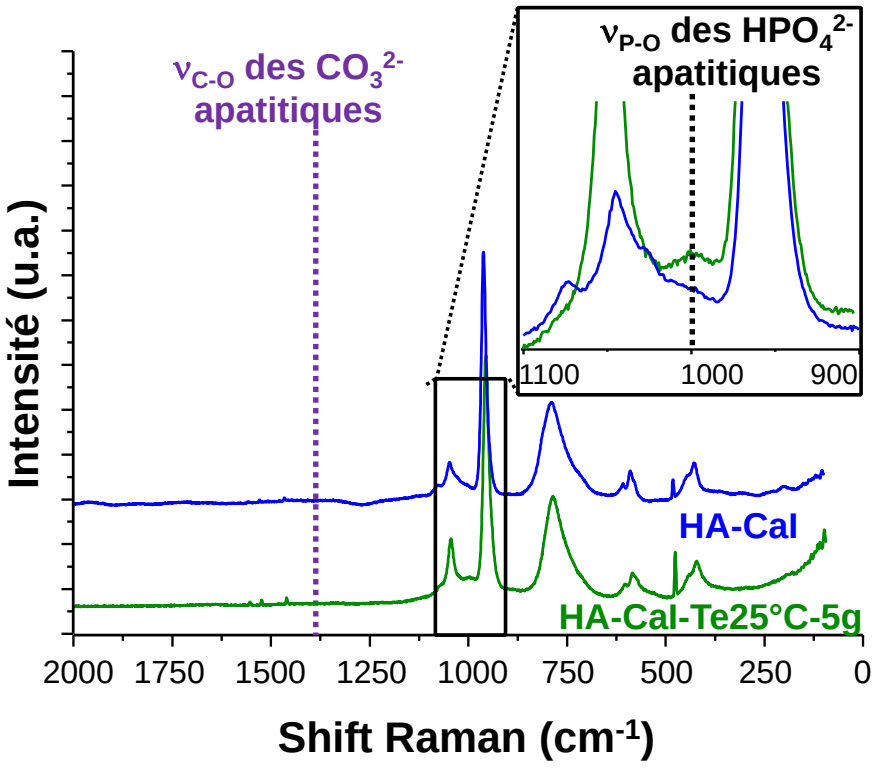
2. Rôle de la température d'élaboration sur la composition des apatites aux iodates

Des études antérieures montrent qu'une hydroxyapatite incorporant des ions HPO_4^{2-} (apatite sous-stœchiométrique en calcium) peut être synthétisée à température ambiante [RAY02a], il est nécessaire de vérifier si ce phénomène se produit aussi lors de l'élaboration d'une apatite aux iodates.

La présence d'ions HPO_4^{2-} apatitiques, caractérisés par l'apparition de deux bandes de vibration à 875 et 1100 cm^{-1} [DES03-MAR04-GRO10] sur les spectres IR-TR (***Figure 38, a***), est clairement visible pour la poudre élaborée à 25 °C. La présence de ces ions est par ailleurs confirmée par l'analyse des spectres Raman (pic de faible intensité centré à 1000 cm^{-1}, ***Figure 38, b***) [PEN98]. Les conclusions sont identiques quelle que soit la concentration en réactifs.



(a)



(b)

Figure 38 *: influence de la température d'élaboration sur les spectres IR-TR (a) et Raman (b) d'apatites aux iodates élaborées à 25 ou 90 °C.*

Par conséquent, **les apatites aux iodates élaborées à 25 °C sont donc partiellement substituées en ions HPO_4^{2-}**. Si elle n'est pas couplée, cette substitution peut engendrer des lacunes sur les sites occupés par les anions monovalents (cf. ***chapitre I, parti III/3/a***). Cela conduirait alors à l'obtention d'une apatite sous-stœchiométrique en calcium, caractérisée par un rapport Ca/P compris entre 1,5 et 1,67.

Or, les apatites aux iodates synthétisées à 25 °C se décomposent lors d'un traitement thermique à 1000 °C pour former une phase hydroxyapatite et une phase βTCP. Ceci confirme que **les synthèses réalisées à 25 °C conduisent à l'obtention d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium. Le rapport Ca/P de ces matériaux est égal à 1,54**, et ce quelle que soit la concentration initiale en réactifs (***Figure 36***, ***a*** **e**t ***Tableau 23***). A contrario, les apatites aux iodates formées à 90 °C permettent de former une apatite aux iodates stœchiométrique. La démonstration formelle des mécanismes de décomposition de ces apatites sera apportée dans le ***chapitre IV, partie I***.

Tableau 23 *: formules chimiques et rapport n_{IO3}/n_Z des différentes apatites aux iodates*

Echantillon	Température d'élaboration (°C)	Formule chimique	Rapport Ca/P (+/- 0,01)	Taux d'incorporation ($\%_{mass.}$)	Rapport n_{IO3}/n_z (+/- 5 %)
HA-CaI	90	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,36}(IO_3)_{0,64}$	1,67	7	32 %
HA-CaI-Te25°C	25	$Ca_{9,25}(PO_4)_{5,25}(HPO_4)_{0,75}(OH)_{0,90}(IO_3)_{0,35}$	1,67	3	28 %
HA-CaI-5g	90	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,08}(IO_3)_{0,92}$	1,54	10	46%
HA-CaI-Te25°C-5g	25	$Ca_{9,25}(PO_4)_{5,25}(HPO_4)_{0,75}(OH)_{0,65}(IO_3)_{0,6}$	1,54	7	49 %

A partir de ces données, une écriture simplifiée des apatites aux iodates peut être proposée. Une apatite stœchiométrique peut s'écrire sous la forme $Ca_{10}(PO_4)_6Z_2$, où Z correspond aux sites cristallographiques accessibles aux anions monovalents.

Plusieurs modèles d'écriture d'une hydroxyapatite sous-stœchiométrique en calcium ont été explicités dans la littérature [ELL94]. Pour cette étude, le modèle retenu est le suivant : $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(Z)_{2-x}$. Cette écriture formelle a été proposée originellement dans l'article de Winand [WIN61] et a été reprise dans des travaux récents [RAY01-RAY02a-DES03-NIL08-KAN08]. Suivant ce modèle, la substitution d'un ion PO_4^{3-} par un ion HPO_4^{2-} entraîne la création d'une lacune sur les sites cristallographiques occupés par les ions Ca^{2+} et les anions monovalents occupés par OH^- et IO_3^-. Par conséquent, pour un rapport Ca/P de 1,54, l'écriture

simplifiée d'une apatite sous-stœchiométrique en calcium (élaborée à 25 °C) serait $Ca_{9,25}(PO_4)_{5,25}(HPO_4)_{0,75}Z_{1,25}$.

La formule chimique de chaque apatite aux iodates a ainsi pu être déterminée à partir des valeurs du taux d'incorporation en iode. A partir de ces formules, un rapport entre le nombre de sites cristallographiques occupés par les ions IO_3^- et le nombre total de sites accessibles aux anions monovalents, noté n_{IO3}/n_Z, a été calculé (***Tableau 23***).

Compte tenu de l'erreur de mesure du coefficient de partage, pour une concentration en réactif fixée, la valeur du rapport n_{IO3}/n_Z est similaire lors d'une élaboration à 90 °C et à 25 °C. **En conclusion, la chute du taux d'incorporation en iode entre deux synthèses où seule la température d'élaboration diffère s'explique par la substitution d'ions PO_4^{3-} par des ions HPO_4^{2-} (ce qui entraîne une sous-stœchiométrie en Ca^{2+} et une diminution du nombre de sites accessibles aux ions IO_3^-).**

3. Rôle de l'ajout d'ammoniaque sur la composition d'apatites aux iodates

L'effet de la quantité de NH_4OH (valeur de pH) ajoutée au cours de la synthèse sur le taux d'incorporation a été étudié. Il a été démontré précédemment que les ions IO_3^-s'incorporaient dans la structure apatitique par substitution d'ions OH^-. Par conséquent, il est légitime de se demander s'il existe une compétition entre les ions IO_3^- et OH^- pour occuper les sites cristallographiques des anions monovalents dans la maille de l'apatite. Ainsi, des synthèses de HA-CaI et de HA-CaI-5g ont été réalisées avec des teneurs d'ammoniaque ajoutées différentes (T=90 °C).

Les valeurs de taux d'incorporation entre HA-CaI et HA-CaI-4,5mL (augmentation de la quantité d'ammoniaque) sont équivalentes alors que la valeur de pH a augmenté (***Figure 36***, ***b*** et ***Tableau 24***). Par conséquent, l'ajout d'une quantité supplémentaire d'ammoniaque n'entraîne pas une mise en compétition entre les ions IO_3^- et OH^- pour l'occupation des sites cristallographes des anions monovalents dans la maille de l'apatite.

***Tableau 24** : variation du taux d'incorporation et du coefficient de partage en fonction de la quantité d'ammoniaque ajoutée dans le cas de synthèses effectuées à 90°C*

Echantillon	Volume d'ammoniaque (mL)	Valeur de pH expérimentale (+/- 0,1)*	Coefficient de partage (+/- 5 %)	Taux d'incorporation (+/- 1 $\%_{mass.}$)	Rapport Ca/P (+/-0,01)
HA-CaI	1,0	9,09	32	7	1,67
HA-CaI-4,5mL	4,5	9,46	33	7	1,67
HA-CaI-5g	4,5	9,26	43	10	1,67
HA-CaI-5g-1mL	1,0	8,81	38	9	1,64

* Valeurs de pH mesurées à 25°C à la fin de la réaction

Une légère diminution du taux d'incorporation est toutefois observée pour l'échantillon HA-CaI-5g-1mL (***Figure 36***, ***b*** et ***Tableau 24***). Cette diminution s'explique ici par l'obtention d'une apatite sous-stœchiométrique en calcium en raison d'un ajout d'une quantité trop faible d'ammoniaque. L'écriture formelle de HA-CaI-5g-1mL est $Ca_{9,85}(PO_4)_{5,85}(HPO_4)_{0,15}(IO_3)_{0,76}(OH)_{1,09}$. La proportion de sites cristallographiques occupés par les ions IO_3^- entre HA-CaI-5g (n_{IO3}/n_Z = 46 +/- 5 %) et HA-CaI-5g-1mL (n_{IO3}/n_Z = 41+/- 5 %) est équivalente. Par conséquent, cette diminution est provoquée uniquement par l'incorporation d'ions HPO_4^{2-}.

En conclusion, de faibles variations de **la valeur de pH entre 9 et 9,5 ne semblent pas influer significativement sur le taux d'incorporation en iode.**

4. Effet d'un changement d'échelle

Comme il a été démontré dans le **paragraphe III/1/a**, la concentration initiale en réactifs influe aussi sur le taux d'incorporation en iode. Néanmoins, contrairement à la température, les variations de concentration en réactif n'entraînent pas de modification de la stœchiométrie du matériau (***Figure 36***, ***a*** et ***Tableau 23***).

Tout d'abord, il est important de confirmer que ces variations de taux d'incorporation en iode à température d'élaboration identique sont bien provoquées par l'augmentation des concentrations en réactifs et non par une modification du volume de la solution et/ou de la masse de produit formée. Lors de cette expérience, un doublement du volume de solution à maturer a été visé en conservant les concentrations en réactifs égales à celles utilisées pour HA-CaI-5g-Te=25°C.

Aucun écart significatif de taux d'incorporation en iode ni de différence d'écart à la stœchiométrie n'a été relevé lors de cette expérience (***Figure 36*** et ***Tableau 25***). De plus, le rendement de la réaction est identique entre les deux synthèses (≈ 80 %). Donc, le rapport masse de poudre formée sur volume de solution ne varie pas (20 $g.L^{-1}$). **Les variations de taux d'incorporation en iode sont bien provoquées par l'augmentation des concentrations en réactifs.**

Tableau 25 *: variation du taux d'incorporation et du coefficient de partage en fonction du volume de solution utilisé dans les synthèses*

Echantillon	Volume de solution (mL)	Masse de solide formé (g)	Coefficient de partage (+/- 5 %)	Taux d'incorporation (+/- 1 $\%_{mass.}$)	Rapport Ca/P (+/-0,01)
HA-CaI-Te25°C-5g	200	4,0	31	7	1,54
HA-CaI-Te25-10g-400mL	400	8,1	32	7	1,54

Lorsque la concentration en réactif augmente, la taille des cristallites diminue (***Figure 37*** et ***Tableau A9*** *en* ***Annexe 10***). Or, l'augmentation de la concentration en réactif accentue le phénomène de sursaturation de la solution, favorisant la précipitation de cristaux plus petits. Un lien de proportionnalité pourrait alors exister entre l'augmentation de la surface spécifique des poudres et le taux d'incorporation en iode (et donc, indirectement le coefficient de partage).

La ***Figure 39*** montre qu'il existe un tel lien de proportionnalité entre la surface spécifique et le coefficient de partage (coefficient de corrélation (Pearson r) = 0,99995). L'augmentation de la surface spécifique (du fait de la sursaturation du milieu), causée par une concentration plus élevée en réactifs, serait à l'origine de l'augmentation du taux d'incorporation en iode. Néanmoins, les mécanismes d'incorporation de l'iode dans le solide au cours de la synthèse n'ont pas été étudiés plus en détail.

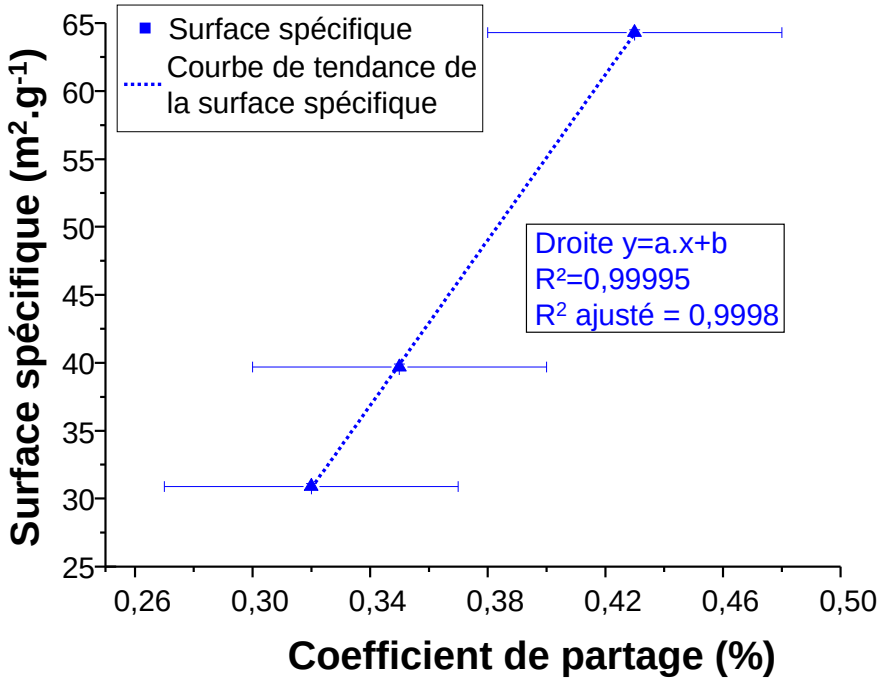


***Figure 39** : corrélation entre le coefficient de partage et la surface spécifique*

5. Conclusion sur l'influence des conditions d'élaboration sur les propriétés et la composition du matériau

Les travaux réalisés ont permis de démontrer que lors des synthèses par co-précipitation, la proportion d'iode incorporée dans l'apatite aux iodates est dépendante de **la température d'élaboration et la concentration initiale en réactifs**. **Afin de maximiser le taux d'incorporation en iode, la synthèse de l'apatite aux iodates doit être effectuée à une température de 90 °C avec une concentration en réactifs la plus élevée possible.**

IV. CONCLUSION GENERALE

Afin de valider l'intérêt d'utiliser un phosphate de calcium de structure apatitique comme matrice de conditionnement de l'iode 129, la possibilité d'incorporer une quantité pondérale d'iode sous forme iodate dans ce matériau a été investiguée.

Ainsi, il a été démontré qu'un phosphate de calcium de structure apatitique dans lequel la totalité de l'iode présent dans le solide est liée chimiquement à celui-ci pouvait être synthétisé par co-précipitation. Le matériau néoformé est monophasé et l'iode s'est incorporé uniquement

sous forme iodate. L'iodate s'incorpore dans le matériau par substitution partielle d'ions OH^-, entraînant une distorsion locale de la position des atomes présents dans son voisinage.

Il a été démontré qu'une quantité pondérale (> 5 $\%_{mass.}$) d'iode pouvait être ainsi incorporée. Le taux d'incorporation maximal en iode dans ce matériau est de 10 $\%_{mass.}$, correspondant à une hydroxyapatite phosphocalcique substituée en iodate d'écriture formelle $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,08}(IO_3)_{0,92}$. L'augmentation de la température d'élaboration permet de synthétiser une hydroxyapatite phosphocalcique stœchiométrique en calcium, offrant le nombre maximal de sites cristallographiques accessibles aux ions iodates. L'augmentation de la concentration initiale en réactif provoque une augmentation du taux d'incorporation en iode et entraîne l'augmentation de la sursaturation, favorisant ainsi la formation de grains de taille plus petite.

Néanmoins, malgré l'optimisation des conditions de synthèse, la moitié de l'iode mis initialement en solution ne s'incorpore pas dans le solide. L'existence d'un coefficient de partage pourrait donc être un frein au développement à une échelle industrielle de cette méthode d'élaboration. Ce point sera adressé dans le ***chapitre IV, parti III***.

Pour finir, il est à souligner que l'hydroxyapatite phosphocalcique substituée en iodate synthétisée par précipitation se présente sous la forme de poudre dont la taille moyenne des cristaux est inférieure à 1 µm. Par conséquent, une étape de mise en forme doit être effectuée. Ce point fera l'objet du ***chapitre IV/II***.

V. BIBLIOGRAPHIE

[ANT07] : Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T., "Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites" Biomaterials, vol.28, p.3043-3054, 2007

[AUD97] : Audubert F., Carpena J., Lacout J.L., Tetard F., "Elaboration of an iodine-bearing apatite, Iodine diffusion into a $Pb_3(VO_4)_2$ matrix", Solid State Ionics, vol.95, p.113-119, 1997

[AUD06] : Audubert F., "Des phosphates comme matériaux de conditionnement des déchets nucléaires séparés", Habilitation à diriger des recherches, INP Toulouse, 2006

[BAL73] : Balichev T.G., Petrova G.A., "Vibrational-spectra of IO3 ion in alkali iodates", Journal of Structure Chemistry (Zhurnal struktunoi Khimii) vol.14, p.463-470, 1973

[COR07] : Corami A., Mignardi S., Ferrini V., "Copper and zinc decontamination from single-and binary-metal solutions using hydroxyapatite", Journal of Hazardous material, vol. 146, p. 164-170, 2007

[DES03] : Destainville A., Champion E., Bernache-Assollant D., Laborde E., "Synthesis, characterization and thermal behavior of apatitic tricalcium phosphate", Materials Chemistry and Physics, vol.80, p.269-277, 2003

[DUR65] : Durig J.R., Bonner O.D., Breazeal W.H., "Raman studies of iodic acid and sodium iodate", Journal of physical chemistry, vol.69, p.3886-3892, 1965

[ELL94] : Elliot J.C, "Structure and chemistry of Apatites and Other Calcium Orthophosphates", Elsevier, Amsterdam, 1994

[GRO10] : Grossin D., Rollin-Martinet S., Estournes C., Rossignol F., Champion E., Combes C., Rey C., Chevallier G., Drouet C., "Biomimetic apatite sintering at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects", Acta Biomaterialia, vol.6, p.577-585, 2010

[JAG06] : Jager C., Welzel T., Meyer-Zaika W., Epple M., "A solid-state NMR investigation of the structure of nanocrystalline hydroxyapatite", Magnetic Resonnace in Chemistry, vol.44, p.573-580, 2006

[KAN08] : Kannan S., Goetz-Neunhoeffer F., Neubauer J, Ferreira J.M.F., "Ionic substitutions in Biphasic Hydroxyapatite and β-Tricalcium Phosphate Mixtures: Structural Analysis by Rietveld Refinement", Journal of the American Ceramics Society" vol.91, p.1-12, 2008

[KOS03] : Kos B., Lestan D., "Induced Phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers", Environmental science & technology, vol. 37, p. 624-629, 2003

[LEG10] : Le Gallet S., Campayo L., Courtois E., Hoffmann S., Grin Y., Bernard F., Bart F., "Spark plasma sintering of iodine-bearing apatite", Journal of Nuclear Materials, vol.400, p.251-256, 2010

[LID04] : Lide D.R., "Handbook of Chemistry and Physics", 85th edition.(CRC PRESS, Boca Raton (Florida, USA), 2004-2005

[MAS08] : Mason H.E., Kozlowski A., Philips B.L., "Solid-state NMR study of the role of H and Na in AB-type carbonate hydroxylapatite", Chemistry of Materials ,vol.20, p.294-302, 2008

[MAR04] : Markovic M., Fowler B., Tung M., "Preparation and comprehensive characterization of a calcium hydroxyapatite reference material", Journal of research of the National Institute of Standards and Technology, vol.109, p.553-568, 2004

[NIL08] : Nilen R.W.N., Richter P.W., "The thermal stability of hydroxyapatite in biphasic calcium phosphate ceramics", Journal of Materials science: Materials in Medicine- Procceding, vol.19, p.1693-1702, 2008

[PEN98] : Penel G., Leroy G., Rey C., Bres E., "MicroRaman spectral study of the PO_4 and CO_3 vibrational modes in synthetic and biological apatite", Calcified Tissue International, vol.63, p.475-481, 1998

[RAY01] : Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Laval J.P., "Determination of calcium/phosphorus atomic ration of calcium phosphate apatite using X-ray diffractometry", Journal of American Ceramic Society, vol.84, p.359-366, 2001

[RAY02a] : Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P., "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders", Biomaterials, vol.23, p.1065-1072, 2002

[SAE03] : Saeri M.R., Afshar A., Ghorbani M., Ehsani N., Sorrell C.C., "The wet precipitation process of hydroxyapatite", Materials Letters, vol.57, p.4064-4069, 2003

[SCH06] : Schlegel M.L., Reiller P., Mercier-Bion F., Barré N., Moulin V., "Molecular environment of iodine in naturally iodinated humic substances: Insight from X-ray absorption spectroscopy", Geochimica et Cosmochimica acta, vol.70, p.5536-5551, 2006

[WIN61] : Winand L., "Etude Physico-chimique du phosphate tricalcique hydrate et de l'hydroxylapatite", Annales de Chimie France, vol.6, p.941, 1961

CHAPITRE IV

MISE EN FORME D'UNE APATITE PHOSPHOCALCIQUE SUBSTITUEE EN IODATE

Pour diminuer la surface de contact entre la matrice de conditionnement et un lixiviant, la mise en forme du matériau sous une forme monolithique est une étape essentielle. Deux stratégies sont plus particulièrement développées dans ce chapitre : une mise en forme par frittage SPS et la production d'un ciment apatitique. Avant d'étudier la frittabilité du matériau, le comportement thermique de l'apatite aux iodates stœchiométrique et sous-stœchiométrique en calcium ont été préalablement caractérisées.

I. PROPRIETES THERMIQUES DES APATITES AUX IODATES

1. Stabilité thermique d'une apatite aux iodates stœchiométrique

a. Stabilité sous atmosphère neutre

La stabilité thermique sous une atmosphère neutre (N_2) de HA-CaI-5g (apatite aux iodates stœchiométrique d'écriture formelle $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,08}(IO_3)_{0,92}$) a été étudiée, L'apatite a été séchée par lyophilisation.

La courbe de perte de masse (courbe ATG sur la ***Figure 40, I***) met en évidence deux zones de température associées à des pertes de masse. La première perte, de 6,0 $\%_{mass.}$, intervient entre 100 °C et 300 °C. L'analyse des gaz montre qu'elle est due à un départ d'eau (***Figure 40, II, courbe bleue***). Celui-ci sera explicité ultérieurement (cf. ***chapitre IV, partie II/1/a***).

La seconde perte de masse est mise en évidence à partir d'une température de 600 °C ; elle est associée à un départ d'iode. Bien que l'accélération de la perte de masse associée à ce second départ commence à partir de 600 °C, l'analyse des gaz par spectrométrie de masse situe le début de la volatilisation de l'iode (détection d'une masse correspondant à celle de I et de I_2) vers 530 °C. Cette température a été retenue en définitive comme étant la limite de stabilité thermique sous atmosphère neutre de l'apatite aux iodates stœchiométrique.

L'analyse des gaz démontre une volatilisation d'iode (***Figure 40, II, courbe rouge***) accompagnée d'un relâchement de O_2 (***Figure 40, II, courbe mauve***). La perte de masse mesurée par ATG entre 530 °C et 1000 °C est ici de 12,2 $\%_{mass.}$, valeur légèrement supérieure au taux d'incorporation en iode (10 +/- 1 $\%_{mass}$ pour HA-CaI-5g (cf. ***chapitre III, partie III/1/a***). Cette différence ne peut s'expliquer que si de l'iode est sous « une forme oxydée » comme I_2O_5 ou bien sous forme I_2 et O_2 ce que semble confirmer la détection simultanée d'oxygène par spectrométrie de masse. Par conséquent, l'ion iodate se volatiliserait à partir de la structure de l'apatite suivant les ***équations 22 et 23*** **[**FAR10**]**.

$$2\ IO_{3\ (apatite)}^{-} \rightarrow O_{(apatite)}^{2-} + I_2O_{5\ (g)} \qquad \textit{Équation 22}$$

$$2\ IO_{3\ (apatite)}^{-} \rightarrow O_{(apatite)}^{2-} + I_{2\ (g)} + \frac{5}{2}\ O_{2\ (g)} \qquad \textit{Équation 23}$$

Le taux d'incorporation en iode dans l'apatite mesuré à partir des analyses des pertes de masse serait en définitive de 9,3 $\%_{mass.}$. Ainsi, cette perte de masse correspond à une **volatilisation de la totalité de l'iode incorporé dans la structure de l'apatite**.

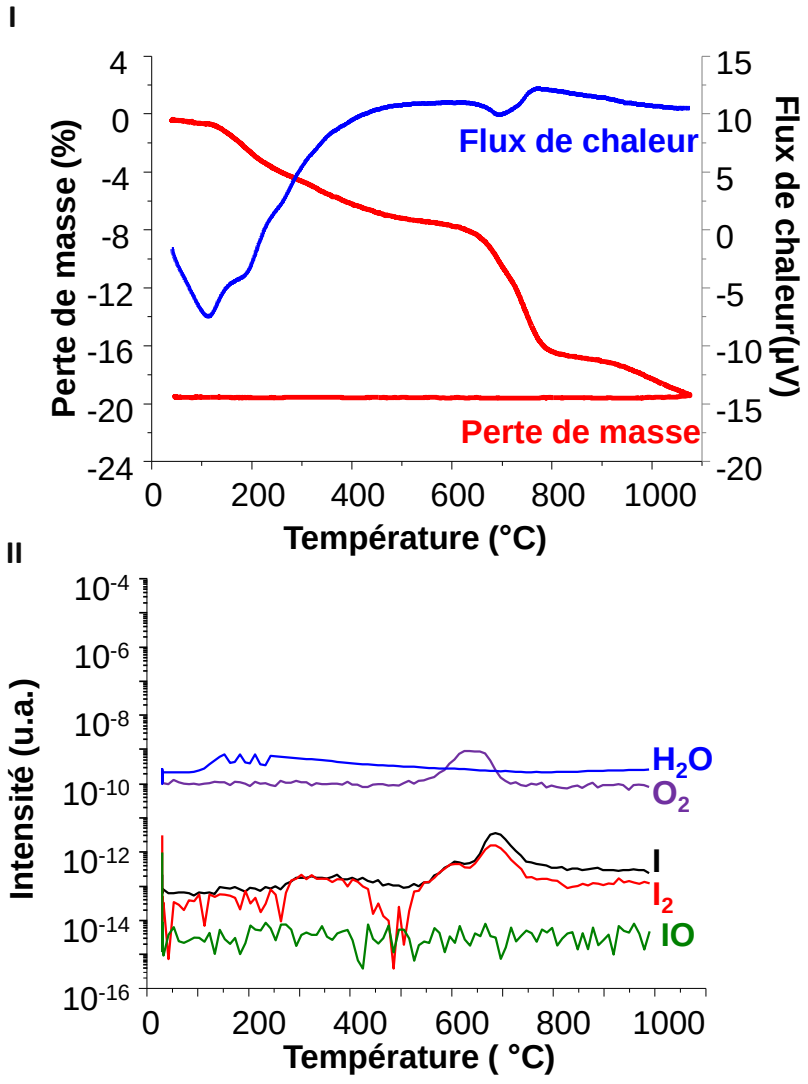


Figure 40 *: courbes d'analyse thermique sous azote d'une apatite stœchiométrique aux iodates : I (courbes ATD/ATG) et II (analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse)*

La volatilisation de l'iode sous forme I_2O_5 (***Équation 22***) n'a pas pu être caractérisée directement par analyse des gaz à cause de sa masse moléculaire trop grande. De plus, il faut savoir que pour une température de 530 °C, le composé I_2O_5 se décompose en diiode et

dioxygène [BAX09-FAR10]. Ceci ne permet donc pas de statuer sous quelle forme chimique primaire l'iode se volatilise. Dans la suite du mémoire, et en particulier pour l'écriture des équations de décomposition des apatites aux iodates, nous considèrerons que l'iode se volatilise suivant l'***Équation 23*** (sous forme de I_2 et de O_2).

L'allure des courbes ATG pourrait suggérer qu'un léger départ d'iode persiste à une température supérieure à 800 °C. En l'absence de signal visible en spectroscopie de masse et en dehors de considérations cinétiques, ceci peut s'expliquer par le fait que le diiode a la capacité de se physisorber facilement sur la paroi du creuset ainsi que sur les grains (effet mémoire).

b. Stabilité thermique sous air

La stabilité thermique de HA-CaI-5g séchée par lyophilisation a été étudiée ensuite sous air pour mettre en évidence un éventuel effet de l'atmosphère.

L'allure de la courbe ATG obtenue sous air (***Figure 41, I, courbe rouge***) est semblable à celle obtenue sous azote (***Figure 40, I, courbe rouge***). Une première perte de masse entre 100 °C et 300 °C est attribuée à un relâchement d'eau (***Figure 41, II, courbe bleue***) tandis que la volatilisation d'iode débute à partir d'une température de 530 °C. Par conséquent, la température de début de volatilisation de l'iode n'est pas impactée par le changement d'atmosphère de frittage. Un départ de O_2 n'a pas pu être détecté comme précédemment car les quantités de O_2 relâchées par l'échantillon sont négligeables devant la teneur en O_2 de l'air.

La perte de masse mesurée entre 530 °C et 1000 °C est semblable à celle mesurée lors d'un traitement thermique sous azote (11,8 $\%_{mass.}$). En supposant une volatilisation d'iode en I_2 et O_2, le taux d'incorporation en iode serait de 9,1 $\%_{mass}$. Cette valeur est en accord avec le taux d'incorporation en iode mesuré par électrode spécifique (10 +/- 1 $\%_{mass.}$) (cf. ***chapitre III, parti III/1/a)***. En conclusion, **les mécanismes de volatilisation d'iode sont valables pour les deux atmosphères de frittage.**

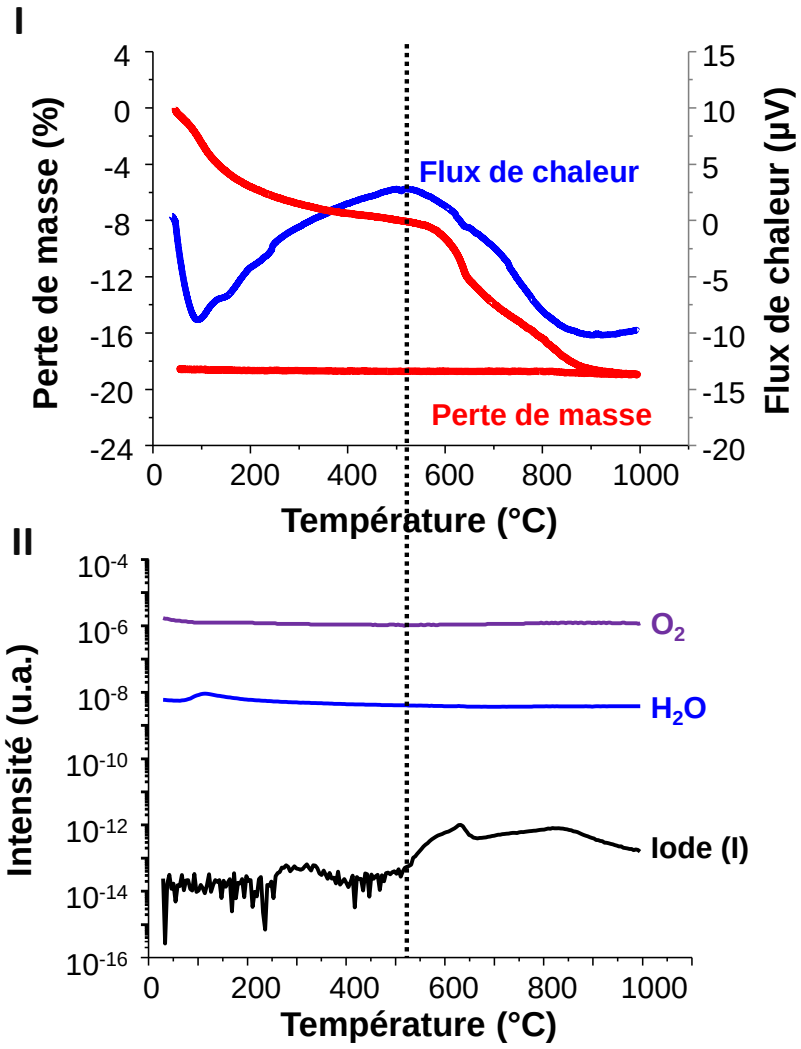


Figure 41 *: courbes de stabilité thermique sous air d'une apatite aux iodates stœchiométrique : I (courbes ATD/ATG) et II (analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse)*

Après traitement thermique, la poudre est composée d'une seule phase cristalline de structure apatitique [fiche JCPDS : 84-1998] quelle que soit l'atmosphère du traitement thermique (***Figure 42***). Ce résultat démontre que la volatilisation de l'eau puis de l'iode n'entraîne pas la formation de nouvelles structures cristallines.

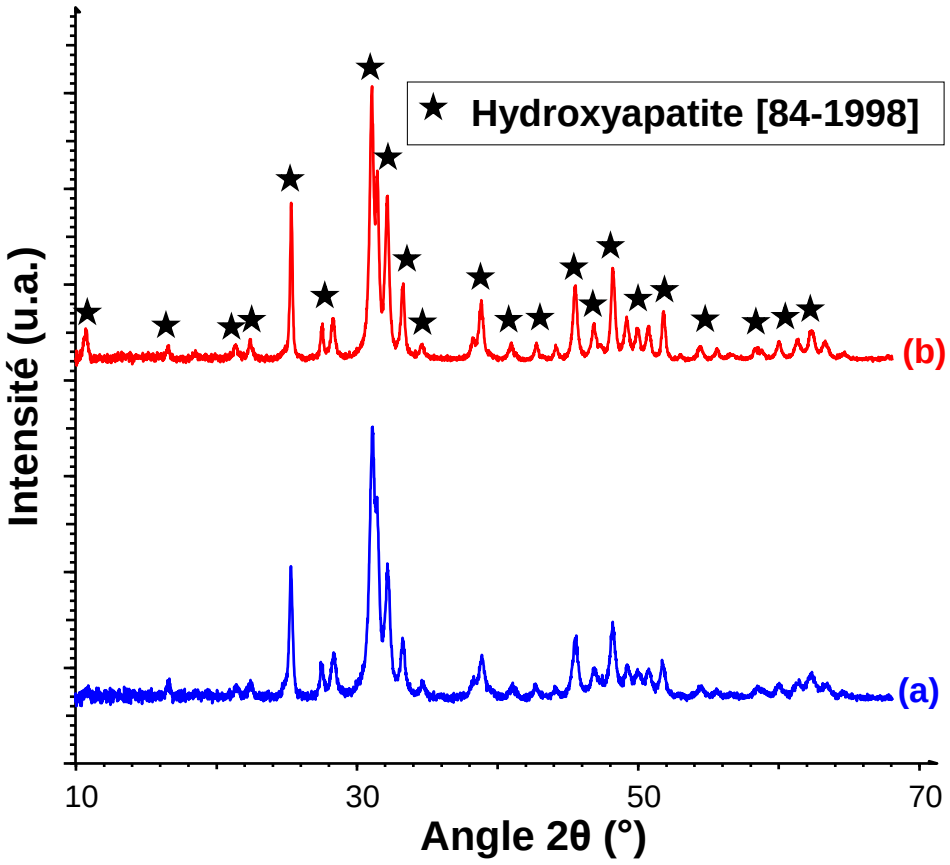


***Figure 42** : DRX des poudres d'apatite aux iodates stœchiométrique, avant (a) et après (b) le traitement thermique*

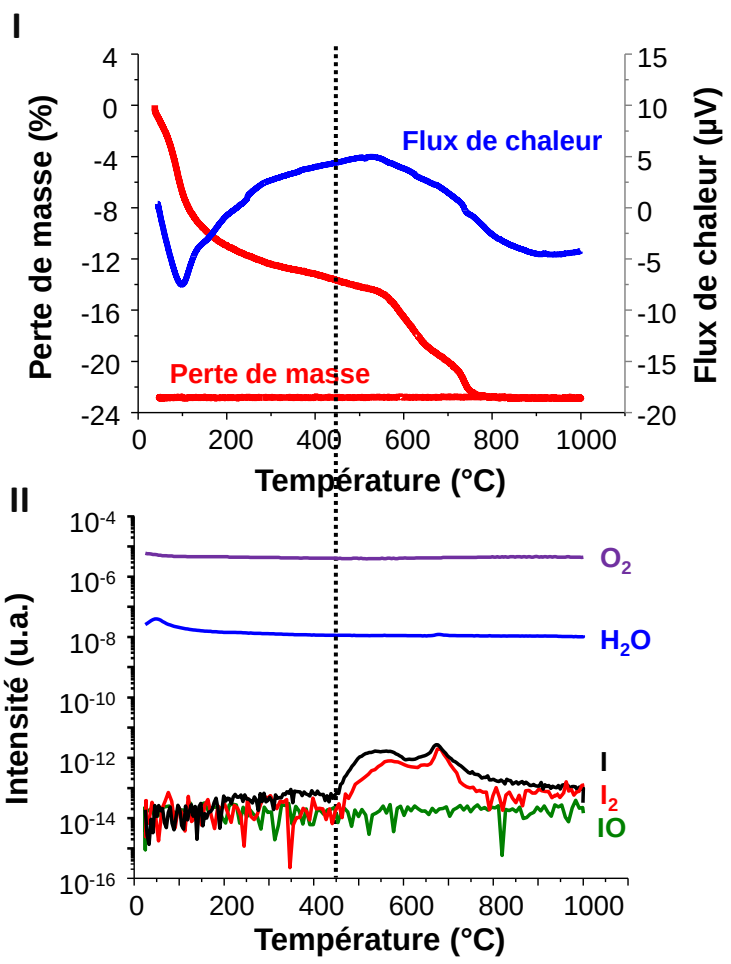
A partir de ces résultats, un schéma de volatilisation de l'iode, valable quelle que soit l'atmosphère de frittage, peut être proposé pour l'apatite aux iodates stœchiométrique (***Équation 24***).

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}(IO_3)_{x\,(s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-x}O_{\frac{x}{2}\,(s)} + \frac{x}{2}\,I_{2\,(g)} + \frac{5x}{4}\,O_{2\,(g)} \qquad \textit{Équation 24}$$

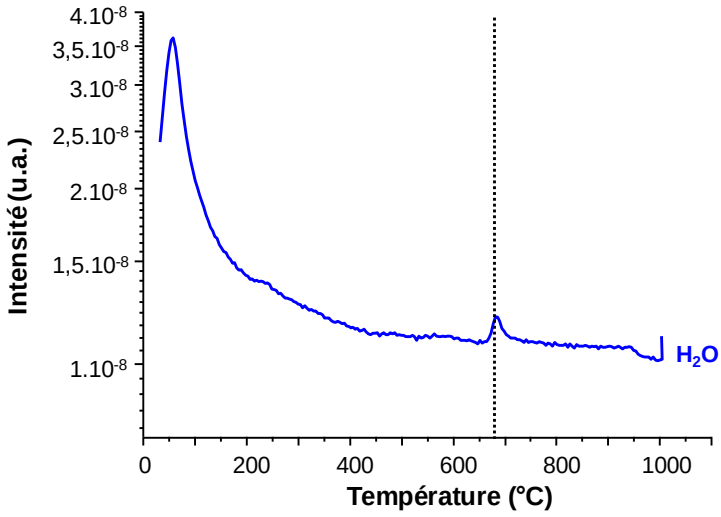
En conclusion, **dans le cas d'apatites aux iodates stœchiométriques, la volatilisation de l'iode n'entraîne pas la formation de nouvelles structures cristallines. Ainsi, le comportement lors d'un traitement thermique de l'apatite aux iodates stœchiométrique est identique à celui d'une hydroxyapatite, à l'exception de la volatilisation de l'iode.**

2. Stabilité en température d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium

Le but de ce paragraphe est de vérifier si les mécanismes de volatilisation de l'iode sont identiques quelle que soit la stœchiométrie du matériau. Le comportement thermique d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique, en l'occurrence de HA-CaI-Te25°C-5g séchée par lyophilisation (de formule chimique $Ca_{9,25}(PO_4)_{5,25}(HPO_4)_{0,75}(OH)_{0,65}(IO_3)_{0,6}$), a été étudiée (***Figure 43***).



(a)



(b)

Figure 43 *: (a) : courbe de stabilité thermique sous air d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium: I (courbes ATD/ATG) et II (analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse) et (b) : zoom sur la proportion d'eau dans la chambre d'analyse en fonction de la température*

Comme pour le cas d'une apatite aux iodates stœchiométrique, la courbe ATG révèle la présence de deux zones de pertes de masse (***Figure 43, a, I***), la première perte de masse (évaluée à 13,4 $\%_{mass.}$ entre 100 et 300 °C) (***Figure 43, a, II***) correspond à un départ d'eau. Cette perte de masse est plus importante pour cet échantillon que pour celui qui a été élaboré à 90°C. Ce départ d'eau est attribué à la **destruction d'une une couche hydratée à la surface des grains d'apatite aux iodates**. La démonstration de la présence de cette couche hydratée et sa caractérisation sera traité dans le ***chapitre IV, partie II/1***.

La seconde perte de masse (évaluée à 9,8 $\%_{mass.}$) débutant à une température de 450 °C, est provoquée par la volatilisation d'iode et d'eau (***Figure 43, a, II***). Par conséquent, la stabilité thermique sous air d'une apatite aux iodates s'avère bien inférieure lorsque celle-ci est sous-stœchiométrique en calcium (avec une différence de l'ordre de 80 °C).

En considérant la volatilisation de l'iode sous forme « I_2O_5 », le taux d'incorporation apparent en iode serait de 7,4 $\%_{mass.}$. Toutefois, cette valeur ne tient pas compte de la contribution du départ d'eau. En effet, un départ d'eau observé à une température comprise entre 650 °C et 710 °C **(*Figure 43, b*)**. Il peut être attribué à une déshydratation des groupements HPO_4^{2-} apatitiques. Ainsi, ce départ d'eau pourrait être le signe de la décomposition de HA-CaI-5g-Te=25°C. La perte de masse provoquée par la volatilisation d'eau représente 1,7$\%_{mass.}$ de la masse du matériau (en considérant la teneur en HPO_4^{2-} apatitique de cette apatite aux iodates). Donc, la perte de masse provoquée par la volatilisation de l'iode n'est que de 8,1 $\%_{mass}$, soit un taux d'incorporation estimé à 6,1 $\%_{mass.}$. Cette valeur de taux d'incorporation est cohérente avec le taux d'incorporation de cette apatite mesuré par électrode spécifique (7 +/- 1 $\%_{mass.}$, ***chapitre III, partie III/1/b***).

Après traitement thermique, la poudre est composée d'une phase d'hydroxyapatitique stœchiométrique et d'un phosphate tricalcique sous sa forme rhomboédrique (forme allotropique notée β TCP) (***Figure 44***). La présence de ces deux phases confirme que la décomposition de l'apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium est identique à celle d'une hydroxyapatite sous-stœchiométrique standard.

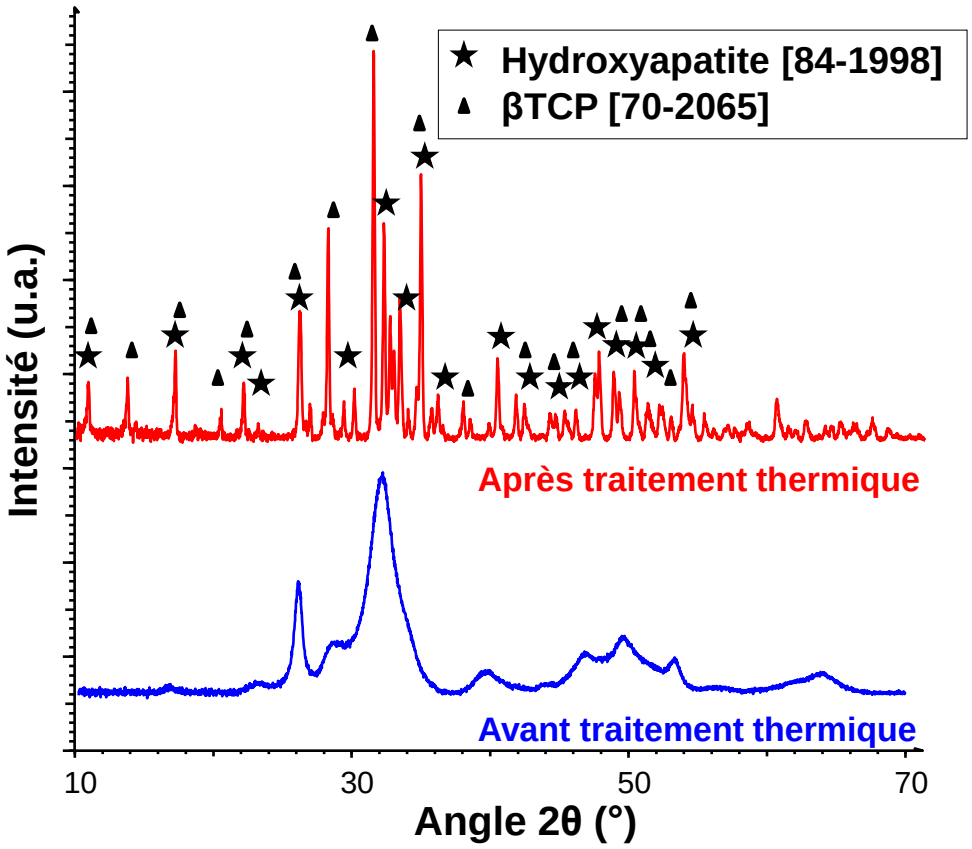


***Figure 44** : DRX des poudres d'apatite aux iodates sous-stœchiométrique, avant et après le traitement thermique*

Nous postulerons en première approximation qu'il n'y a pas d'incidence de l'atmosphère (air ou azote) sur la stabilité thermique.

Un schéma de décomposition global pour une apatite aux iodates en fonction de l'écart à la stœchiométrie peut être avancé[15] (***Équation 25***).

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x-y}(IO_3)_{y\ (s)} \rightarrow (1-x)\ Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2z}O_{z\ (s)} + 3x\ Ca_3(PO_4)_{2\ (s)} + (x-(\frac{y}{2}-(1-x).z))\ H_2O_{(g)} + \frac{y}{2}\ I_{2\ (g)} + \frac{5y}{4}\ O_{2\ (g)} \qquad \textbf{Équation 25}$$

Avec x : l'écart à la stœchiométrie et $x \leq 1$;

y : le nombre de sites cristallographiques occupés par les ions iodates et $y \leq 2-x$

z : le nombre d'ions O^{2-} incorporés dans la structure de l'apatite après décomposition de celle-ci : $0<z<y/(2.(1-x))$ si $y/(2.(1-x)) \leq 1$ et $y < x/2$ ou $y/(2.(1-x))<z<1$ si $y/(2.(1-x)) \leq 1$ et $y > x/2$ ou $0<z<1$ si $y/(2.(1-x)) > 1$

[15] Les équations détaillées qui ont permis d'aboutir à ce schéma de décomposition sont présentées en ***Annexe 11***.

Il est important de préciser que cette équation est valable quel que soit le taux d'incorporation en iode et l'écart à la stœchiométrie. De plus, **la volatilisation de l'iode n'entraîne pas de modification du schéma de décomposition d'une apatite sous-stœchiométrique en calcium**. Ce dernier résultat permet de **valider la méthode de détermination du rapport Ca/P à partir d'un traitement thermique à 1000 °C telle que proposée par Raynaud & al. [RAY01] pour les apatites aux iodates.**

En conclusion, **la stabilité thermique d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium est légèrement inférieure à celle d'une apatite stœchiométrique.** Cette étude a permis de formuler des schémas réactionnels de décomposition d'une apatite aux iodates quel que soit le taux d'incorporation en iode et de l'écart à la stœchiométrie. **La volatilisation de l'iode n'entraîne pas de modification du schéma de décomposition d'une hydroxyapatite.**

II. MISE EN FORME DE POUDRES D'APATITES AUX IODATES PAR SPARK PLASMA SINTERING

La mise en forme du matériau sans volatilisation d'iode ne peut être raisonnablement effectuée que pour une température de frittage inférieure à 450 °C pour une apatite sous-stœchiométrique, et inférieure à 530 °C pour une apatite stœchiométrique. Il est rappelé que dans la littérature, un seul article relate la possibilité de densifier des hydroxyapatites élaborées par précipitation à une température inférieure à 300 °C par frittage SPS à partir d'une poudre [GRO10] (cf. ***chapitre I, partie III/4/d***). Les différentes étapes permettant la mise en forme des poudres par frittage SPS sont rappelées sur la ***Figure 45***.

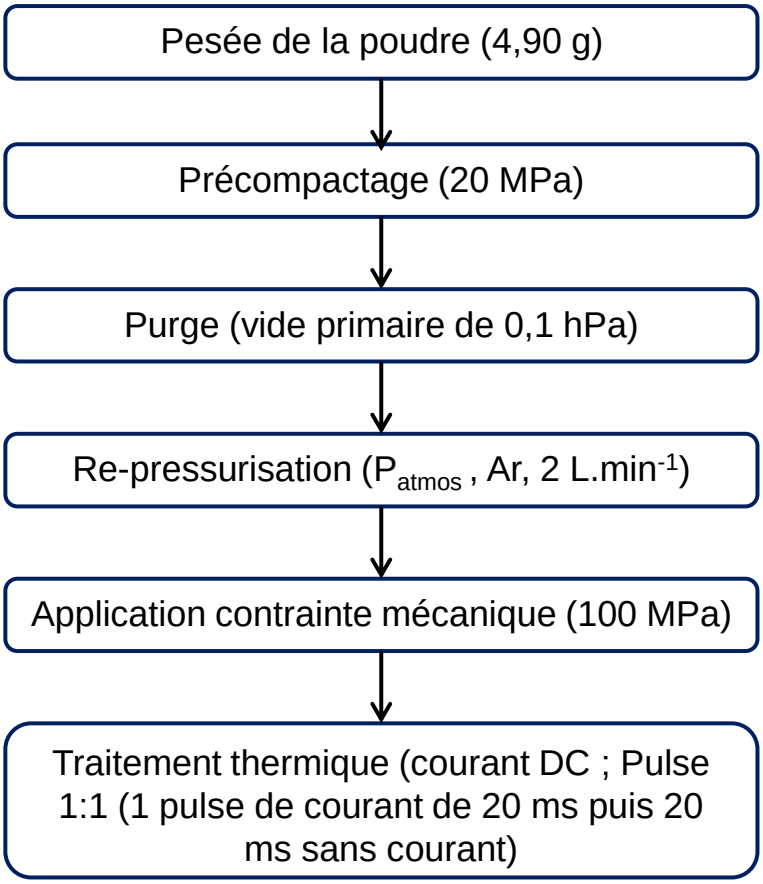


***Figure 45** : schéma des différentes étapes pou la mise en forme des poudres par frittage SPS*

Dans un premier temps, l'obtention, la caractérisation et la quantification de cette couche hydratée à la surface de grains d'apatite aux iodates sera donc discutée. L'influence des conditions d'élaboration et de séchage permettant la formation et le maintien de la couche hydratée sera déterminée. Puis, la frittabilité des poudres sera examinée pour statuer sur la possibilité de recourir à un procédé de mise en forme par frittage SPS. Le cas échéant, après avoir déterminé les conditions de réalisation des essais de frittage SPS, l'influence de différents paramètres sera étudiée afin de maximiser le taux de densification. L'objectif final serait d'obtenir un matériau monolithique dont le taux de densification serait supérieur à 92% (valeur correspondant à l'élimination de la porosité ouverte).

1. Caractérisation de la couche hydratée

a. Méthode de quantification

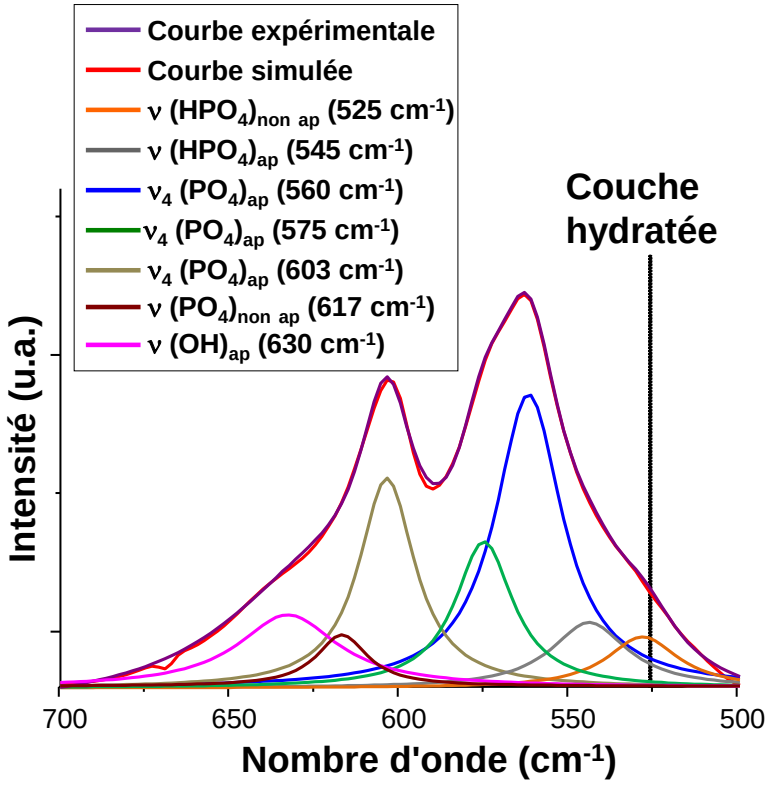
La détermination qualitative de la présence d'une couche hydratée en surface des grains d'hydroxyapatite ainsi qu'un dosage semi-quantitatif de celle-ci est possible par IR-TR (cf. ***chapitre I, partie III/4/d***).

Dans le cas de HA-CaI-Te25°C-5g (***Figure 46, a***), la présence d'une couche hydratée à la surface des grains d'apatite aux iodates est clairement identifiée. En revanche, dans le cas de HA-CaI-5g séchée à 250 °C, cette couche hydratée est absente (***Figure 46, b***).

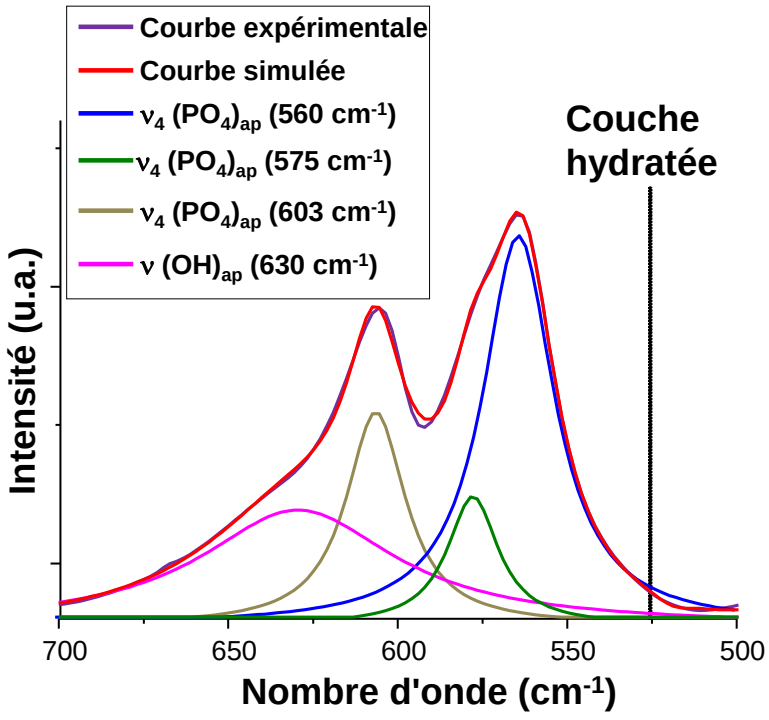
La présence d'une couche hydratée est donc liée aux conditions de préparation de la poudre. La présence d'un environnement non apatitique caractéristique de la couche hydratée a été confirmée par des analyses des spectres 2D en RMN ^{1}H-^{31}P (cf. ***Annexe 12***). Il est par conséquent nécessaire de déterminer d'une part l'influence des conditions d'élaboration lors de la synthèse par précipitation, et d'autre part l'influence de la méthode de séchage sur la proportion en couche hydratée.

Cette couche hydratée confère au matériau d'autres propriétés spécifiques comme la possibilité d'échanges d'ions avec la solution. En effet, il a pu être démontré par analyse ATG/SM qu'une faible quantité d'iode pouvait être incorporée dans la couche hydratée d'une hydroxyapatite sans iodate (cf. ***Annexe 6***)[16]. En revanche, ce phénomène n'avait pas été observé pour l'hydroxyapatite sans couche hydratée (cf. ***chapitre III, partie I/2/c*** et ***Annexe 6***). Ces résultats confirment donc que l'environnement non apatitique caractérisé en IR-TR et en RMN est caractéristique de la couche hydratée.

[16] Il est à noter que la volatilisation de l'iode échangé dans la couche hydratée intervient sur la même gamme de température que pour une apatite aux iodates, vraisemblablement suite à la réorganisation de la couche hydratée en une structure proche de l'apatite.



(a)



(b)

***Figure 46** : déconvolution de 500 cm^{-1} à 700 cm^{-1} du spectre IR-TR de HA-CaI-Te25°C-5g lyophilisée (a) et de HA-CaI-5g séchée à 250 °C (b)*

b. Influence des conditions d'élaboration sur la proportion en couche hydratée

Précédemment, l'influence de la température d'élaboration, de la concentration en réactifs et du temps de maturation a été étudiée. Lors de cette étude, les poudres avaient été systématiquement séchées par lyophilisation. Dans cette partie, on s'attachera à décrire l'influence de ces paramètres sur le taux d'hydratation (proportion en couche hydratée).

Pour une même concentration en réactifs, le taux d'hydratation des poudres élaborées à 25 °C est environ deux fois supérieur à celui obtenu pour les synthèses réalisées à 90 °C (***Figure 47, a***). Ainsi, **l'augmentation de la température d'élaboration est défavorable à la formation de la couche hydratée.** De plus, pour une même température d'élaboration, **le taux d'hydratation est plus élevé dans le cas des poudres élaborées avec une concentration en réactifs plus importante** (***Figure 47, a***). Pour finir, le temps de maturation a un effet modéré sur le taux d'hydratation (variation inférieure à l'incertitude de mesure) (***Figure 47, a***). **En conclusion, pour maximiser le taux d'hydratation, des élaborations à une température de 25 °C avec une concentration en réactifs élevée sont à privilégier.**

Les causes des fluctuations de la proportion en couche hydratée sont multiples. Le taux d'hydratation peut être relié à deux autres caractéristiques de l'apatite aux iodates : son écart à la stœchiométrie et sa surface spécifique ***(Tableau 26***).

Tableau 26 *: influence des paramètres expérimentaux sur le taux d'hydratation, le taux d'incorporation et l'écart à la stoechiométrie de l'apatite aux iodates*

Echantillon	Température d'élaboration (°C)	Concentration en iode ($mol.L^{-1}$)	Temps de maturation (h)	Taux d'hydratation (+/- 0,04)	Rapport Ca/P (+/- 0,01)	Surface spécifique (+/- 0,2 $m^2.g^{-1}$)
HA-CaI	90	$1,135.10^{-2}$	5	0,07	1,67	30,9
HA-CaI-5g	90	$3,787.10^{-2}$	5	0,09 *(0,086)*	1,67	64,3
HA-CaI-5g-0h	90	$3,787.10^{-2}$	0	0,09 *(0,094)*	1,67	70,8
HA-CaI-Te25°C	25	$1,135.10^{-2}$	5	0,14	1,54	101,1
HA-CaI-5g-Te=25°C	25	$3,787.10^{-2}$	5	0,20	1,54	118,0
HA-CaI-5g-Te=25°C-0h	25	$3,787.10^{-2}$	0	0,23	1,54	137,4

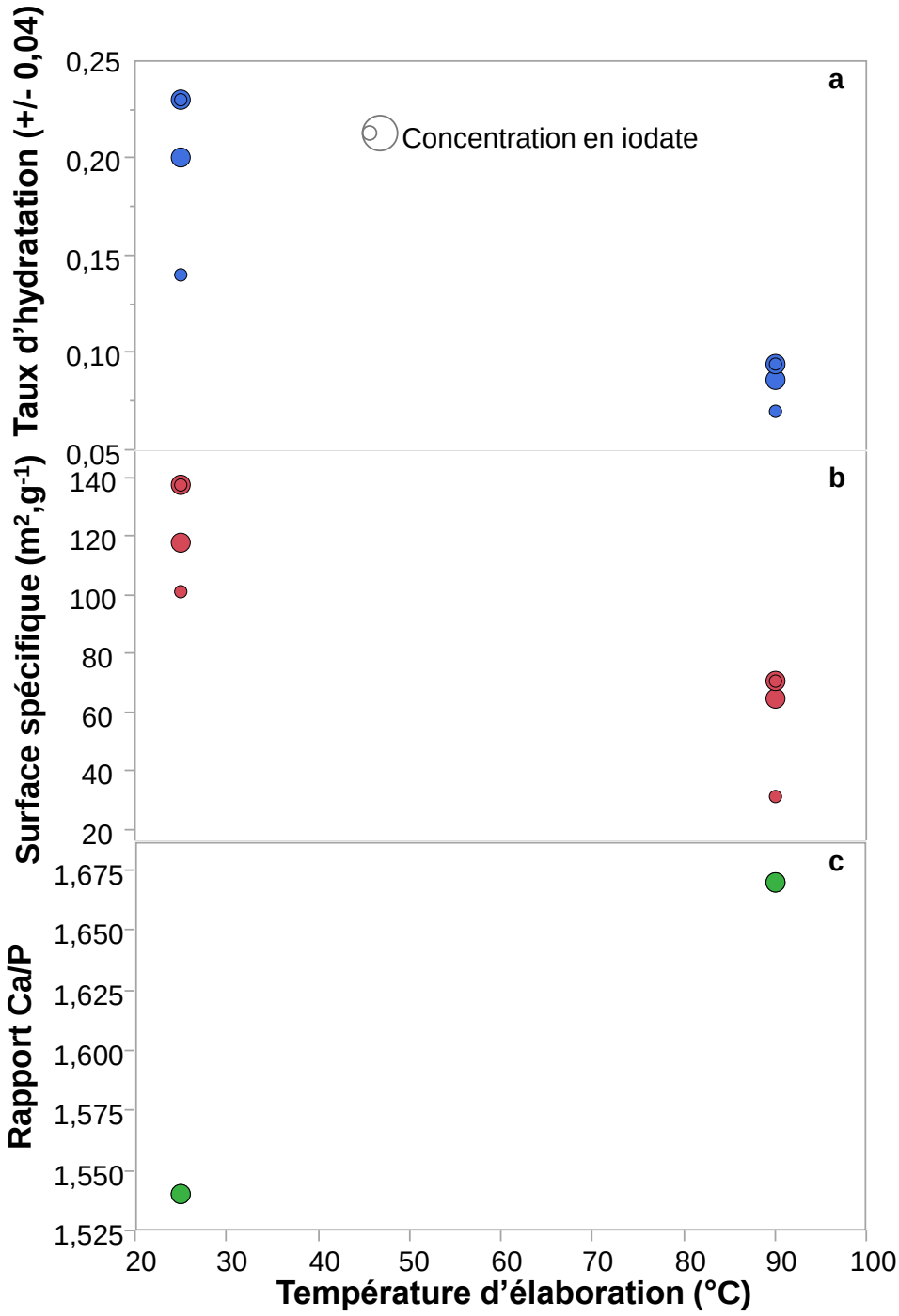


Figure 47 *: (a) : taux d'hydratation, (b) : surface spécifique et (c) : rapport Ca/P des apatites aux iodates en fonction des conditions de synthèse (la taille des points augmente avec la concentration en réactif ; double cercles : synthèse sans temps de maturation quand il y a une différence avec la synthèse réalisée dans les même conditions d'élaboration mais avec un temps de maturation de 5 h)*

Si l'augmentation du taux d'hydratation est corrélée avec l'augmentation de la surface spécifique, alors, il devrait y avoir une augmentation de la proportion en couche hydratée avec ce paramètre. Dans ce cas, l'augmentation du taux d'hydratation serait causée par l'augmentation de la surface du matériau par rapport à son volume. De fait, on note une augmentation effective du taux d'hydratation avec la surface spécifique (***Figure 48*** et ***Tableau 26***).

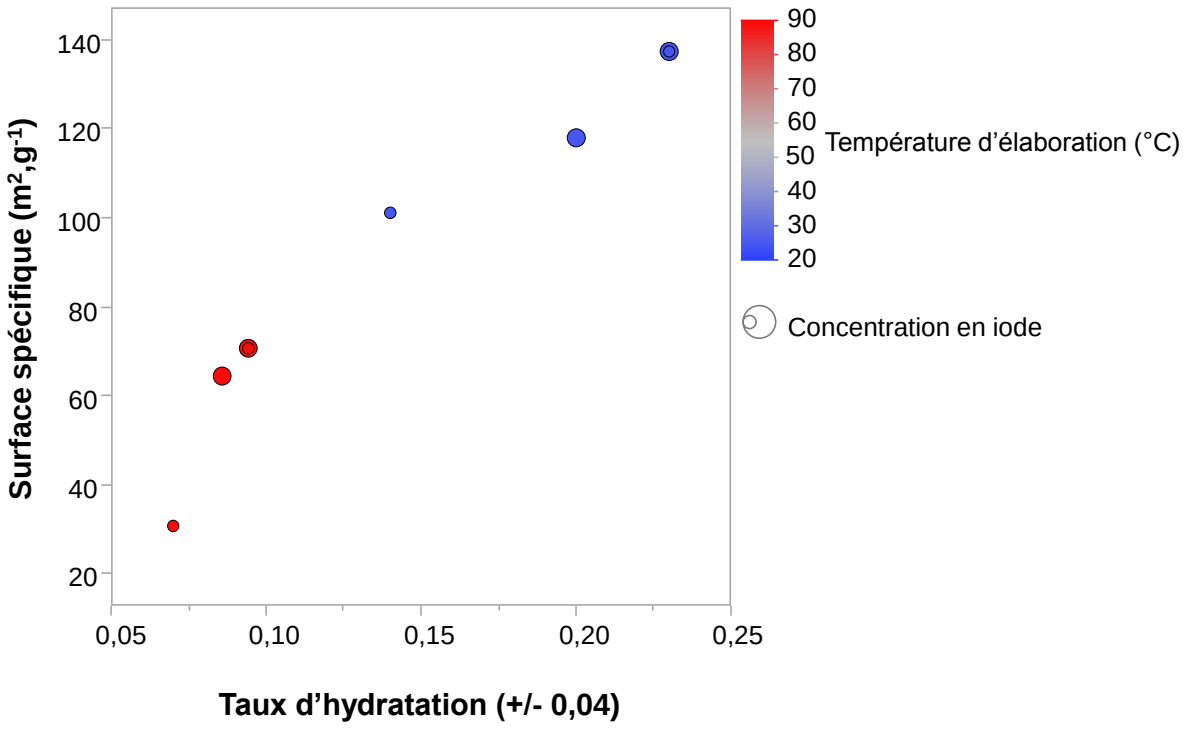


Figure 48 *: corrélation entre le taux d'hydratation et la surface spécifique*

Le temps de maturation permet de favoriser la croissance cristalline et donc de diminuer la surface spécifique (***Figure 47***, ***b*** **et** ***Tableau 26***). Pour une température de 25 °C, la suppression de l'étape de maturation entraîne un « gain » en couche hydratée de +13 % et une augmentation de la surface spécifique de + 14% (***Figure 48*** et ***Tableau 26***). Ceci est également vérifié pour une température de 90 °C (la suppression de l'étape de maturation entraîne une augmentation de la surface spécifique de + 10 % et un « gain » en couche hydratée de + 9 %). Ainsi, ces faibles variations de taux d'hydratation en fonction du temps de maturation seraient liées à la variation de la surface spécifique de la poudre.

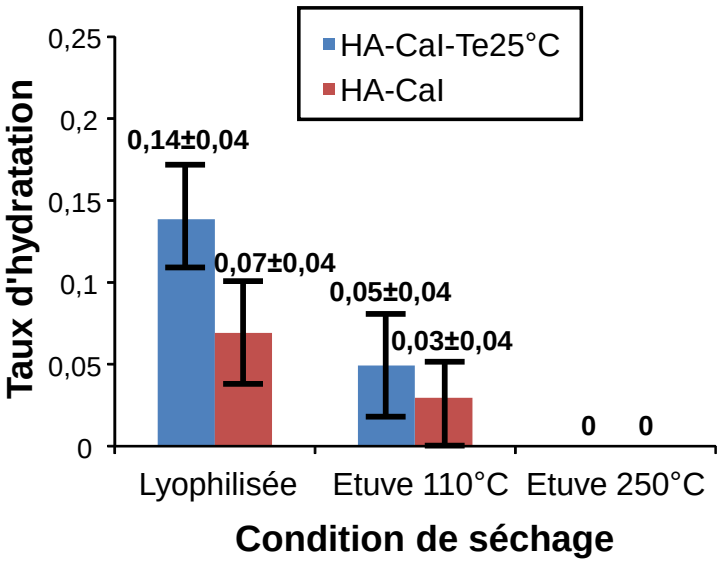
L'augmentation de la concentration en réactifs augmente le phénomène de sursaturation, favorisant la précipitation de grains de plus petite taille avec une surface spécifique résultante plus importante (***Figure 47***, ***b***). Dans ce cas, le taux d'hydratation augmente bien avec

l'accroissement de concentration en réactifs ce qui est en fait à mettre sur le compte d'une surface spécifique plus élevée (***Figure 48*** et ***Tableau 26***). En revanche, à l'inverse du temps de maturation, il ne semble pas qu'il existe de prime abord un lien de proportionnalité entre l'augmentation de la surface spécifique causée par l'augmentation de la concentration en réactif et l'augmentation du taux d'hydratation elle-même. En effet, pour les synthèses réalisées à 90 °C, la surface spécifique des poudres a doublé avec l'augmentation de la concentration en réactifs alors que le taux d'hydratation n'a augmenté que de 28 % (dans l'absolu, l'augmentation est de 0,02 +/- 0,04) (***Figure 48*** et ***Tableau 26***). Il est toutefois difficile de conclure formellement sur l'absence de lien de proportionnalité en raison des incertitudes de mesure, notamment pour les faibles taux d'hydratation.

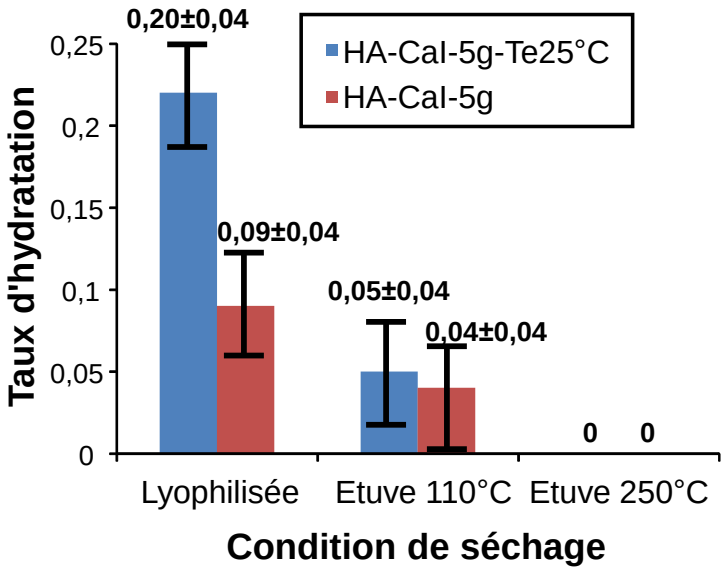
Si l'augmentation du taux d'hydratation semble pouvoir être liée au premier ordre à des modifications de surface spécifique, ceci n'exclut pas le fait que d'autres facteurs puissent être impliqués dans la stabilisation de la couche hydratée. Ainsi, l'augmentation de la température devrait accélérer la vitesse de croissance cristalline ce qui conduirait à une taille des cristaux plus grande, donc à une surface spécifique plus faible. Cette évolution est bien vérifiée ici (***Figure 47***, ***b***) : lors des synthèses effectuées à des concentrations en iode de $1{,}135.10^{-2}$ mol.L^{-1}, la surface spécifique a triplé avec la diminution de la température alors que, pendant le même temps, on note un doublement du taux d'hydratation (***Figure 48*** et ***Tableau 26***). Cependant ici, l'augmentation de la surface spécifique peut ne pas être l'unique cause de l'augmentation du taux d'hydratation sous l'effet de la diminution de la température. En effet, la composition de l'apatite varie également en fonction de la température. Dans le chapitre précédent, il a notamment été démontré que la température d'élaboration pilotait l'écart à la stœchiométrie de l'apatite aux iodates (cf. ***chapitre III, partie III/2*** **et** ***Figure 47***, ***c***). Il n'est donc pas exclu que la composition de l'apatite puisse jouer un rôle dans la stabilisation de la couche hydratée.

c. Influence de la méthode de séchage sur la proportion en couche hydratée

Dans un second temps, l'influence du mode de séchage a été étudiée (***Figure 49***). Lors de cette étude, la poudre a été séchée dans une étuve (110 °C ou 250 °C) pendant 24 h, ou bien lyophilisée pendant 2 jours.



(a)



(b)

Figure 49 *: taux d'hydratation en fonction du mode de séchage lors de synthèses avec un temps de maturation de 5h à une concentration en iode de 1,1.10^{-2} mol.L^{-1} (a) et à une concentration en iode de 3,8.10^{-2} mol.L^{-1} (b)*

Quelle que soit la température d'élaboration ou la concentration en réactifs, le taux d'hydratation chute lorsque la poudre est séchée à 110 °C par rapport à une poudre séchée par lyophilisation (***Figure 49***). La présence de couche hydratée n'est même plus observable pour les échantillons séchés à 250 °C (***Figure 49***). Ces résultats montrent que la couche hydratée est déstabilisée par une température de séchage trop élevée. Par conséquent, **pour maximiser le taux d'hydratation, le séchage par lyophilisation est à privilégier.**

d. Choix des poudres à densifier par SPS

Les synthèses effectuées à 90 °C permettent de maximiser le taux d'incorporation en iode au détriment du taux d'hydratation. En revanche, les synthèses à 25 °C permettent de maximiser le taux d'hydratation au détriment du taux d'incorporation. Par conséquent, **trois cas ont été considérés** lors de l'étude de la mise en forme par frittage SPS :

- **HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (**taux d'incorporation médian, taux d'hydratation maximal)
- **HA-CaI-5g-lyo** (taux d'incorporation maximal, taux d'hydratation médian)
- **HA-CaI-5g-Ts=250°C** (taux d'incorporation maximal, pas de couche hydratée)

Les caractéristiques de ces poudres sont rappelées dans le ***Tableau 27***.

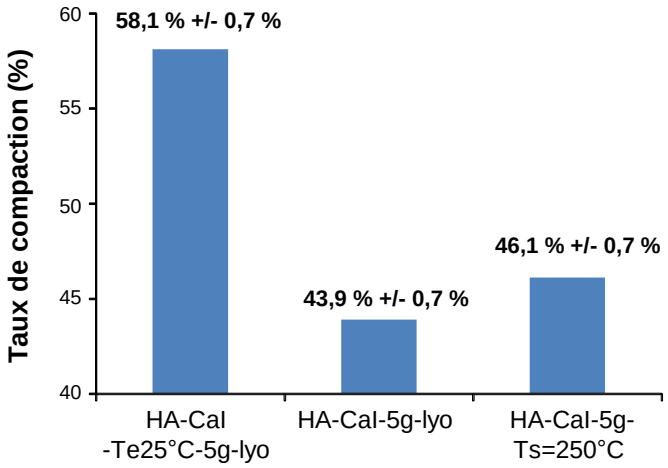
Tableau 27 *: Influence de la concentration en réactif et de la température d'élaboration sur le taux d'incorporation en iode et sur le taux d'hydratation pour des poudres lyophilisées*

Echantillon	Mode de séchage	Température d'élaboration (°C)	Concentration en iodate ($mol.L^{-1}$)	Taux d'incorporation ($\%_{mass.}$ +/-1$\%_{mass.}$)	Taux d'hydratation (+/- 0,04)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)
HA-CaI-5g-Ts=250°C	Etuve à 250°C	90	$3,787.10^{-2}$	10	0,00	66,6
HA-CaI-5g-lyo	lyophilisation	90	$3,787.10^{-2}$	10	0,09	64,3
HA-CaI-Te25°C-5g-lyo	lyophilisation	25	$3,787.10^{-2}$	7	0,20	118,0

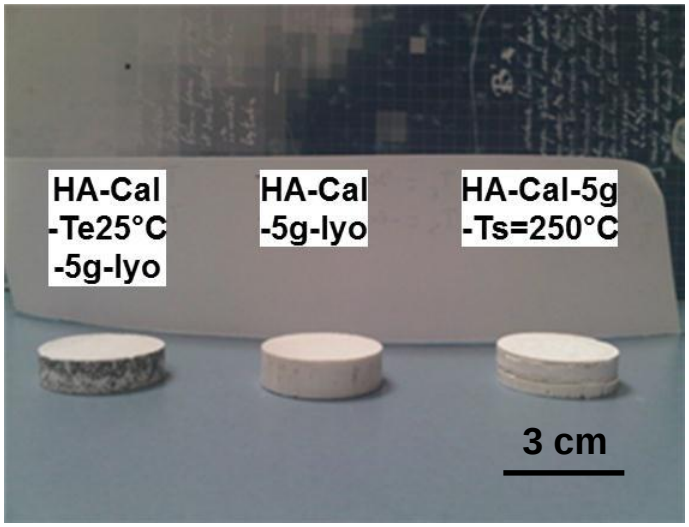
2. Etude expérimentale du frittage SPS des apatites aux iodates

a. Influence de la couche hydratée sur la compaction à froid et la densification à basse température par SPS

Avant d'évaluer la frittabilité des poudres par SPS, il est important de connaître le taux de compaction à température ambiante de celles-ci (***Figure 50, a***) et le comportement mécanique des crus (***Figure 50, b***). Des tests de compaction à température ambiante sous 100 MPa (pressage uniaxial) ont donc été réalisés. Précisons que cette pression correspond également à la pression appliquée juste avant le début du cycle thermique lors du frittage par SPS (étape de compaction). En parallèle, pour pouvoir calculer le taux de compaction, la masse volumique théorique de chaque poudre a été déterminée par pycnomètrie à Hélium. Pour la poudre HA-CaI-Te25°C-5g, la masse volumique théorique est de 2,72 $g.cm^{-3}$, et de 2,95 $g.cm^{-3}$ pour la poudre HA-CaI-5g.



(a)



(b)

***Figure 50** : taux de compaction à froid sous 100 MPa (a) et photo des pastilles après pressage (b)*

Les premières observations révèlent que la pastille issue de la poudre HA-CaI-5g-Ts=250°C (sans couche hydratée) présente des fissures en surface et une grande fragilité (***Figure 50, b***). En revanche, les pastilles issues de poudres séchées par lyophilisation ne présentent aucun défaut de surface apparent et ont une bonne cohésion (***Figure 50, b***). Ainsi, il semble que la présence d'une couche hydratée permette d'améliorer la tenue mécanique du cru. Elle pourrait favoriser les phénomènes de réarrangement de l'empilement granulaire lors du pressage. La compacité du cru pour une pastille issue d'une poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo est supérieure à celle d'une pastille issue de HA-CaI-5g-lyo (***Figure 50, a***). Donc, la présence d'une proportion importante en couche hydratée améliore la compacité à froid.

Un test dilatométrique a ensuite été réalisé afin de déterminer le domaine de température associé au frittage des matériaux (atmosphère Ar, Température de palier : 500°C, rampe : 60°C.min^{-1}, pression mécanique : 100 MPa).

Dans le cas des poudres ne possédant pas de couche hydratée, aucun retrait significatif n'est observé (***Figure 51 a, courbe rouge***). Le taux de densification de cette pastille après traitement thermique est comparable au taux de compaction à froid (***Tableau 28***). Par conséquent, **sans couche hydratée, la densification à basse température par frittage SPS est impossible.**

En revanche, pour les deux apatites aux iodates possédant une couche hydratée, un retrait relatif significatif est observé à une température comprise entre 80 °C et 300 °C (***Figure 51***).

Ce retrait s'accompagne d'une augmentation de densité apparente par rapport au taux de compaction à froid (***Tableau 28***). **La présence de la couche est donc une condition nécessaire pour fritter par SPS à très basse température une apatite aux iodates.**

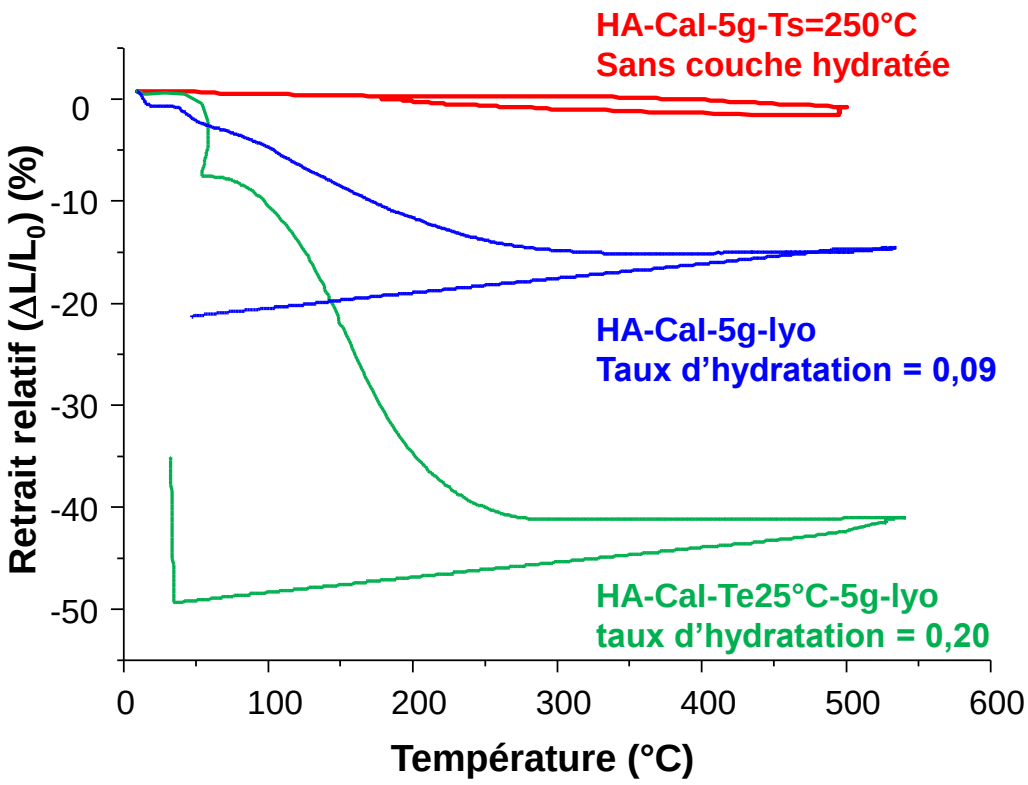
La différence de taux d'hydratation des deux poudres n'entraîne pas de différences significatives d'allures de retrait (en particulier de la température de retrait maximal) (***Figure 51 b et c***). On considèrera donc en première approximation que les mécanismes qui permettent le frittage sont identiques pour les deux poudres.

***Tableau 28** : retraits relatifs, taux de densification et taux de compaction en fonction du taux d'hydratation*

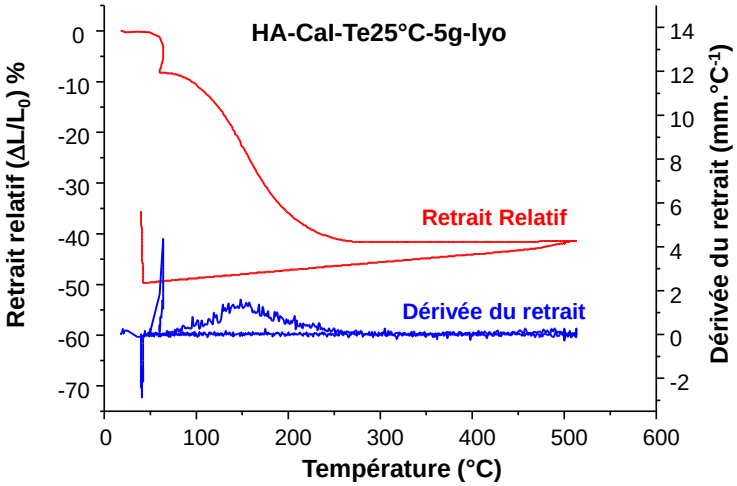
Echantillon	Taux d'hydratation (+/- 0,04)	Retrait relatif ($\Delta L/L_0$)	Température de vitesse maximale de retrait (°C)	Taux de densification (+/- 0,7%)	Taux de compaction à température ambiante (+/- 0,7%)
HA-CaI-5g-Ts=250°C	0,00	0,6%	-	49,4%	46,1%
HA-CaI-5g-lyo	0,09	20%	150 +/- 30 °C	57,6%	43,9%
HA-CaI-Te25°C-5g-lyo	0,20	42%	150 +/- 15 °C	72,8%	58,1%

Un retrait relatif plus important a été mesuré pour HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (***Figure 51**, **c*** et ***Tableau 28***). Le taux de densification pour HA-CaI-Te25°C-5g-lyo est lui aussi plus élevé (***Tableau 28***). En négligeant d'éventuels phénomènes de volatilisation d'iode, cette différence de taux de densification s'expliquerait par la différence initiale de taux de compaction ainsi que par un gain de densité plus important lors du traitement thermique (14,7% pour HA-CaI-Te25°C-5g-lyo contre 13,7% pour HA-CaI-5g-lyo). **En conclusion, plus la proportion en couche hydratée est importante, plus le retrait relatif de la pastille lors du traitement thermique est important et plus la valeur de taux de densification semble élevée.**

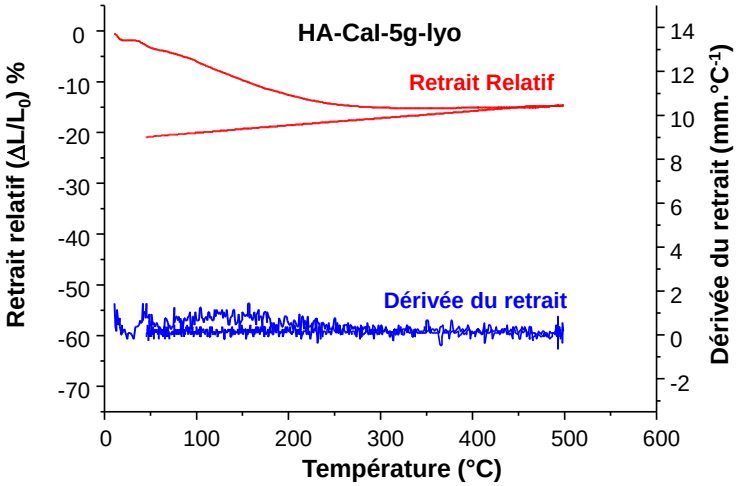
Dans le cas de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo, une perte d'eau entre 100 °C et 300 °C provoque une perte de masse de 13 $\%_{mass.}$. Cette perte de masse causée par la volatilisation d'eau n'est que de 6 +/- 0,4 $\%_{mass.}$ pour HA-CaI -5g-lyo (cf. ***chapitre IV, partie I/1***). Or, c'est dans cette gamme de température (entre 80 °C et 300 °C) que le retrait intervient. Par conséquent, **la destruction de la couche hydratée est à l'origine de la densification du matériau**. Cette destruction de la couche hydratée entraîne un réarrangement du compact granulaire, et un frittage dont les caractéristiques sont proches de celles d'un frittage en présence d'une phase liquide. Ce résultat est conforme avec les conclusions proposées par Grossin [GRO10].



(a)



(b)



(c)

Figure 51 *: courbes de retrait lors d'un traitement thermique à 500 °C avec une rampe de 60 °C.min^{-1} et dérivée du retrait d'une pastille mise en forme à partir de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (b) et à partir de HA-CaI-5g-lyo (c)*

b. Influence des paramètres de frittage sur le taux de densification

Une étude paramétrique du frittage par SPS de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo a été menée pour préciser le rôle de certains facteurs (pression, température de palier …). Si

disponibles, les données relatives à la poudre HA-CaI-5g-lyo seront aussi données à titre de comparaison.

i. Rôle de la pression exercée sur l'échantillon

Afin d'évaluer le rôle de la pression exercée sur la densification des pastilles, un traitement thermique jusqu'à 200 °C de 13 min avec une rampe de chauffe de 60 °C.min^{-1} a été effectué. Une pastille a été mise en forme sous une pression mécanique de 50 MPa et une autre sous une pression mécanique de 100 MPa.

Plus la pression exercée sur l'échantillon augmente, plus le taux de densification est élevé (***Figure 52***). Ce paramètre joue donc **un rôle prédominant** sur le taux de densification des pastilles frittées. En effet, l'application d'une pression plus importante favorise le contact entre les grains et donc facilite la densification.

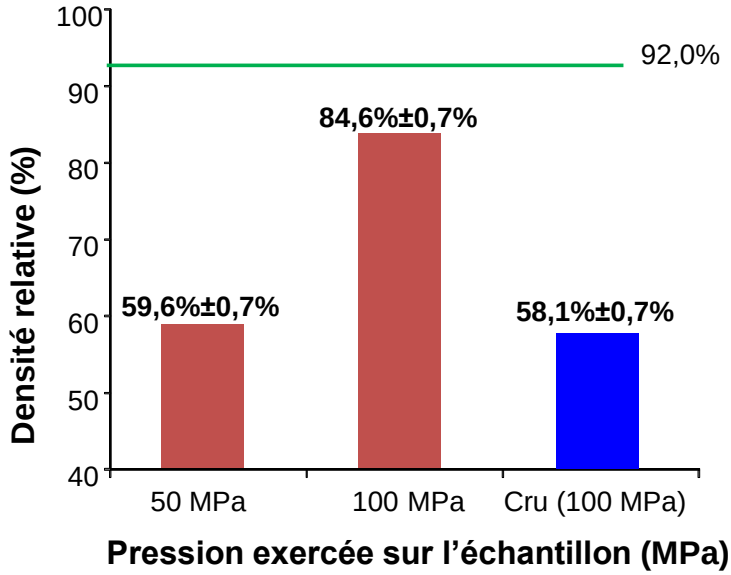


***Figure 52** : influence de la pression exercée sur l'échantillon sur la densité relative des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo*

Après frittage, la pastille n'est composée que d'une seule phase de structure équivalente à celle d'une hydroxyapatite (***Figure 53, a***). L'iode est toujours présent dans le matériau uniquement sous forme iodate (***Figure 53, b***). **Ainsi, aucune modification structurale du matériau n'est intervenue lors du frittage** (absence de modification de la spéciation de l'iode et de l'assemblage minéralogique).

Pour optimiser le taux de densification, il est nécessaire de maximiser la pression exercée sur l'échantillon à 100 MPa pour la suite de l'étude.

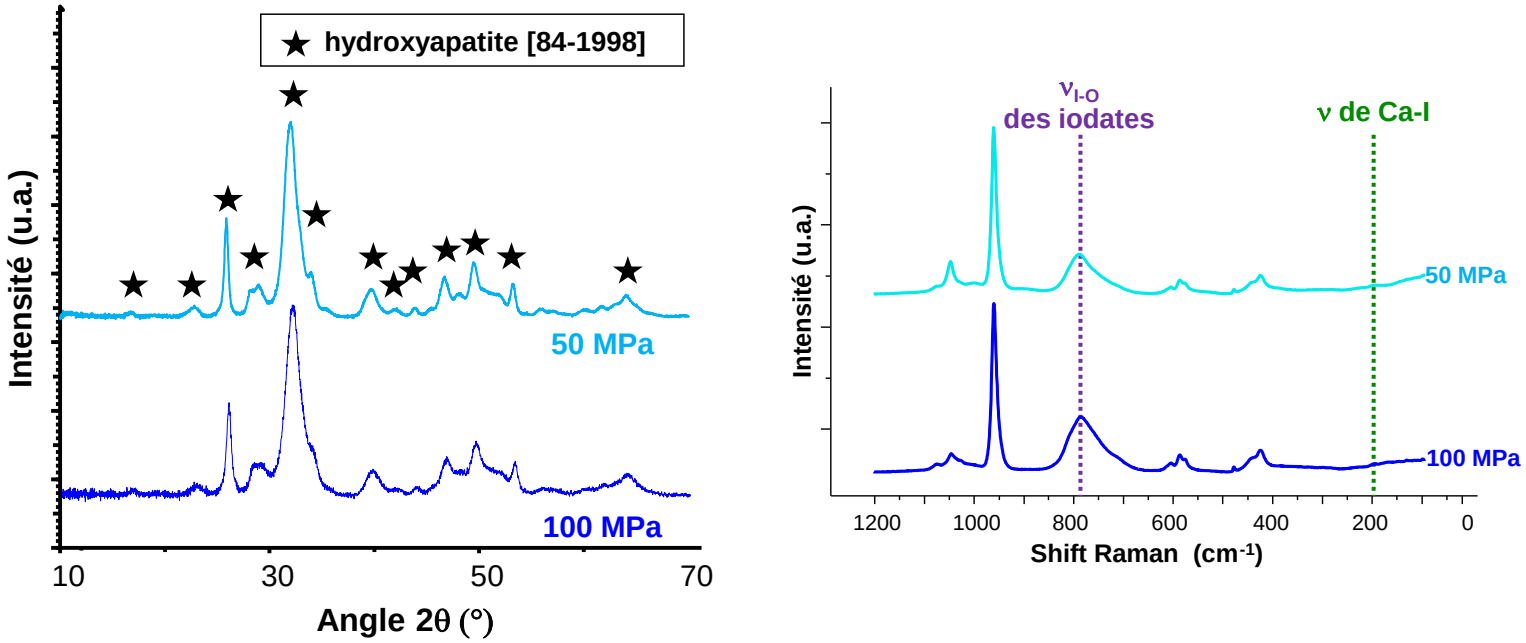


***Figure 53** : spectres Raman (a) et diffractogrammes des rayons X (b) des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo en fonction de la pression exercée sur l'échantillon*

ii. Rôle de la température de palier

Afin d'évaluer le rôle de la température de palier, un traitement thermique à un palier de température de 13 min avec une rampe de chauffe de 60 °C.min^{-1} sous une pression mécanique de 100 MPa a été effectué. Les essais ont été réalisés à une gamme de température comprise entre 150°C et 300°C (***Figure 54***). Pour toutes les températures de frittage, le matériau a bien été densifié par comparaison avec la valeur de taux de compaction à froid.

L'augmentation du taux de densification est corrélée à l'augmentation de la température de palier avec une atténuation du gain de densité lorsque la température s'approche de celle de la fin du retrait (gain de + 6,7% entre 150 °C et 200 °C contre +2,9% entre 200 °C et 250 °C). Cette augmentation n'est pas simplement due à l'élimination d'une fraction de l'eau contenue dans la couche hydratée. Comme nous le verrons plus loin, la couche hydratée persiste en partie en dépit du traitement thermique (cf. ***chapitre IV, partie II/4***). L'augmentation du taux de densification avec la température est tout à fait cohérent avec l'hypothèse de la construction d'interfaces solide-solide par diffusion aux joints de grain des éléments présents dans la couche hydratée. En effet, plus la température est importante, plus la

diffusion d'éléments aux joints de grain est facilitée. En revanche, cette hypothèse n'explique pas pourquoi le gain de densification s'atténue lorsqu'on se rapproche de la température associée à la fin du retrait.

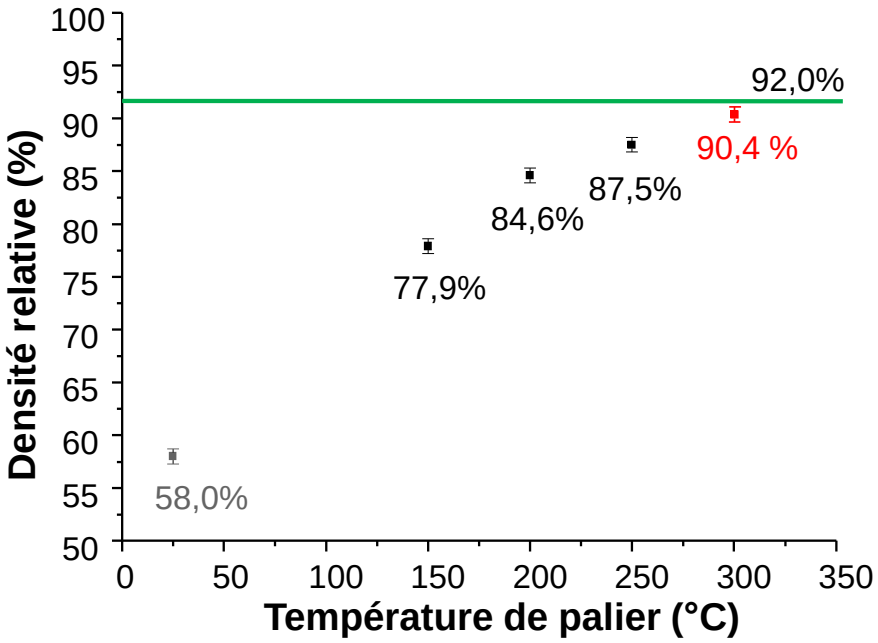


***Figure 54** : influence de la température de palier sur la densité relative des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo* [17]

Comme précédemment, aucune modification de l'assemblage minéralogique n'est observé après frittage (***Figure 55, a***). L'analyse par spectroscopie Raman montre que pour les pastilles densifiées à une **température inférieure ou égale à 250 °C, l'iode est présent dans le matériau uniquement sous forme iodate** (***Figure 55, b, courbes bleu clair, bleu foncé et mauve***).

Lorsque le traitement thermique a été effectué à une température de 300 °C, l'iode se trouve simultanément sous forme iodate (bande de vibration centrée à 770 cm^{-1}) et sous forme iodure (bande de vibration centrée à 180 cm^{-1}) (***Figure 55, b, courbe rouge***). **Une réduction partielle des ions iodate en iodure se produit donc pour une température de frittage de 300 °C**. Or, la réduction d'iodate en iodure est susceptible de provoquer une volatilisation d'iode.

[17] Le point rouge correspond à une pastille avec volatilisation partielle d'iode, le point gris correspond au taux de compaction à froid

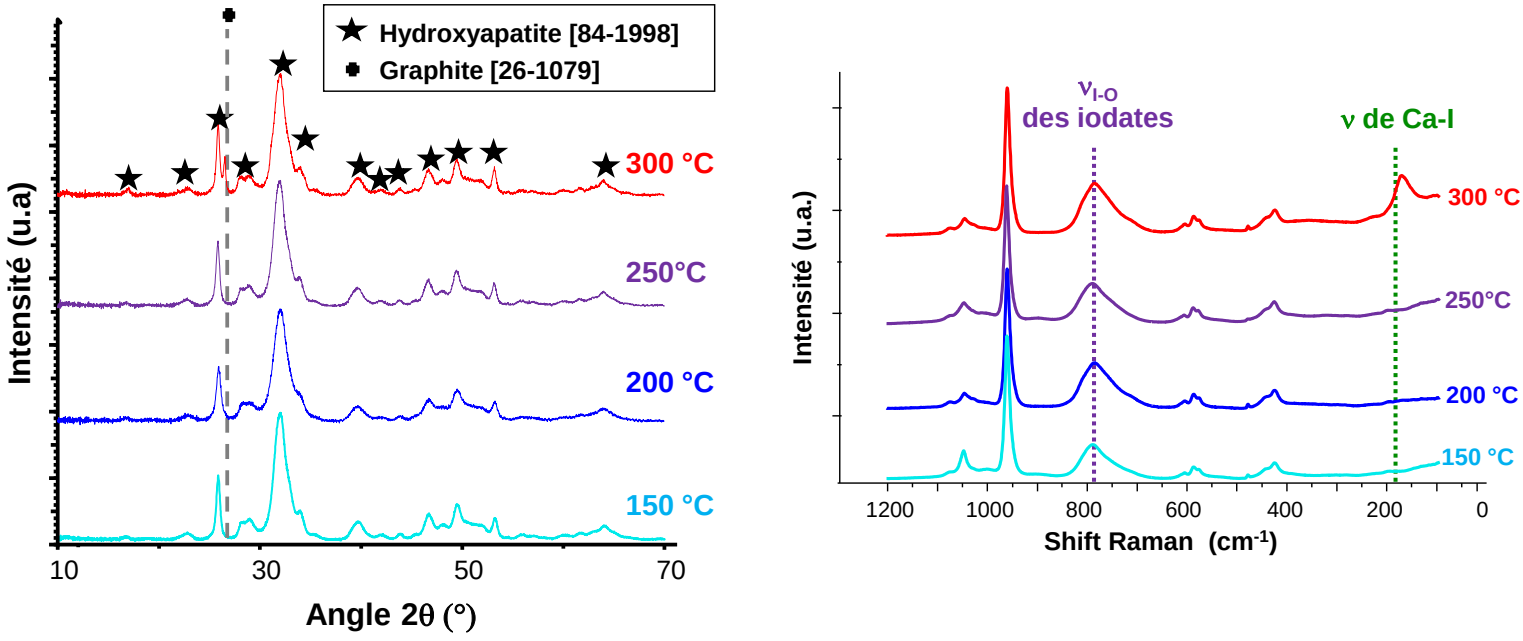
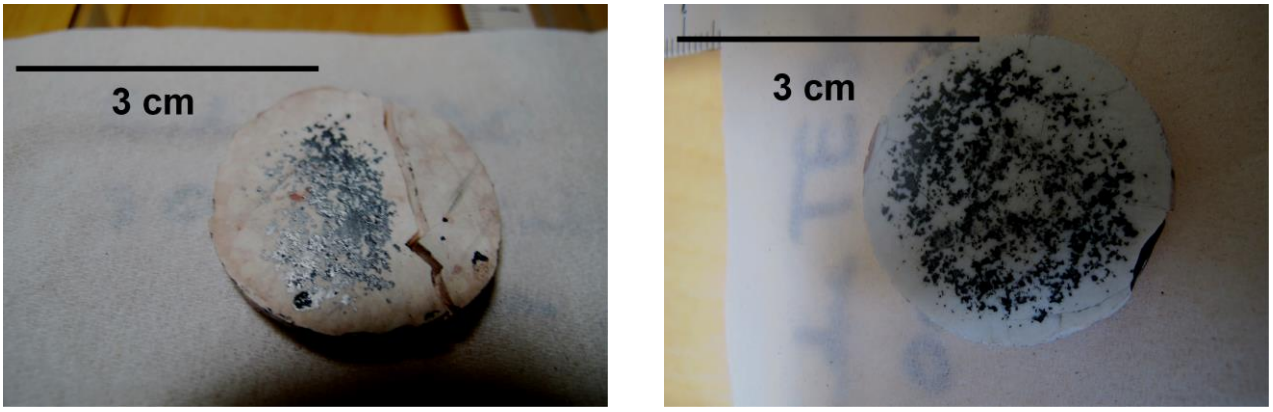


***Figure 55** : caractérisations par DRX (a) et par spectroscopie Raman (b) des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo en fonction de la température de densification*

Ceci est confirmé par examen de la couleur des pastilles. En effet, lorsque le traitement thermique a été réalisé à une température de 300 °C, la pastille présente une coloration rosée en surface et à cœur (***Figure 56, a***), cette coloration étant associée à la présence d'iode moléculaire sortie à la surface du matériau (trace d'une volatilisation au cours du traitement thermique). En revanche, cette couleur n'a pas été observée sur les pastilles traitées à plus basse température (***Figure 56, b***). Cette volatilisation d'iode à 300°C explique pourquoi le taux de densification pour cette condition de température n'a pas été pris en compte dans la suite (en particulier pour conclure sur les conditions opératoires permettant de maximiser le taux de densification sans pertes d'iode).



(a) (b)

***Figure 56** : photo d'une pastille de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo après un traitement thermique à 300 °C (a) et à 250 °C (b) (les traces grises correspondent à des résidus de Papyex®)*

Par conséquent, dans les conditions d'un frittage SPS, la stabilité thermique d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium est inférieure à celle déterminée précédemment lors de l'étude ATD/ATG/SM (cf. ***chapitre IV, partie I/2***). Ceci pourrait s'expliquer par l'environnement réducteur dû au graphite (composant du moule et du Papyex ®). Pour vérifier cette hypothèse, des tests qualitatifs de réactivité de la poudre en atmosphère neutre en présence de graphite ont donc été effectués. Ces traitements thermiques ont été effectués à une température de 200 °C, 300 °C et 400 °C pendant une heure avec une rampe de 10°C.min^{-1}.

Après ce traitement thermique en milieu réducteur, seulement la poudre chauffée à 400 °C en présence de graphite présentait une couleur rose-orangée (***Figure 57***). Le spectre Raman de la poudre ainsi traité révèle la présence d'iode sous forme iodate et iodure (***Figure 58, b***). **La présence d'un agent réducteur au contact de la poudre entraîne donc à haute température une réduction de IO_3^- en I^- et sans entraîner la formation de phases secondaires** (***Figure 58, a***). Ces analyses démontrent que la présence d'un agent réducteur provoque **la diminution d'au moins 150 °C de la stabilité thermique de l'apatite aux iodates sous-stœchiométrique**.

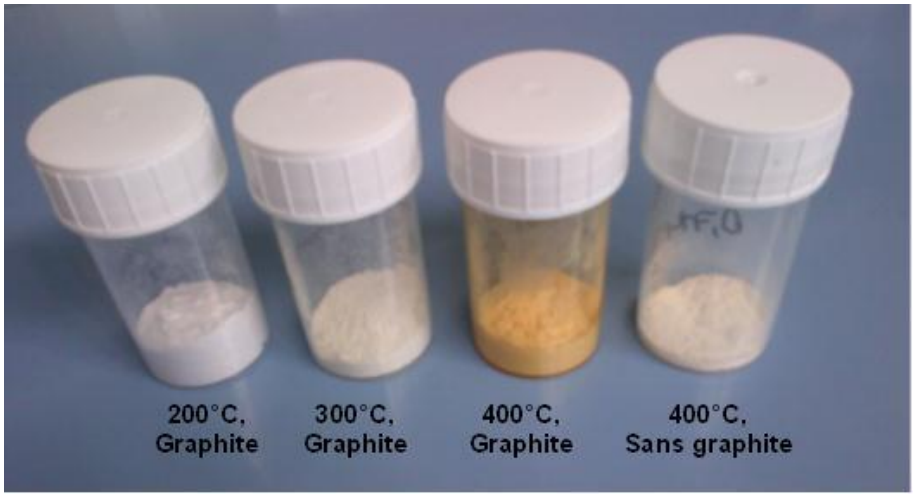
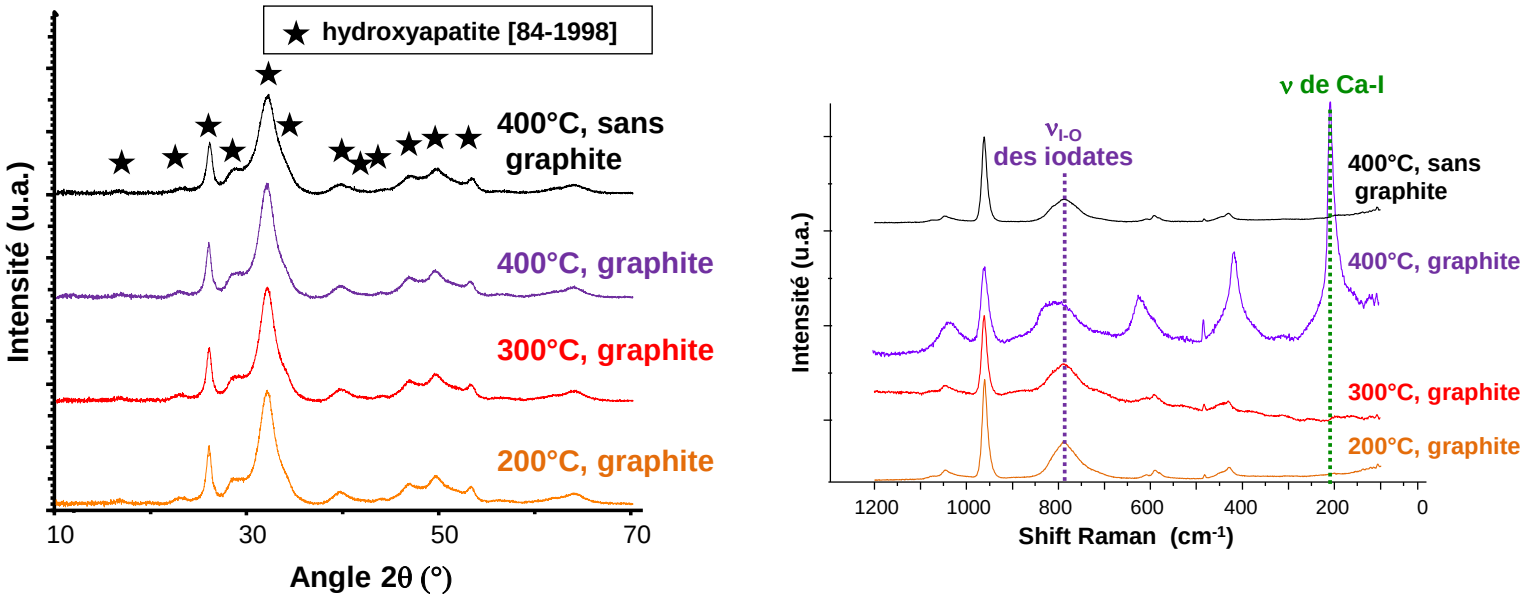


Figure 57 *: photos des poudres de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo après traitement thermique*



(a) (b)

Figure 58 *: caractérisations par DRX (a) et par spectroscopie Raman (b) des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo en fonction de la température de densification*

Ayant analysé en détail le rôle de différents paramètres du frittage SPS dans le cas de l'échantillon HA-CaI-Te25°C-5g-lyo, nous avons cherché à savoir si les mêmes tendances se retrouvaient pour l'échantillon HA-CaI-5g-lyo. Pour rappel, l'échantillon HA-CaI-Te25°C-5g-lyo est une apatite aux iodates sous-stœchiométrique possédant un taux d'incorporation en iode médian, et un taux d'hydratation maximum. L'échantillon HA-CaI-5g-lyo est quant à lui une apatite aux iodates stœchiométrique ayant un taux d'incorporation en iode maximal et un taux d'hydratation médian.

Tout comme pour HA-CaI-Te25°C-5g-lyo, les pastilles issues de cette poudre **ont un taux de densification qui augmente avec l'augmentation de la température de palier** (***Figure 59***). Néanmoins, à conditions équivalentes, ces **taux de densification restent plus faibles que pour HA-CaI-Te25°C-5g-lyo.**

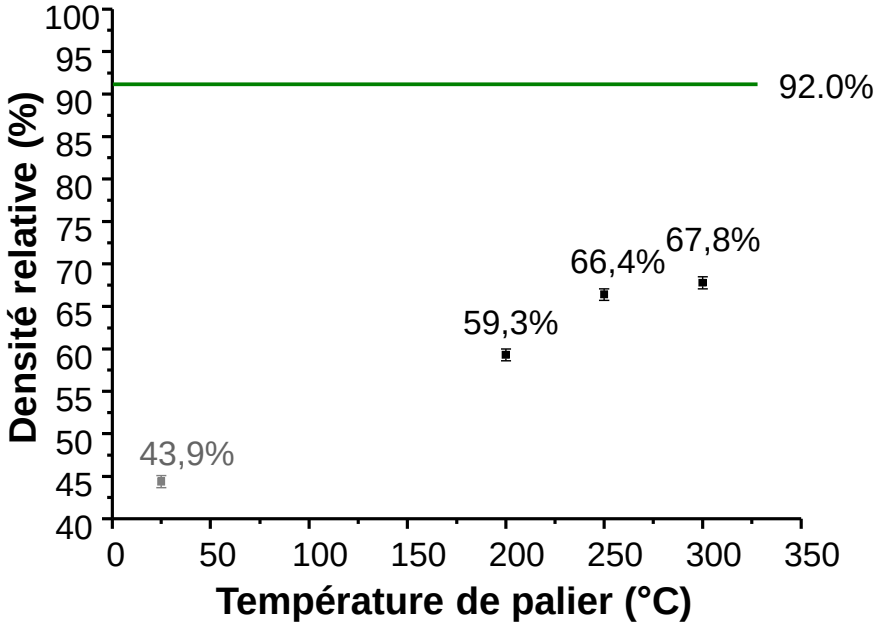
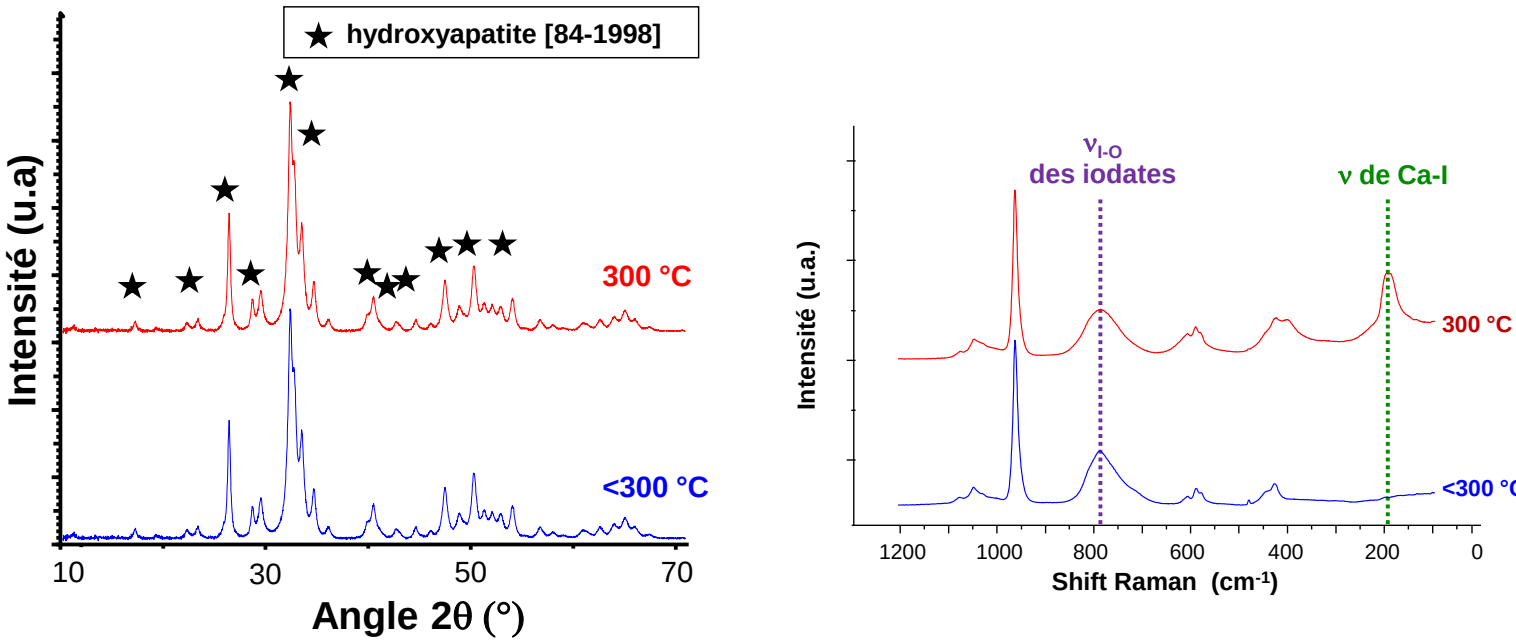


***Figure 59** : influence de la température de palier sur le taux de densification des pastilles de HA-CaI-5g-lyo*[18]

La caractérisation des pastilles frittées montre également que le même phénomène de réduction partielle des iodates en iodures se produit aux mêmes températures de frittage (***Figure 60***, ***b***) sans entraîner la formation de phases secondaires cristallisées (***Figure 60***, ***a***). Il ne semble donc **pas y avoir d'impact du degré de stœchiométrie en calcium sur la stabilité thermique apparente des apatites aux iodates dans les conditions d'un frittage par SPS**.

En conclusion, une diminution de la stabilité thermique du matériau est observée pour les deux poudres lors d'un frittage par SPS, du fait de l'environnement graphitique. Pour cette raison, **la température de palier a donc été limitée à 250 °C** pour la suite de l'étude paramétrique.

[18] Le point gris correspond au taux de compaction à froid, celui en rouge à une volatilisation partielle d'iode



(a) (b)

Figure 60 *: caractérisations par DRX (a) et par spectroscopie Raman (b) des pastilles de HA-CaI-5g-lyo en fonction de la température de densification*

iii. Rôle du temps de palier

L'influence du temps de palier a été caractérisée lors de traitements thermiques à un palier de température de 200°C et de 250°C avec une rampe de chauffe de 60 °C.min^{-1} sous une pression mécanique de 100 MPa. Pour une température de palier fixée, une pastille a été mise en forme avec un temps de palier de 13 minutes et une autre avec un temps de palier de 30 minutes.

Pour une température de palier donnée, **l'augmentation du temps de palier permet d'augmenter légèrement le taux de densification** (***Figure 61***). En effet, tout comme la température de frittage, le temps de palier influe sur la construction d'interfaces solide-solide à la surface des grains. De plus, **plus la température de palier est importante**, **plus le gain de taux de densification apporté par l'augmentation du temps de palier est faible** (***Figure 61***).

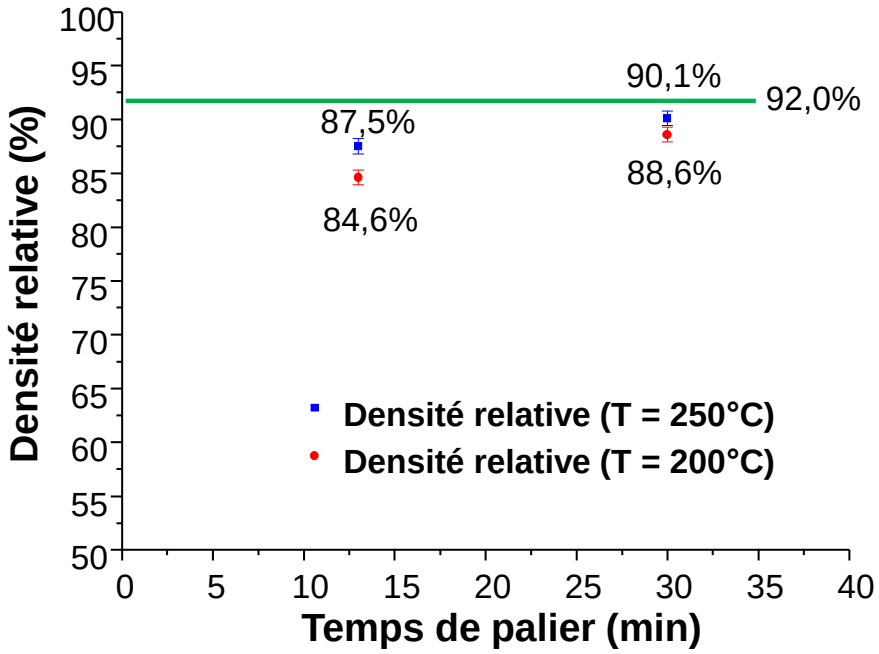


***Figure 61** : influence du temps de palier sur le taux de densification des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo*

Une réduction partielle des ions iodates en iodure se produit pour un temps de palier de 30 min à une température de 250 °C (***Figure 62, b, courbes vertes et violettes***). Néanmoins, contrairement au cas de la densification à 300 °C, cette réduction d'iodates en iodures ne concerne pas l'ensemble de la pastille, mais seulement sa surface externe. Le fait que la réduction ne soit perceptible que pour un temps de palier de 30 min tend à démontrer **une cinétique de réduction « relativement lente » à 250 °C**. En conclusion, à **cause de la possible volatilisation d'iode**, **le taux de densification des pastilles traitées thermiquement à 250 °C pendant 30 minutes n'est pas pris en compte dans la suite**.

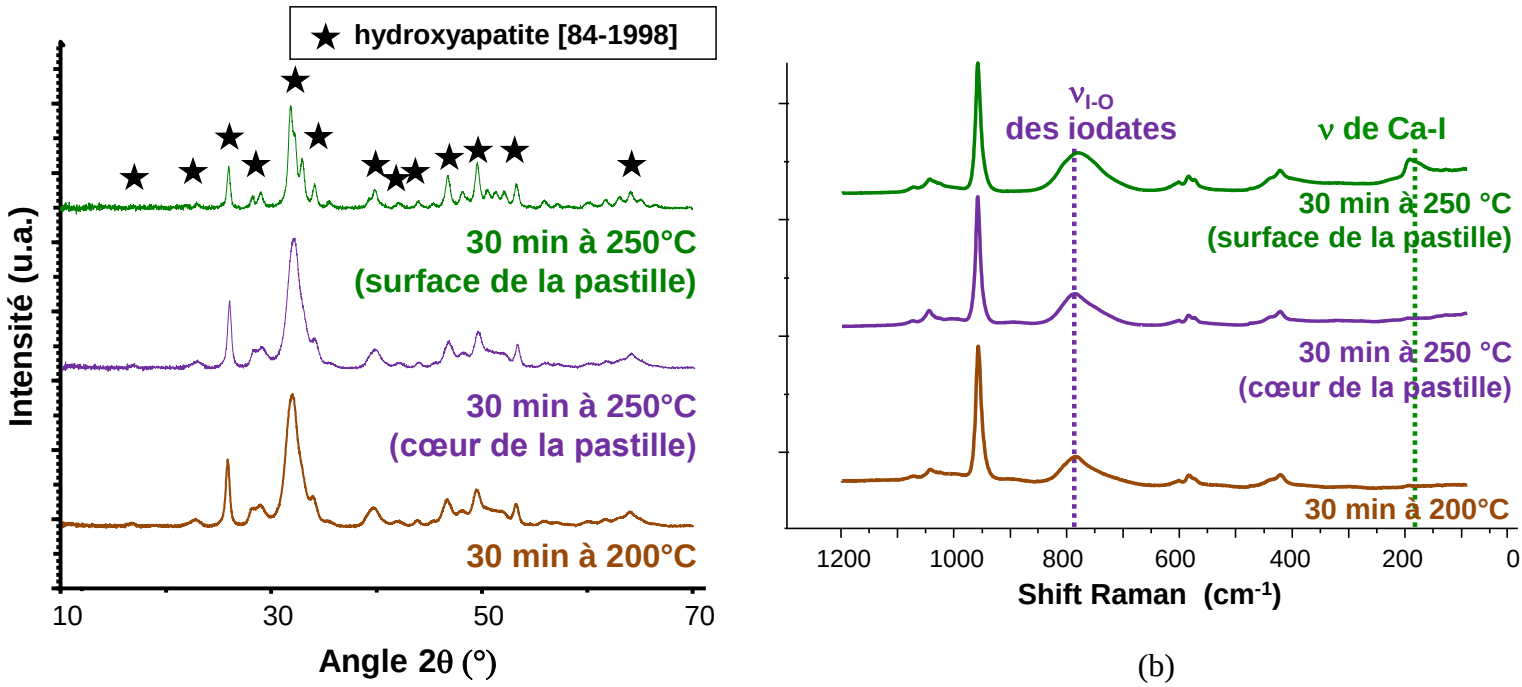


***Figure 62** : caractérisations par DRX (a) et par spectroscopie Raman (b) des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo en fonction du temps de palier*

iv. Rôle de la rampe en température

Le rôle de la température de palier a été étudié lors de traitements thermiques à un palier de température de 13 min à une température de 200°C sous une pression mécanique de 100 MPa. Les essais ont été effectués sur une gamme de vitesse de chauffe comprise entre 15°C.min^{-1} et 60°C.min^{-1}.

Entre une vitesse de rampe de 30 °C.min^{-1} et de 60 °C.min^{-1}, une diminution brutale du taux de densification est observée (***Figure 63***). Cette diminution du taux de densification pour une vitesse de chauffe trop rapide pourrait s'expliquer par la destruction partielle de la couche hydratée. Cette destruction s'accompagne d'un réarrangement du compact granulaire favorable à la densification du matériau et à la construction d'interfaces solide-solide entre les grains. Parallèlement, l'évacuation de la vapeur d'eau issue de cette destruction engendre une porosité qu'il faut par la suite résorber. **Or, une rampe trop rapide peut induire une évacuation des gaz trop brutale qui s'oppose à la réorganisation du compact granulaire, donc à la densification.** L'existence de l'éventuelle présence d'une porosité ouverte après frittage sera discutée ultérieurement dans ce chapitre. **Une rampe de 30 °C.min^{-1} est suffisante pour optimiser le réarrangement du compact granulaire consécutivement à la destruction de la couche hydratée**.

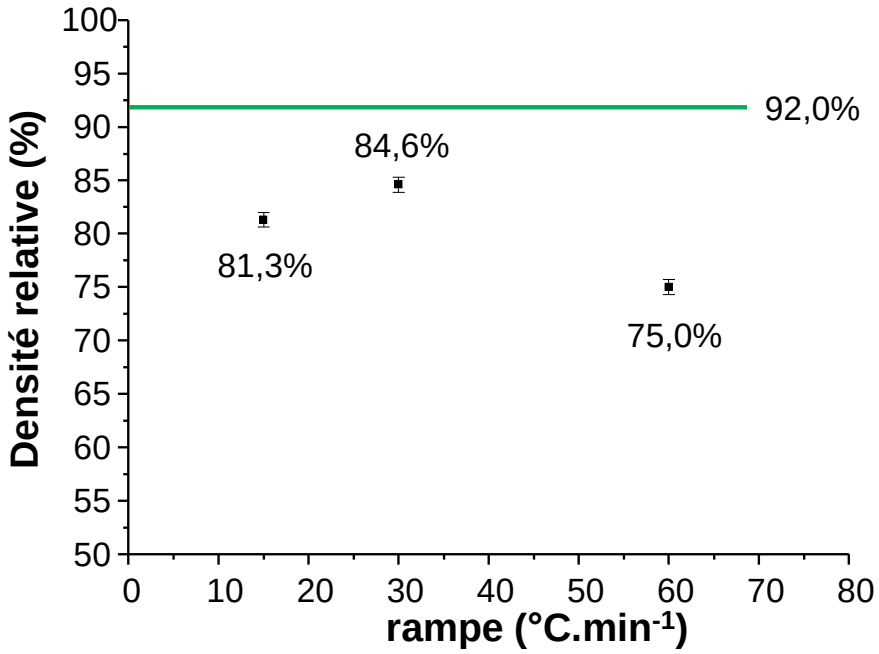


***Figure 63** : influence de la rampe en température sur le taux de densification des pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo*

v. Bilan sur les paramètres de frittage

Le meilleur taux de densification obtenu lors de cette étude est de 88,6 +/- 0,7 % pour un frittage à 200 °C pendant 30 min avec une rampe de 30 °C.min^{-1} sous une pression de 100 MPa à partir de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo. A contrario, un taux de densification de 66,4 +/- 0,7 % seulement a pu être mesuré pour la deuxième poudre (apatite stœchiométrique). Ces valeurs restent toutefois inférieures à 92% et reposent essentiellement sur la teneur en couche hydratée dans la poudre de départ. Afin de mimer les propriétés de cette couche hydratée, un « ajout de frittage » a été réalisé au travers d'essais complémentaires.

vi. Influence d'un ajout d'eau ultrapure sur les propriétés de compaction à froid et le comportement lors du frittage

La couche hydratée étant majoritairement constituée d'eau, de l'eau ultrapure a été ajoutée aux poudres avant frittage dans l'objectif d'exacerber l'effet de la présence de cette phase. Dans un premier temps, la quantité d'eau à ajouter à la poudre a été déterminée afin de maximiser le taux de compaction à froid sous 100 MPa des pastilles issues des poudres HA-5g-lyo et HA-CaI-Te25°C-5g-lyo. Lors de ces essais, une masse de 4,90 g de poudre a été utilisée. Les valeurs de taux de compaction à froid ont été calculées à partir de la densité théorique des

poudres « non humidifiées » (sans ajout d'eau) et seules leurs évolutions seront donc commentées.

Pour la poudre HA-CaI-5g-lyo, le premier ajout correspond à une fraction massique d'eau additionnelle de 20 $\%_{mass.}$, des teneurs inférieures ne permettant pas d'obtenir un meilleur taux de compaction (***Figure 64***). Pour la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo, aucune mesure n'a pu être réalisée pour des quantités d'eau ajoutée supérieures à +20 $\%_{mass.}$ en raison de phénomènes de ressuage et de collage aux parois de la matrice de pressage (***Figure 64***).

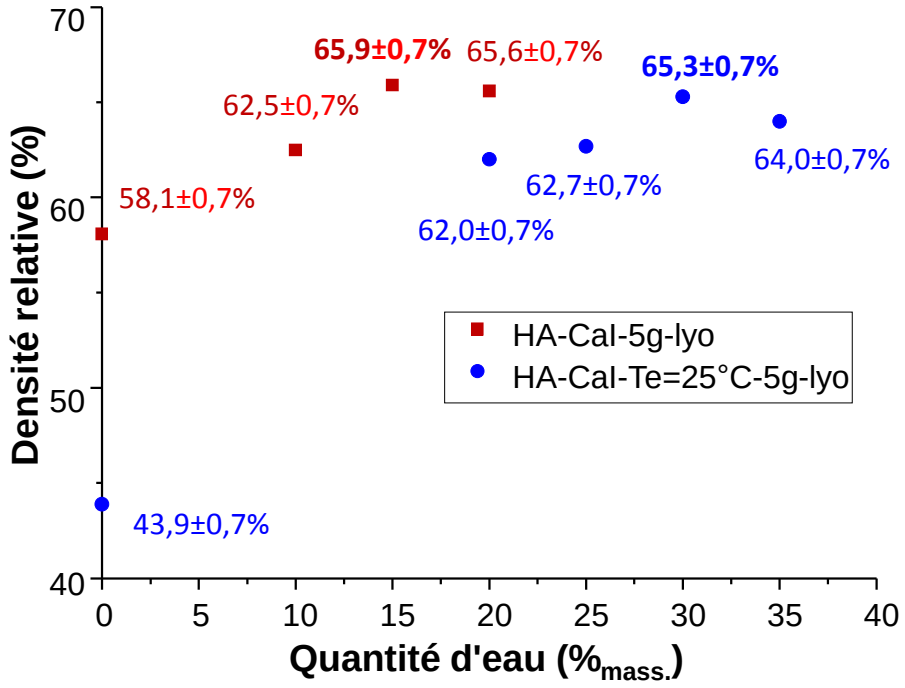


Figure 64 *: taux de compaction à froid des pastilles pressées sous 100 MPa en fonction de la quantité d'eau ajoutée pour la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (bleu) et pour la poudre HA-CaI-5g-lyo (rouge)*

Il est constaté que l'ajout d'eau permet d'améliorer le taux de compaction à froid quelle que soit la stœchiométrie de l'apatite avec un taux maximal de compaction pour un ajout de 15%$_{mass.}$ d'eau dans HA-CaI-Te25°C-5g-lyo, et pour un ajout de 30%$_{mass.}$ d'eau dans HA-CaI-5g-lyo (***Figure 64***). Les valeurs de densité apparente étant similaires, c'est au final pour la poudre HA-CaI-5g-lyo que le gain est le plus important par rapport à la poudre sans ajout (+21,4 % contre +7,8 % pour HA-CaI-Te25°C-5g-lyo.) **Dans ce cas, l'ajout permet de compenser l'écart de taux de compaction à froid** par rapport à HA-CaI-Te25°C-5g-lyo**. Néanmoins, pour les deux poudres, un ajout d'une quantité trop importante d'eau entraîne une diminution du taux de compaction, causée par le ressuage des pastilles.**

Pour chaque poudre étudiée, l'ajout d'eau a été fixé (15 $\%_{mass.}$ et 30 $\%_{mass.}$ respectivement) pour permettre la meilleure compaction à froid sous 100 MPa. Le frittage des poudre a été effectué en deux paliers de température à 150°C et 250°C de 13 min chacun avec une rampe de 30°C.min^{-1} sous une pression mécanique de 100 MPa.

L'humidification de la poudre HA-CaI-5g-lyo permet d'augmenter le taux de densification de la pastille (***Figure 65***). Néanmoins, l'augmentation de densité causée par le traitement thermique reste faible par rapport au taux de compaction du cru (+5,6 %). **C'est donc essentiellement sur l'amélioration de la compaction à froid que l'ajout d'eau influe.** Pour HA-CaI-Te25°C-5g-lyo, le taux de densification est finalement comparable entre une poudre « humidifiée » et une poudre « non humidifiée » (***Figure 65***).

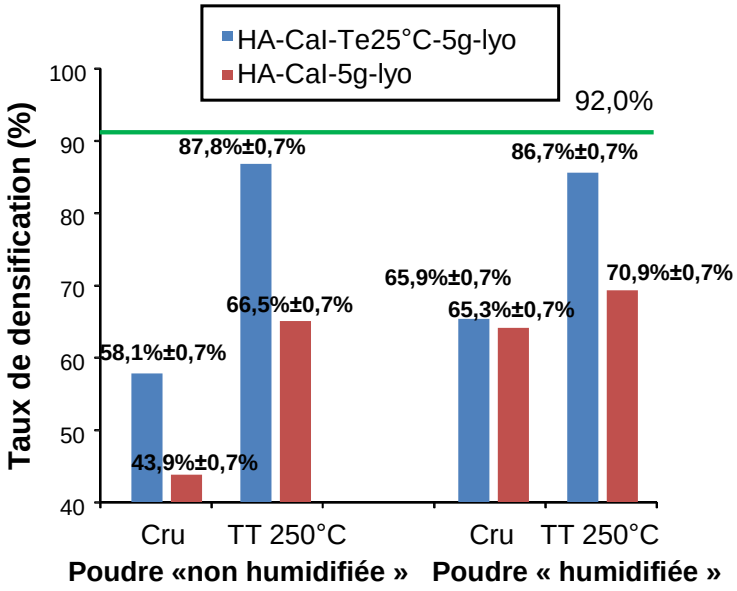


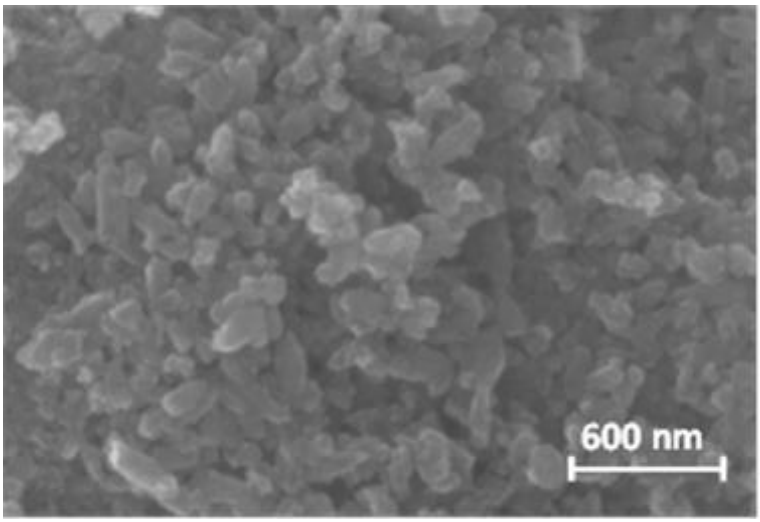
***Figure 65** : influence de l'ajout d'eau sur le taux de densification des pastilles issues de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (bleu) et de la poudre HA-CaI-5g-lyo (rouge)*

En conclusion, l'ajout d'eau ultrapure dans la poudre permet **d'augmenter le taux de compaction du cru.** Néanmoins, **il ne permet pas d'obtenir un matériau après frittage dépourvu de porosité ouverte**.

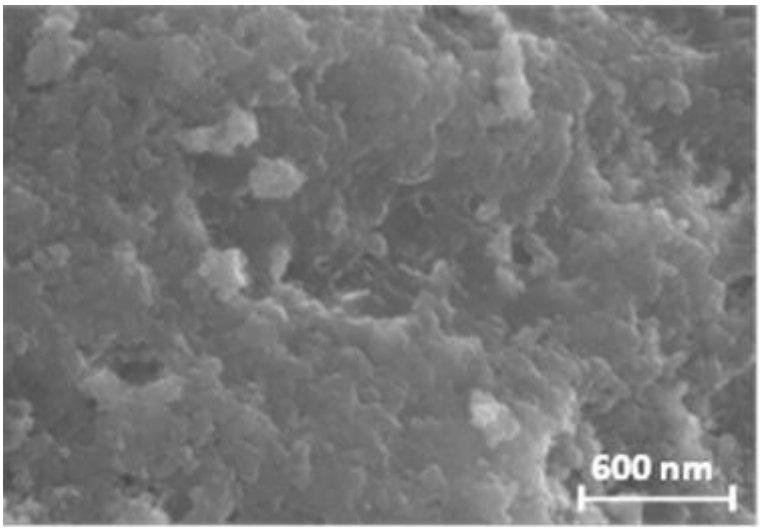
3. Caractérisation des pastilles après frittage

Dans un premier temps, les pastilles de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo mises en forme à 250 °C pendant 13 min sans ajout d'eau et de HA-CaI-5g-lyo traitée thermiquement à 250 °C pendant

13 min avec un ajout préalable d'eau ont été observées au MEB (***Figure 66***) afin de vérifier la présence de macropores.



(a)



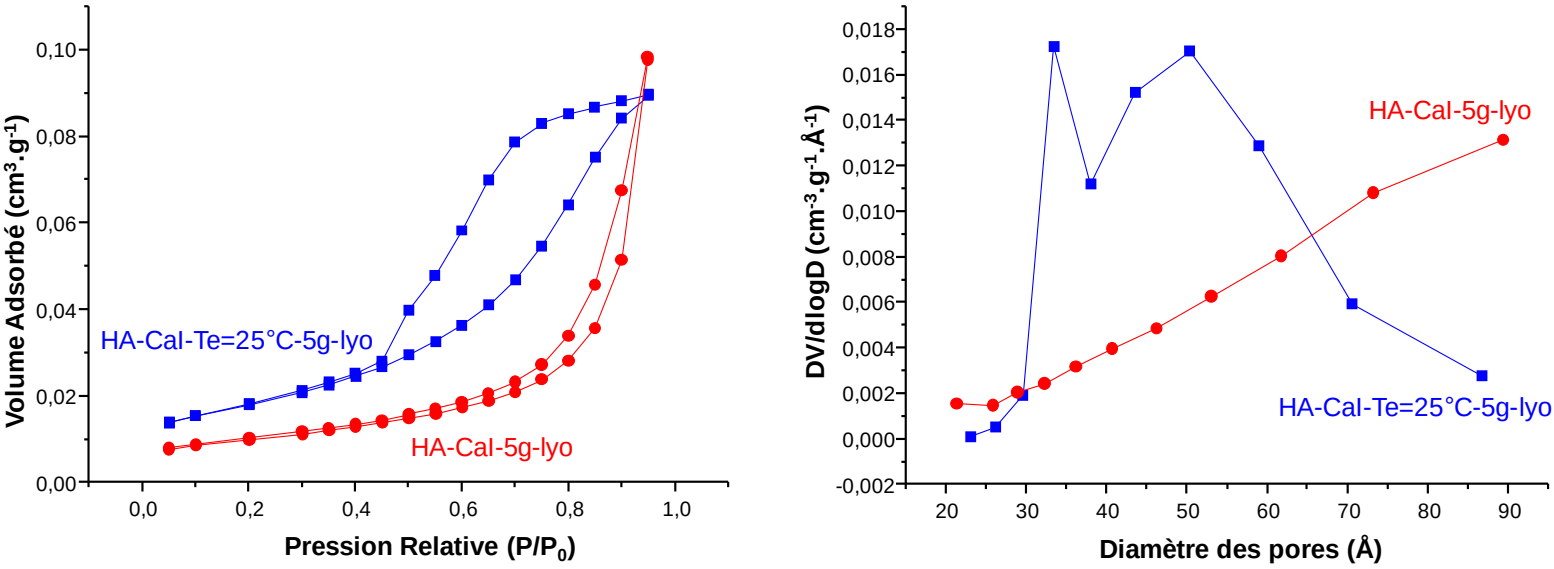
(b)

***Figure 66** : photos MEB des pastilles issues de la poudre HA-CaI-5g-lyo (a) et de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (b)*

Pour la pastille issue de **la poudre HA-CaI-5g-lyo**, **la présence de macropores observée sur les clichés MEB** (***Figure 66, a***) confirme la frittabilité d'une poudre ayant une faible quantité de couche hydratée est faible. En revanche, pour la pastille issue de **la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo, aucun macropore n'est observé clairement** (***Figure 66, b***). De plus, la morphologie des aiguilles initiales est difficilement perceptible après la densification.

La pastille obtenue à partir de la poudre **HA-CaI-Te25°C-5g-lyo** montre une courbe de sorption de type IV, caractéristique d'un matériau mésoporeux, et une hystérésis de type H2, caractéristique de pores de tailles et/ou de tortuosités différentes (***Figure 67, a, courbe bleue***) [SIN85-ROU03]. L'analyse par méthode BJH montre que **ces mésopores ont une taille comprise entre 30 Å et 80 Å** (***Figure 67, b, courbe bleue***). Cette analyse montre également que la taille des pores n'est pas uniforme.

L'allure de la courbe d'absorption/désorption (***Figure 67, a, courbe rouge***) et de la distribution des tailles des pores par méthode BJH (***Figure 67, b, courbe rouge***) de **HA-CaI-5g-lyo** confirme que la taille des pores est très distribuée et très large, bien supérieure à la limite du modèle BJH.



(a) (b)

***Figure 67** : courbes d'absorption et de désorption (a) et distribution de la taille des pores par méthode BJH utilisé à l'adsorption (b) pour une pastille broyée issue de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (courbe bleue) et de la poudre HA-CaI-5g-lyo (courbe rouge)*

Le volume de N2 adsorbée (***Figure 67, a***) augmente très fortement pour P ≈ P_0 dans le cas de la pastille issue de la poudre HA-CaI-5g-lyo, preuve de la présence de macropores. En revanche, il se stabilise dans le cas de la pastille issue de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo ce qui implique l'absence de macropores.

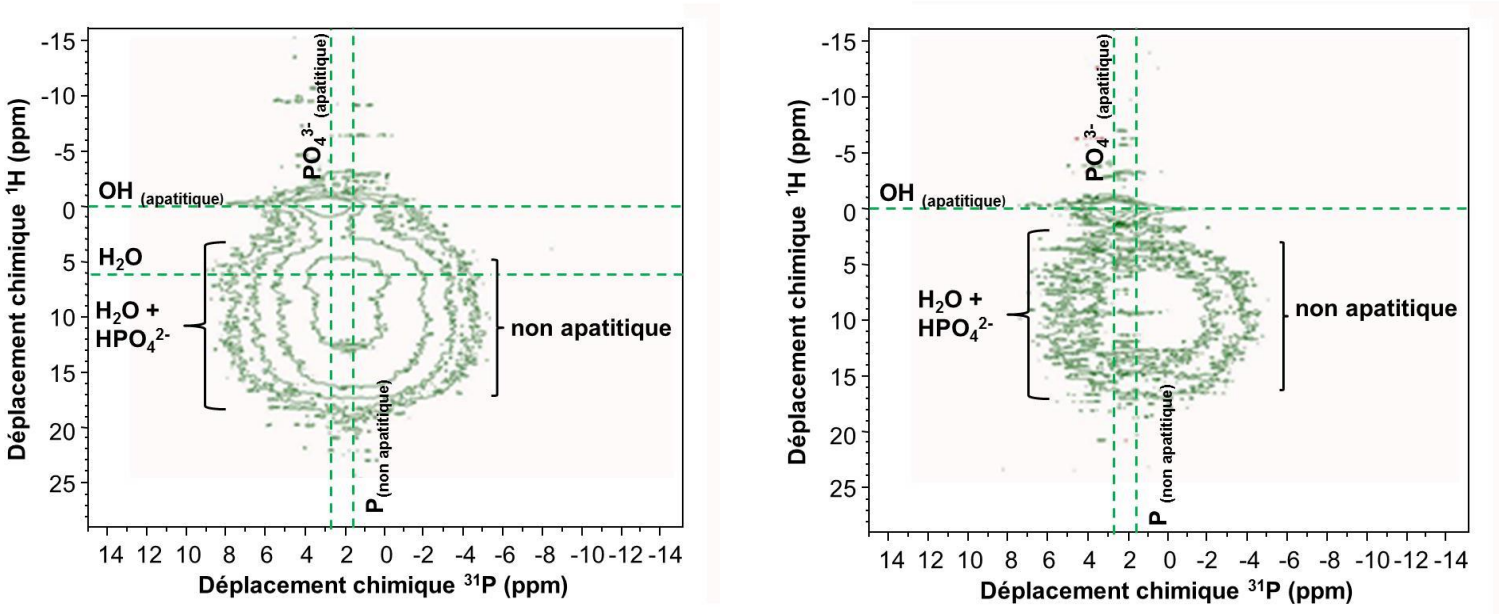
L'environnement local autour des atomes de phosphore et des protons a été sondé, et des spectres 2D en RMN ^{1}H-^{31}P ont été réalisées sur des poudres avant (cf. ***Annexe 12***) et après (***Figure 68***) frittage SPS. Ces analyses complémentaires ont été effectuées dans le but de préciser la rémanence ou l'absence de couche hydratée après frittage.

Pour les trois échantillons (***Figure 68***), ainsi que sur les poudres avant frittage (cf. ***Annexe 12***), une première tâche de corrélation entre un signal centré à 2,9 ppm en RMN ^{31}P correspondant aux ions PO_4^{3-} apatitiques et un signal centré à 0 ppm en RMN ^{1}H correspondant aux ions OH^- apatitiques à 0 ppm est observée.

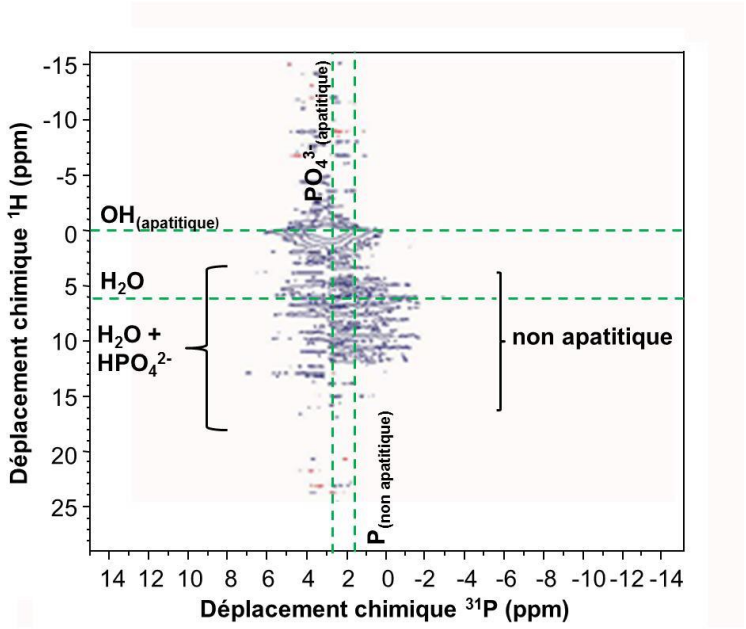
Une deuxième tache de corrélation est observée sur les trois échantillons (***Figure 68***). Cette deuxième tâche est présente entre 5 et 15 ppm en RMN ^{1}H et centrée à 1,9 ppm en RMN ^{31}P. Elle est d'ailleurs plus marquée sur HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (***Figure 68, a et b***) que sur HA-CaI-5g-lyo (***Figure 68, c***), et ce quelle que soit la température du traitement thermique. Cette deuxième tâche de corrélation est caractéristique de la couche hydratée, et avait aussi été

observée lors de l'analyse des poudres avant traitement thermique (cf. ***Annexe 12***). Les **protons liés à l'eau et aux ions HPO_4^{2-} sont dans un environnement non apatitique pour ces échantillons, et ce même après le frittage**. Il reste donc une fraction de la couche hydratée notamment pour la pastille issue de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo. Un taux d'hydratation peut être déterminé par IR-TR : 0,12 +/- 0,04 (cf. ***Annexe 13***). En effet, de la réponse à cette question pourraient dépendre les propriétés du matériau au contact d'un lixiviant.

Ce résultat pourrait sembler en contradiction avec les analyses ATD/ATG/SM qui suggéraient que la totalité de la couche hydratée était détruite lors du traitement thermique. Cette différence de comportement peut s'expliquer par le fait que, du point de vu de l'échantillon, les analyses ATD/ATG/SM sont effectuées dans un milieu « ouvert » alors que le frittage SPS est effectué dans une enceinte considérée comme étant « semi-fermée » (évacuation des gaz entravée par la présence du Papyex®).



(a) (b)



(c)

***Figure 68** : spectre 2D en RMN ^{1}H-^{31}P de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (taux d'hydratation maximal) après un frittage SPS à 150 °C (a) et à 250 °C (b) et de HA-CaI-5g-lyo (taux d'hydratation médian) après un frittage SPS à 250 °C (c)*

4. Conclusions sur la mise en forme par frittage SPS

La frittabilité de l'apatite aux iodates à basse température par frittage SPS est liée à la présence et au maintien d'une couche hydratée à la surface des grains. La proportion en couche hydratée est très dépendante des conditions d'élaboration et de séchage de la poudre. La densification du matériau est augmentée avec l'augmentation de la proportion de cette couche hydratée.

Le taux de densification maximal atteint est de l'ordre de 88% pour la pastille issue de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (taux d'hydratation de 0,20 +/- 0,04 et taux d'incorporation en iode de 7 +/- 1 $\%_{mass.}$). Cette valeur correspond à une maximisation de la pression (P_{max} = 100 MPa), de la température et du temps de palier (T = 200°C, t_{max} = 30 min ou T_{max} = 250°C, t = 13 min). Il est à noter que la rampe de chauffe a dû être modulée pour permettre l'évacuation des gaz de décomposition de la couche hydratée (30°C.min^{-1}) Ce taux de densification reste inférieur à la valeur visée à cause de la présence de mésopores. La volatilisation de l'eau issue de la destruction de la couche hydratée serait à l'origine cette mésoporosité qui n'est pas complètement résorbée lors du traitement thermique.

III. OBTENTION D'UNE APATITE AUX IODATES PAR VOIE CIMENTAIRE

1. Choix du système cimentaire et du précurseur aux iodates

a. Choix du système cimentaire

Un grand nombre de systèmes cimentaires conduisent à l'obtention d'une hydroxyapatite stœchiométrique. A partir des données bibliographiques présentées dans le ***chapitre I, partie III/2/a***, des critères ont été définis afin de restreindre le choix de systèmes potentiels :

- Elimination de tous les systèmes nécessitant l'emploi de carbonates

Les ions carbonates sont connus pour pouvoir s'insérer facilement dans la maille d'une apatite et peuvent donc entrer en compétition avec l'incorporation des iodates (cf. ***chapitre I, partie III/3/b***).

- Elimination de tous les systèmes cimentaires à prise trop rapide.

Les matériaux à prise rapide (t < 4 h) sont proscrits de façon à éviter tout risque de prise en bloc dans le malaxeur en cas de dysfonctionnement conduisant à son arrêt prolongé. Cette configuration est celle qui prévaut dans l'éventualité d'une application au domaine nucléaire. De plus, comme l'effet d'un précurseur aux iodates sur la prise cimentaire est inconnu, le risque que ce réactif soit un accélérateur de prise n'est pas à exclure.

Parmi l'ensemble des systèmes cimentaires décrits dans la littérature (***Tableau 6 du chapitre I, partie III/2/a/iii*),** quatre d'entre eux respectent les critères énoncés précédemment : TTCP+DCPA ; TTCP+DCPD ; TTCP+ αTCP et $Ca(OH)_2$ + αTCP. Seules les réactions entre TTCP+DCPA et entre TTCP+ αTCP ont été étudiées ici.

Dans un premier temps, la possibilité d'obtenir un ciment apatitique sur la base de ces deux systèmes, en présence d'iodates, après un mois de cure humide, a été précisée. Lors de ces expériences, deux pâtes cimentaires ont été préparées selon les proportions stœchiométriques indiquées par les ***équations 26 et 27*** :

$$2\ Ca_4(PO_4)_2O_{(s)} + 2\ CaHPO_{4(s)} + \frac{1}{2}\ NaIO_{3(s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,5}(IO_3)_{0,5(s)} + \frac{1}{2}\ NaOH_{(aq)} \qquad \textit{Équation 26}$$

$$Ca_4(PO_4)_2O_{(s)} + 2\ Ca_3(PO_4)_{2(s)} + H_2O + \frac{1}{2}\ NaIO_{3(s)} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,5}(IO_3)_{0,5(s)} + \frac{1}{2}\ NaOH_{(aq)} \qquad \textit{Équation 27}$$

Ces expériences ont été réalisées avec une quantité d'iode correspondant au taux d'incorporation moyen d'une apatite aux iodates obtenue par co-précipitation. La pâte cimentaire a été obtenue en ajoutant de l'eau ultrapure aux mélanges stœchiométriques de poudre. Le rapport masse de liquide sur masse de poudre pour le système cimentaire TTCP+DCPA est de 0,60, et il est de 0,48 pour le système cimentaire TTCP+ αTCP. Les pâtes cimentaires ont maturé pendant un mois à température ambiante dans des piluliers en polypropylène fermés. Puis, après un mois de cure humide, les matériaux ont été caractérisés par DRX.

Dans le cas du **système réactionnel DCPA+TTCP+$NaIO_3$, aucune phase de structure apatitique n'a précipité** (***Figure 69***). Dans ce système cimentaire, $NaIO_3$ semble donc avoir joué le rôle d'un inhibiteur de réaction (le choix de ce réactif par rapport à NH_4IO_3,

précédemment utilisé pour les synthèses par co-précipitation, sera justifié ultérieurement). Par conséquent, il n'a pas été étudié plus en détail.

En revanche, après un mois de cure, **le système cimentaire TTCP+αTCP+$NaIO_3$ présente une phase de structure apatitique** (***Figure 69***). Il a donc été décidé de **poursuivre de façon plus approfondie l'étude de la réactivité du système TTCP+ αTCP.**

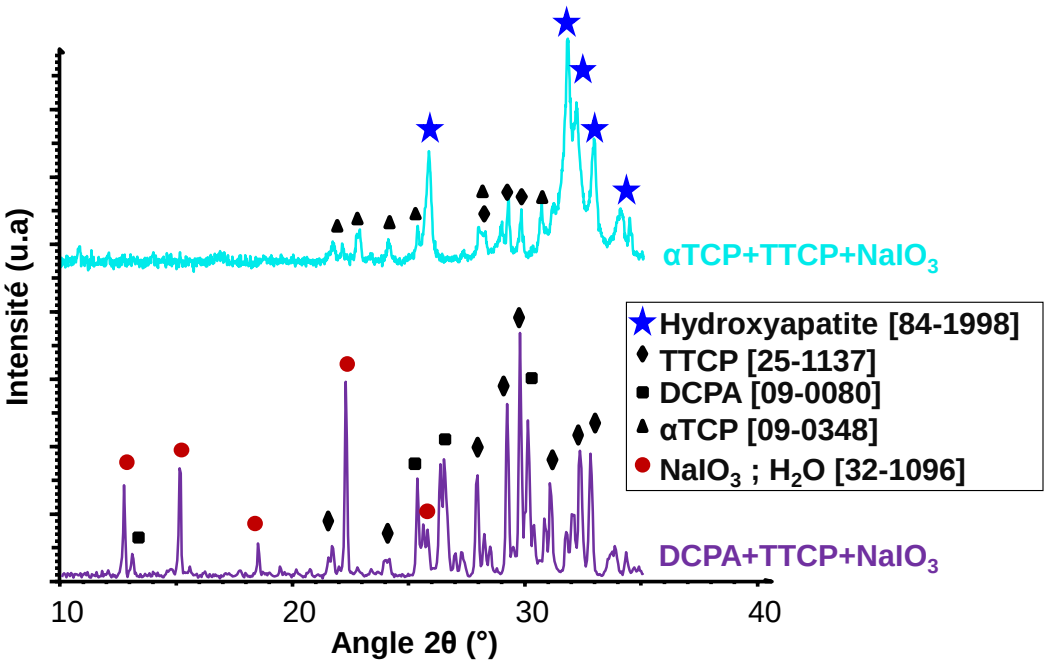


Figure 69 *: diffractogrammes des pâtes cimentaires après un mois de cure humide*

b. Choix du précurseur aux iodates

Après avoir choisi le système cimentaire, différents précurseurs aux iodates ont été testés. En effet, les réactions par voie cimentaire sont effectuées avec une faible quantité d'eau par rapport à la quantité de réactifs. Cette faible quantité d'eau oblige à redéfinir la nature du précurseur aux iodates afin de garantir la plus grande solubilisation possible avant la fin de la prise.

Parmi l'ensemble des précurseurs présentés dans le ***Tableau 29***, $Mg(IO_3)_2$. 4 H_2O et $NaIO_3$ sont les deux réactifs les plus solubles. Néanmoins, des études ont conclu que Mg^{2+} pouvait jouer le rôle d'inhibiteur de prise de ciments apatitiques, même à faible concentration ($\approx 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$) [GIN95a]. En effet, les ions Mg^{2+} retardent la croissance des grains d'hydroxyapatite par adsorption à la surface des germes [EAN81]. **$NaIO_3$ a donc été privilégié comme précurseur.** Néanmoins, des études ont aussi permis de démontrer qu'il était possible

d'incorporer des ions Na^+ [MAS08] dans la structure d'une hydroxyapatite, ce qui pourrait perturber la stœchiométrie des phases formées et en particulier le taux d'incorporation en iode. A l'inverse, des contre-ions tels que NH_4^+, Cs^+ et Rb^+ ne peuvent pas s'incorporer dans la structure d'une apatite phosphocalcique (ou à des teneurs très limitées). Par conséquent, **NH_4IO_3 a parallèlement été testé en tant que précurseur.**

***Tableau 29** : solubilité de différents précurseurs aux iodates*

Précurseur aux iodates	$NaIO_3$	KIO_3	NH_4IO_3	$CsIO_3$	$RbIO_3$	$Mg(IO_3)_2.4\ H_2O$	$Ca(IO_3)_2$	$Sr(IO_3)_2$	$Ba(IO_3)_2$
Solubilité à 25 °C ($g/100\ g_{eau}$) [LID04]	9,47	9,22	3,84	2,6	2,44	11,1	0,306	0,165	0,037

Deux pâtes cimentaires aux iodates ont été préparées à partir de $NaIO_3$ et de NH_4IO_3 suivant les mêmes rapports stœchiométriques que l'***Équation 27*** (système TTCP + αTCP). Ces deux pâtes ont maturé pendant un mois à température ambiante dans des piluliers en polypropylène fermés ; puis, les matériaux ont été caractérisés par DRX (***Figure 70***).

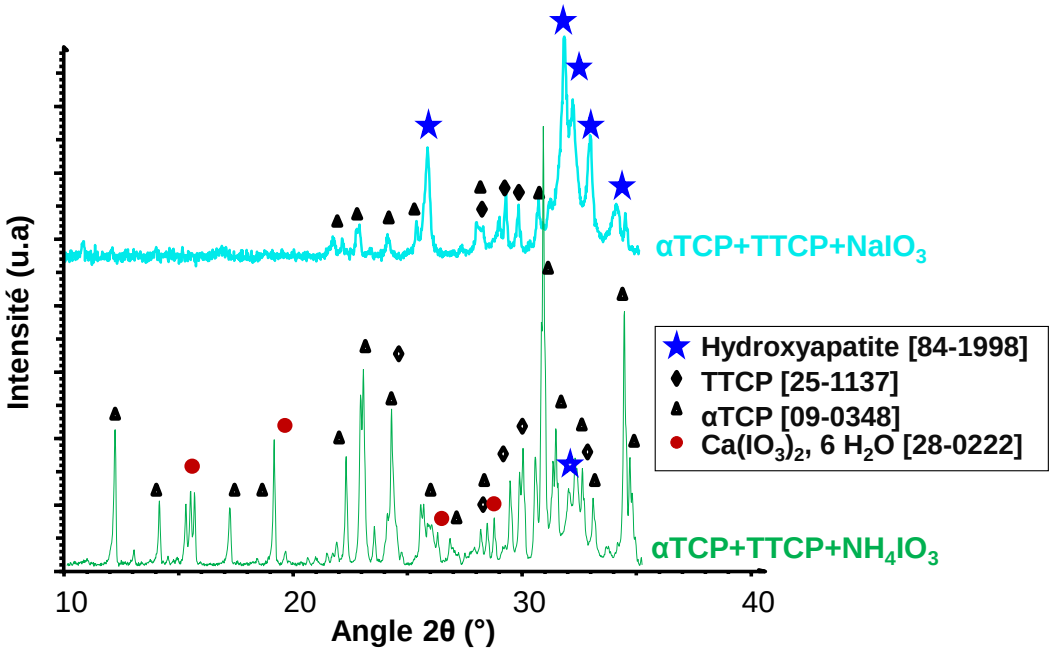


***Figure 70** : diffractogrammes des pâtes cimentaires après un mois de cure humide avec différents précurseurs aux iodates*

La **pâte incluant $NaIO_3$** comme réactif est constituée **majoritairement d'une phase de structure apatitique** (***Figure 70***) et la pâte cimentaire a fait prise.

A l'inverse, la pâte préparée à partir de NH_4IO_3 est constituée principalement des orthophosphates de calcium utilisés comme réactifs (***Figure 70***) et la pâte cimentaire n'a pas fait prise après un mois de cure humide. Néanmoins, **la présence d'une phase minoritaire de structure apatitique a aussi été détectée en association avec du $Ca(IO_3)_2.6\ H_2O$** [Fiche JCPDS : 28-0222]. Par conséquent, par comparaison avec $NaIO_3$, l'iodate d'ammonium semble ralentir la précipitation de cristaux de structure apatitique et/ou favoriser au contraire celle d'iodate de calcium hydraté. Ceci pourrait être dû à un effet des ions ammonium qui peuvent modifier le pH de la solution de gâchage et donc la réactivité du système.

En définitive, il a été décidé de privilégier $NaIO_3$ à NH_4IO_3 en tant que réactif.

2. Evolution du ciment apatitique aux iodates lors des premiers jours de cure humide

a. Caractérisation de la réactivité chimique d'un ciment apatitique aux iodates

Trois différentes pâtes cimentaires ont été préparées.

1. La première a été obtenue à partir d'un mélange TTCP + αTCP sans ajout d'iodate. Cette pâte cimentaire, notée CeHA, sera considérée comme la référence.
2. Une deuxième pâte cimentaire, notée CeHA+$NaIO_3$, a été obtenue à partir du mélange entre TTCP, αTCP et $NaIO_3$ avec des rapports molaires de 1/2/0,5 (***Équation 27*** et ***chapitre II, partie I/2***).
3. La troisième pâte cimentaire, notée CeHA+$NaIO_3$+10%G, a été préparée suivant le même protocole et les mêmes rapports molaires que ceux de CeHA+$NaIO_3$ (cf. ***chapitre II, partie I/2***) mais avec l'ajout de $10\%_{mass.}$ de germes avant le début de l'hydratation. Ces germes sont des apatites aux iodates élaborées par précipitation (HA-CaI-5g) et séchées à 110°C.

La réaction de précipitation d'une hydroxyapatite est endothermique ($\Delta_rH°$= 54,75 kJ.mol^{-1} à partir de l'***Équation 30***). En revanche, les dissolutions des réactifs α TCP et de TTCP sont exothermiques ($\Delta_rH°$= -73,39 kJ.mol^{-1} et -137,88 kJ.mol^{-1} à partir des ***Equations 28 et 29***). La réaction globale (dissolution des réactifs et précipitation d'hydroxyapatite) est donc un phénomène exothermique ($\Delta_rH°$= -208,96 kJ.mol^{-1} à partir de l'***Équation 31***) qui peut par conséquent être facilement détectable par microcalorimétrie.

$$2 \times \quad Ca_3(PO_4)_{2\,(s)} \rightarrow 3\ Ca^{2+}_{(aq)} + 2\ PO^{3-}_{4\,(aq)} \qquad \textit{Équation 28}$$

$$1 \times \quad Ca_4(PO_4)_2O_{\,(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow 4\ Ca^{2+}_{(aq)} + 2\ PO^{3-}_{4\,(aq)} + 2\ OH^{-}_{(aq)} \qquad \textit{Équation 29}$$

$$1 \times \quad 10\ Ca^{2+}_{(aq)} + 6\ PO^{2-}_{4\,(aq)} + 2\ HO^{-}_{(aq)} \rightarrow\ Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\,(s)} \qquad \textit{Équation 30}$$

$$= \quad 2\ Ca_3(PO_4)_{2\,(s)} + Ca_4(PO_4)_2O_{\,(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow\ Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2\,(s)} \qquad \textit{Équation 31}$$

Ainsi, la pâte cimentaire **CeHA est le système qui réagit le plus vite** car le flux de chaleur maximal est atteint après seulement 7 heures de cure humide (***Figure 71*** et ***Tableau 30***). Dans le cas d'un tel système cimentaire, la conductivité décroît continuellement (***Figure 71)***, alors qu'une première phase d'augmentation puis de stabilisation est observée pour tous les autres systèmes (***Figure 72***). La cinétique d'évolution plus rapide de la pâte cimentaire CeHA compromet vraisemblablement la détection des évènements se produisant dans les premiers instants de la cure humide.

Tableau 30 *: influence de la composition de la pâte cimentaire sur la réactivité chimique*

Echantillon	Durée s'écoulant avant le maximum du flux de chaleur (+/- 2 h)	Durée s'écoulant avant la chute de conductivité (+/- 2 h)	Durée s'écoulant avant la fin de la prise mécanique (+/- 1 h)
CeHA	7	-	Non mesuré
CeHA+$NaIO_3$	70	Entre 70 et 74	Entre 70 et 85
CeHA+$NaIO_3$+10%G	32	Entre 30 et 34	27

Le maximum du flux de chaleur est atteint au bout de 70 +/- 2 h de cure humide pour CeHA+$NaIO_3$ (***Tableau 30***). Ce résultat montre que l'ajout **d'iodate de sodium ralentit la réactivité du système cimentaire.** Ainsi, l'iodate de sodium peut être considéré comme **un retardateur de prise**.

Pour la pâte cimentaire CeHA+$NaIO_3$+10%G, le maximum de flux de chaleur est atteint au bout de 32 +/- 2 h d'hydratation (***Tableau 30***). Par conséquent, **l'ajout de germes dans le système cimentaire permet d'accélérer les réactions chimiques** se produisant dans la pâte cimentaire. Le temps nécessaire pour que la prise mécanique de la pâte cimentaire soit terminée intervient après 80 +/- 2 h pour CeHA+$NaIO_3$ et 27 +/- 1 h pour CeHA+$NaIO_3$+10%G. **Ainsi, la fin de prise mécanique de la pâte cimentaire intervient approximativement au même moment que la prise chimique.**

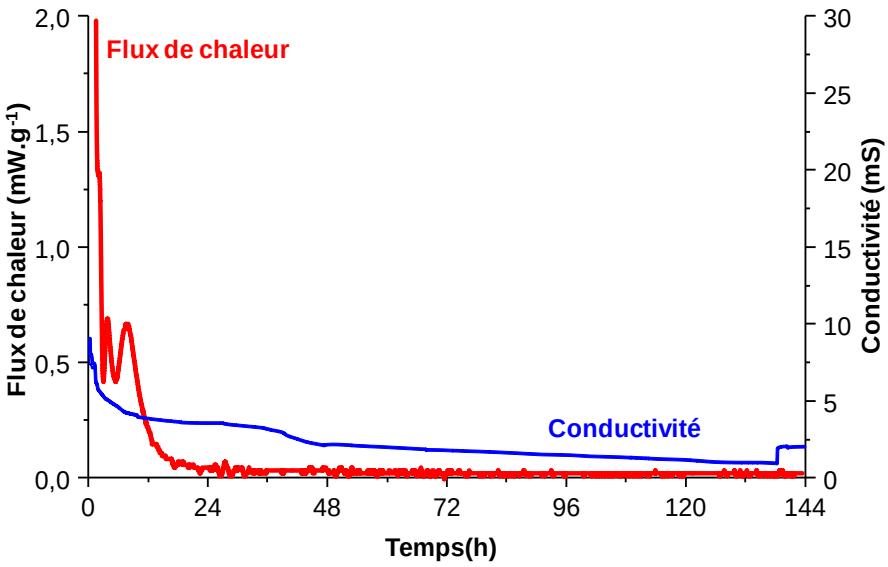
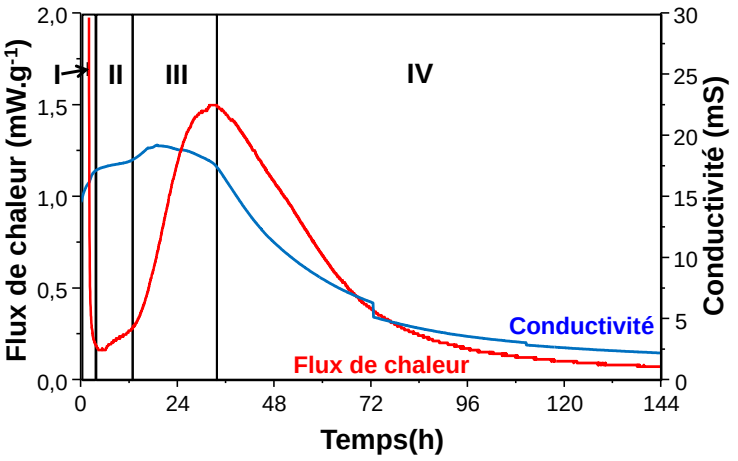
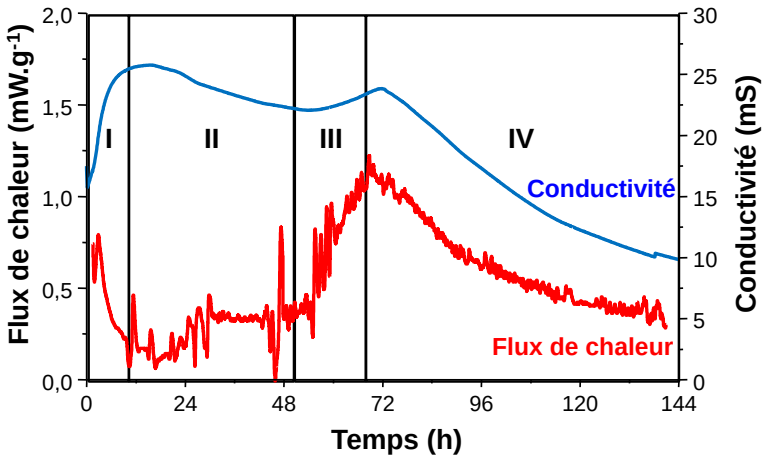


***Figure 71** : évolutions de la conductivité et du flux de chaleur dégagé pour CeHA durant les premiers jours de cure humide*

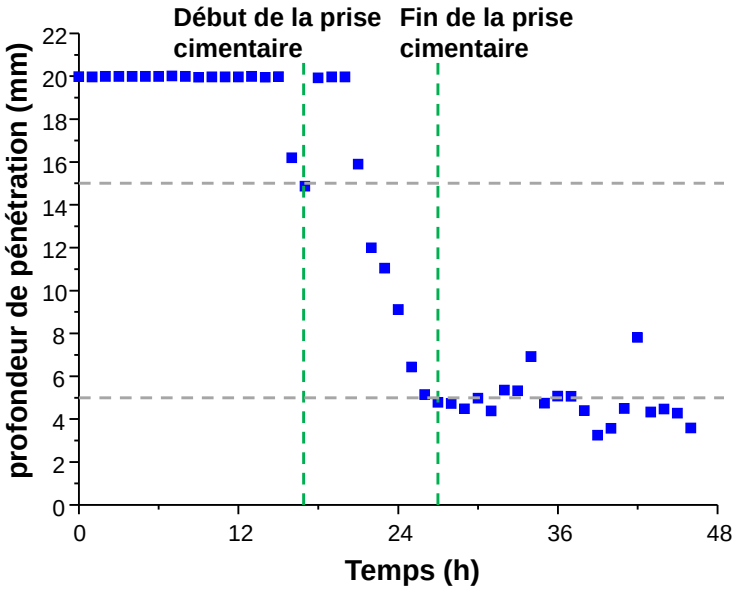
Afin de caractériser les phénomènes physico-chimiques à l'origine de la prise et du durcissement des deux ciments aux iodates, l'évolution de la conductivité, du flux de chaleur relâché et des propriétés mécaniques a été étudiée (***Figure 72***).



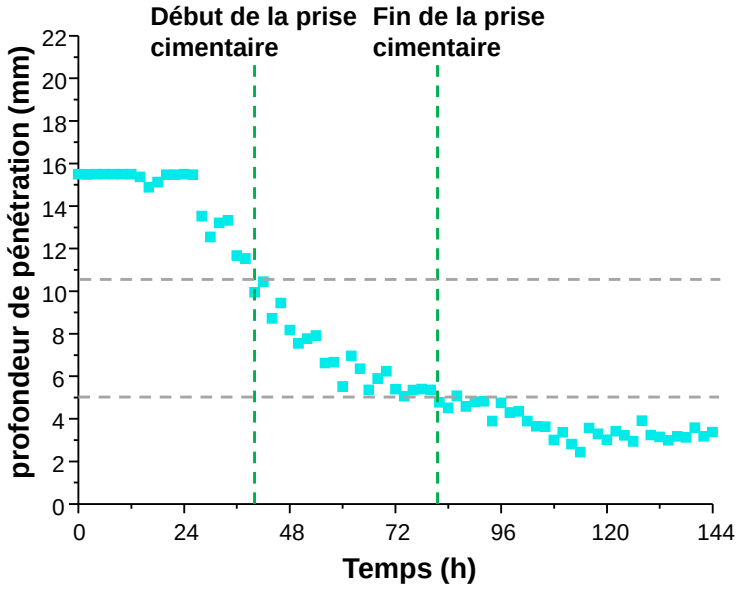
(a)



(b)



(c)



(d)

***Figure 72** : évolutions de la conductivité et du flux de chaleur dégagé pour CeHA+$NaIO_3$+10%G (a) et CeHA+$NaIO_3$ (b) et évolution des propriétés mécaniques de CeHA+$NaIO_3$+10%G (c) et CeHA+$NaIO_3$ (d) durant les premiers jours de cure humide*

Lors des premières heures de cure humide, la conductivité de la pâte cimentaire augmente à cause de **la dissolution des réactifs** (***encadré I sur les Figure 72, a et b***). De plus, un premier pic exothermique est observé (***encadré I sur les Figure 72, a et b***). Ce phénomène peut être expliqué par l'hydratation des grains anhydres, par la dissolution des réactifs, par la précipitation de phases mais aussi par les frictions qui se sont produites lorsque la cellule contenant l'échantillon a été introduite dans la chambre calorimétrique. Cette première étape est nommée **la période d'initiation de la réaction**.

Après cette étape, la conductivité de la pâte cimentaire se stabilise et l'échantillon émet un faible flux de chaleur (***encadré II sur les Figure 72, a et b***). Cette deuxième étape est appelée **la période de faible activité thermique**.

Puis, une importante augmentation du flux de chaleur est observée alors que la conductivité reste stable (***encadré III sur les Figure 72, a et b***). Cette troisième étape est nommée **la période d'accélération de la réaction**. Au cours de cette période, **la prise mécanique se produit** (***Figure 72, c et d***). La fin de cette étape est caractérisée par l'atteinte d'un maximum de flux de chaleur, par le début d'une diminution de la conductivité et par la fin de la prise mécanique.

Pour finir, la conductivité de la pâte cimentaire et l'intensité du flux de chaleur généré par l'échantillon diminuent (***encadré IV sur les Figure 72, a et b***). Cette dernière période est appelée **la période de décélération de la réaction** de cimentation. La diminution de conductivité peut être causée par une modification de la composition de la solution porale, mais aussi par une diminution de la mobilité des ions provoquée par la structuration de la pâte cimentaire. Au bout de 6 jours de cure humide, un dégagement de chaleur est toujours observé pour les deux ciments aux iodates. Ce résultat montre **une lente évolution de ces systèmes cimentaires même après la prise**.

L'évolution des réactions conduisant à la prise mécanique et à la « prise chimique » de la pâte cimentaire au cours des premiers jours de cure peut donc être finalement décomposée en 4 étapes, dont la durée est présentée dans le ***Tableau 31***. Ces résultats montrent que **la période de faible activité et les différentes étapes conduisant à la prise mécanique sont beaucoup plus longues dans le cas de CeHA+$NaIO_3$** (***Tableau 31***).

Tableau 31 *: durée des étapes conduisant à la prise chimique de la pâte cimentaire et moments correspondant au début et la fin de la prise mécanique de la pâte cimentaire lors des premiers jours de cure humide.*

Echantillon	Initiation de la réaction (+/- 1 h)	Faible activité thermique (+/- 1 h)	Accélération de la réaction (+/- 1 h)	Décélération de la réaction (+/- 1 h)	Début de la prise mécanique (+/- 1 h)	Fin de la prise mécanique (+/- 1 h)
CeHA+$NaIO_3$	jusqu'à 8h	de 8h à 52h	de 52h à 70 h	A partir de 70h	40	80
CeHA+$NaIO_3$+10%G	jusqu'à 5h	de 5h à 12h	de 12h à 32 h	A partir de 32h	21	27

b. Evolution des phases cristallines présentes dans un ciment apatitique aux iodates lors des premiers jours de cure

Afin d'expliquer pourquoi l'ajout de $NaIO_3$ diminue la réactivité du système cimentaire, une étude des différentes phases cristallisées lors des premiers jours de cure humide a été réalisée.

Il est très important de souligner dès à présent **qu'aucun ressuage n'a été observé lors toutes les expériences effectuées dans les enceintes fermées** lorsque le rapport L/S est égal à 0,48. Cette observation démontre que les élaborations par voie cimentaire permettent de **s'affranchir de la génération d'effluent secondaire lors de l'élaboration du matériau**.

A partir des résultats obtenus sur la réactivité chimique des ciments apatitiques aux iodates, des arrêts d'hydratation ont été réalisés à des temps caractéristiques des différentes étapes décrites précédemment.

Par exemple, dans le cas de CeHA+$NaIO_3$+10%G, les arrêts d'hydratation ont été réalisés à différents temps de cure

Des analyses DRX ont ensuite été réalisées sur chacun des échantillons (***Figure 73***).

Lors de **l'étape d'initiation de la réaction**, tous les réactifs sont présents dans la pâte cimentaire (***Figure 73, courbe 30 min***). Néanmoins, **la précipitation de phases secondaires** de type $Ca(IO_3)_2$ et de $Na_3(PO_4).12\ H_2O$ a été observée. De plus, il est à noter une hydratation de $NaIO_3$ en $Na(IO_3).H_2O$.

Lors de l'étape de faible activité thermique, les phases secondaires précédentes sont toujours présentes sur le diffractogramme (***Figure 73, courbe 6h***). Ainsi, la présence de ces phases secondaires pourrait expliquer le retard dans la progression de la réaction de cimentation. De plus, une augmentation de l'intensité des pics caractéristiques de la phase hydroxyapatite [Fiche JCPDS : 84-1998] a aussi été observée. Cette augmentation met en évidence **le début de la précipitation d'une phase de structure apatitique** lors de la période de faible activité thermique. Il est aussi important de noter que l'intensité des pics des phases d'iodate de sodium (hydraté ou non) a fortement diminué, démontrant une consommation progressive de ces phases.

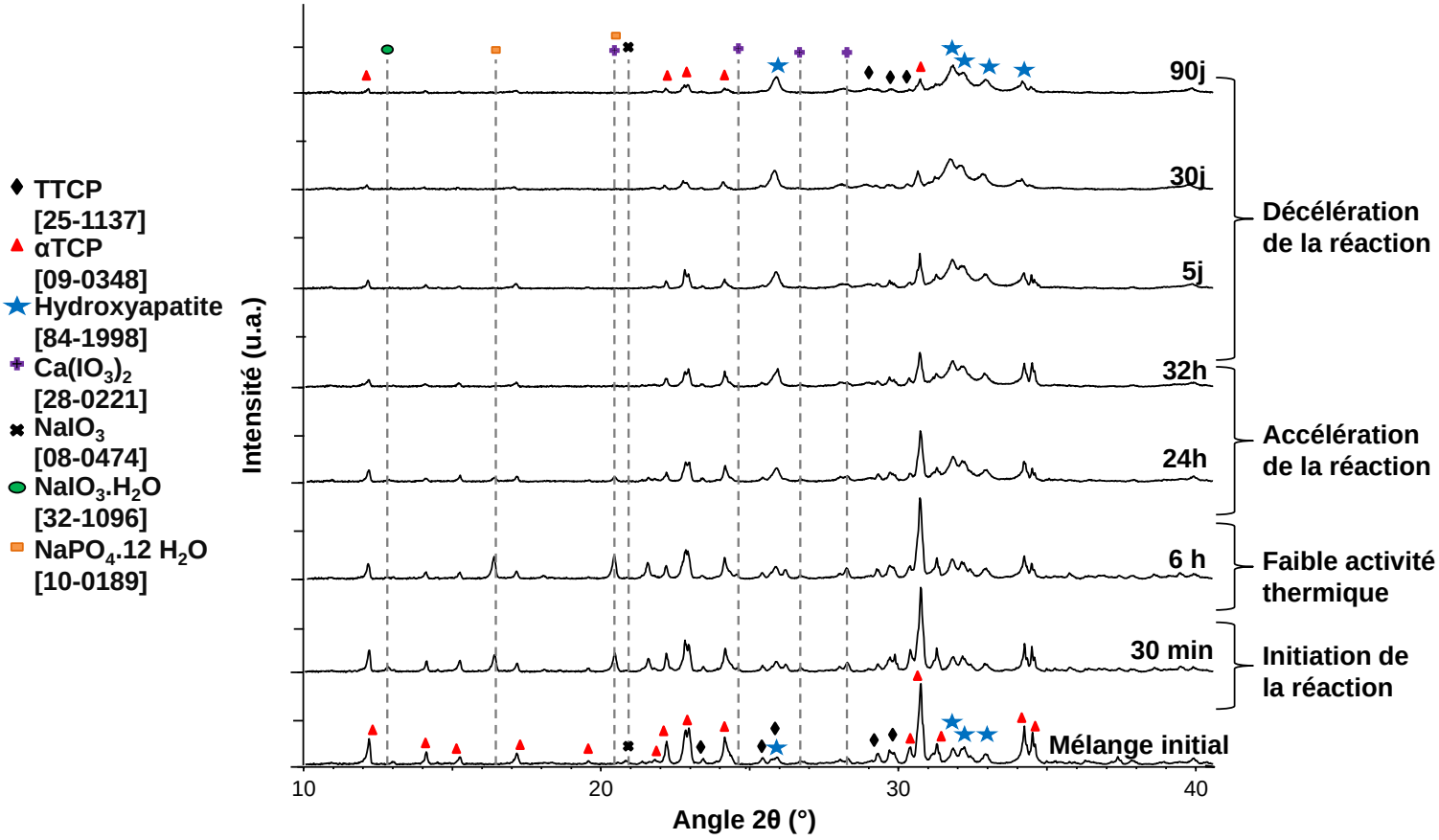


***Figure 73** : diffractogrammes des phases cristallisées constituant CeHA+$NaIO_3$+10%G pendant la cure humide*

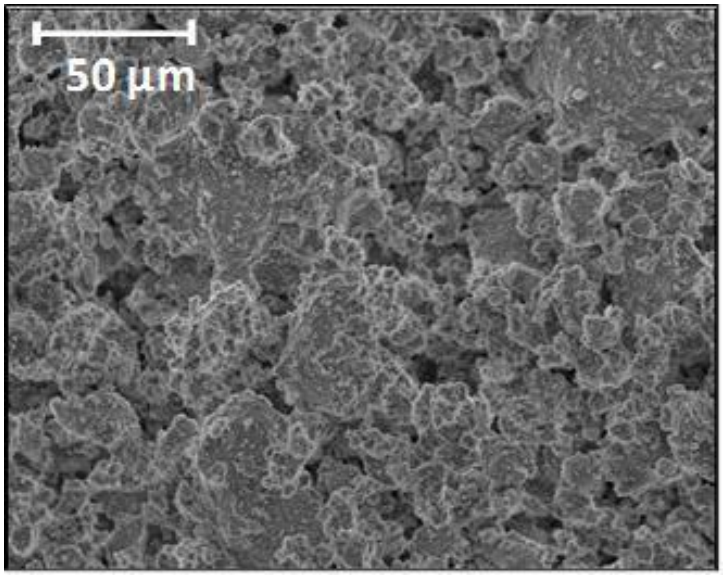
Puis, à partir de 24 heures de cure, les phases d'iodate de sodium ne sont plus observées (***Figure 73**, **courbe 24h***). De plus, l'intensité des pics caractéristiques des phases secondaires a également fortement diminué (***Figure 73, courbe 24h***). Ces phases secondaires ont complètement disparu des diffractogrammes à partir de 32 heures d'hydratation (***Figure 73**, **courbe 32h***). Par conséquent, **ces phases secondaires peuvent être considérées comme des intermédiaires réactionnels**. La stabilité de ces phases secondaires repose sur un équilibre entre leur précipitation favorisée par la dissolution de $NaIO_3$ et leur dissolution provoquée par la précipitation d'apatite. En effet, la dissolution des différents iodates de sodium permet de maintenir une concentration en ions Na^+ et IO_3^- constante et élevée[19]. Dès lors que la phase $NaIO_3$ est totalement dissoute, la dissolution de ces phases secondaires n'est plus compensée, entraînant ainsi leur disparition. Seule une analyse de l'eau de gâchage par ICP permettrait d'obtenir une valeur précise des concentrations, et donc de conforter cette hypothèse.

[19] Les concentrations en ions Na^+ et IO_3^- sont estimées à $\approx 5.10^{-1}$ mol.L^{-1} sur la base de la constante de solubilité de $NaIO_3$.

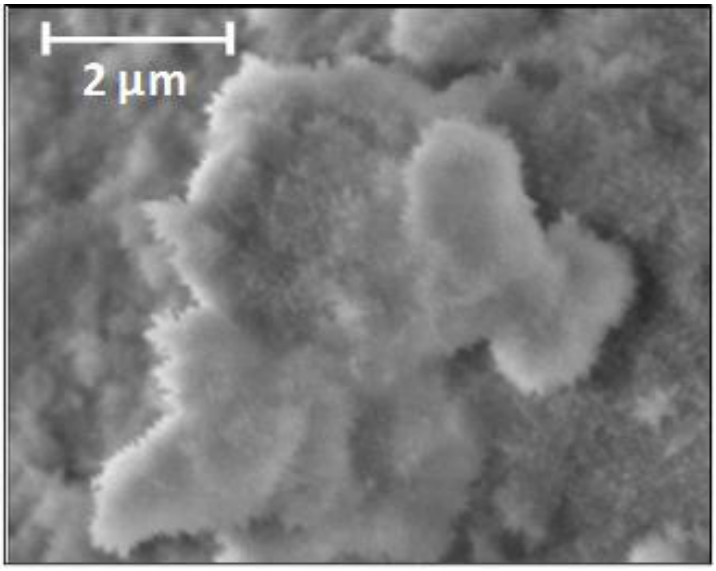
Pendant la période d'accélération de la réaction, l'intensité des pics caractéristiques des phases TTCP [Fiche JCPDS : 25-1137] et αTCP [Fiche JCPDS : 09-0348] diminue fortement (***Figure 73, comparaison entre les courbes 24h et 32h***). En parallèle, l'intensité des pics caractéristiques de la phase de structure apatitique augmente fortement. Ces résultats montrent **une précipitation massive de la phase de structure apatitique lors de cette période, entraînant la dissolution des orthophosphates de calcium utilisés comme réactifs. Ce phénomène contribue à déstabiliser les phases secondaires qui avaient précipité lors des premiers instants de cure**. A partir de 32 heures, une faible augmentation de la proportion en apatite est observée au détriment des autres orthophosphates de calcium, toujours présents dans le matériau (***Figure 73, comparaison entre les courbes 32h, 5j et 30j***). Ce phénomène se produit jusqu'à un mois d'hydratation. Après cette échéance, la présence des orthophosphates de calcium utilisés comme réactifs est toujours détectée sur les diffractogrammes (***Figure 73, courbe 90j***). **Le matériau obtenu après la prise cimentaire n'est donc pas constitué d'une phase pure de structure apatitique**.

Après 30 jours de cure humide, le matériau apparaît comme **très poreux** (***Figure 74, a***) et devra donc subir une mise en forme supplémentaire afin d'obtenir un monolithe dense. Sa structure est constituée **d'agglomérats dont la taille est comprise entre 1 et 100 µm** (***Figure 74, b***). La surface de tous les agglomérats observés est recouverte **d'aiguilles dont la longueur est inférieure à 500 nm** (***Figure 74, c***). Cette morphologie aciculaire est **caractéristique de la croissance des cristaux d'apatite**. Même si la présence d'iode dans les agglomérats constitutifs du matériau a été formellement attestée par analyse chimique local par EDX (présence de la transition $L_{\beta 1}$ à 4,21 keV (***Figure 74, d***)), il n'est néanmoins pas possible à ce stade de conclure sur la composition individuelle des aiguilles néoformées en raison (i) du volume d'interaction électron-matière associé à ces analyses EDX supérieur à celui des-dites aiguilles, et (ii) de l'utilisation de germes d'apatite aux iodates lors de la cimentation.

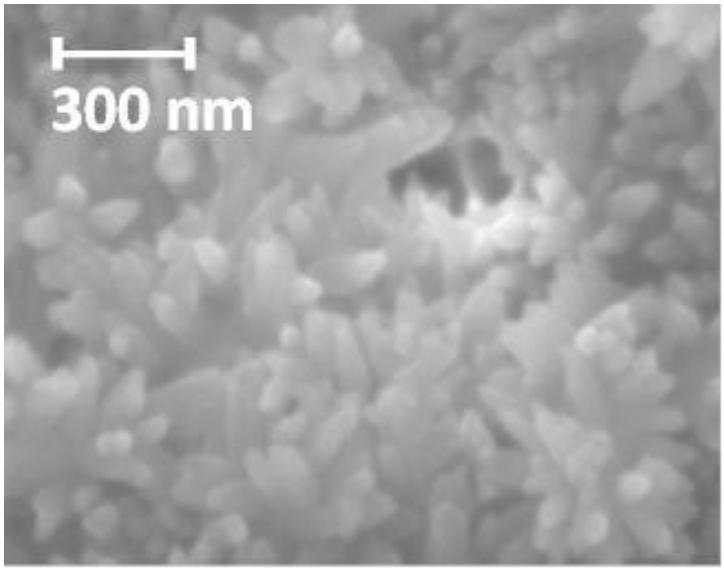
La taille des agglomérats est comparable à la taille des grains de réactifs. Ainsi, **la formation et la croissance des cristaux d'apatite autour des grains de réactifs pourraient isoler le cœur du grain qui n'a donc pas été totalement dissous par l'eau de gâchage.** Cela expliquerait en particulier la présence de réactif (cœur de grain) dans le matériau longtemps après la fin de la « prise chimique ».



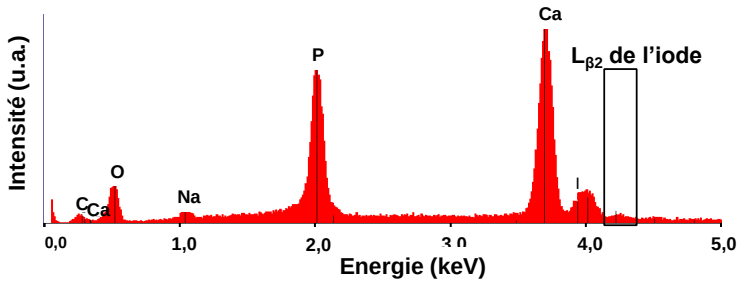
(a)



(b)



(c)



(d)

***Figure 74** : photos MEB de CeHA+$NaIO_3$+10%G après un mois de cure humide (a, b et c) et pointé EDX sur un agglomérat recouvert d'aiguilles*

L'évolution de l'assemblage minéralogique de CeHA+$NaIO_3$ est comparable à celui de CeHA+$NaIO_3$+10%G. Après un mois de cure, des aiguilles de même taille sont observées à la surface de particules dont la taille varie entre 1 µm et 100 µm. Par conséquent, **les phénomènes conduisant à la formation d'un ciment apatitique aux iodates sont comparables**.

c. Bilan sur les processus conduisant à l'obtention d'un ciment apatitique en présence d'iodate de sodium

En conclusion, $NaIO_3$ joue le rôle de retardateur de prise, entraînant la précipitation d'intermédiaires réactionnels. Cet effet peut être réduit par l'ajout de germes. Pour les pâtes cimentaires aux iodates, lorsque le maximum d'intensité du pic de chaleur est atteint, la prise mécanique se termine et la seule phase cristalline néoformée est une phase de structure apatitique. De plus, aucune trace du précurseur aux iodates et/ou de phases secondaires cristallisées (autres que les orthophosphates utilisés comme réactifs) n'est alors observée. A ce stade, il apparaît nécessaire d'approfondir la caractérisation de ces matériaux et de déterminer notamment la localisation de l'iode et sa forme chimique au sein de ces matériaux cimentaires.

3. Localisation et spéciation de l'iode au sein d'un ciment apatitique phosphocalcique après prise

L'objectif de ce paragraphe est de démontrer que l'iode introduit initialement dans le système cimentaire s'est bien incorporé dans la phase néoformée de structure apatitique. Comme les germes utilisés pour élaborer CeHA+$NaIO_3$+10%G contiennent de l'iode, pour éviter toute confusion, le cas de CeHA+$NaIO_3$ sera ici plus particulièrement détaillé. Le cas échéant, les résultats obtenus pour CeHA+$NaIO_3$ seront comparés à ceux obtenus pour CaHA+$NaIO_3$+10%G et CeHA (sans iode). Toutes les expériences et caractérisations présentées ici ont été réalisées sur des pâtes cimentaires dont l'hydratation a été stoppée après un mois de cure humide.

a. Incorporation de l'iode dans le solide

Dans un premier temps, il est important de démontrer que l'iode se trouve dans une phase solide et pas uniquement physisorbé à la surface des cristaux constituant le matériau. Ainsi, un test de désorption a été réalisé.

La poudre de CeHA+$NaIO_3$ a été dispersée pendant cinq heures dans de l'eau ultrapure, puis récupérée sur filtre Millipore® (0,45 µm). Le filtrat a ensuite été analysé par électrode spécifique. Aucune trace d'iode n'a été détectée dans les filtrats à l'erreur de mesure près.

Les analyses de la poudre lavée par ATD/ATG/SM montrent deux zones de températures spécifiques. La première perte de masse, entre 80 °C et 200 °C, correspond à un départ d'eau (***Figure 75***). La seconde **perte de masse observée à partir de 480 °C** (***Figure 75, I***)

correspond à la volatilisation d'iode et de O_2 (***Figure 75, II***). Ce résultat suggère que **l'iode est incorporé dans une phase solide constituant le ciment apatitique**[20].

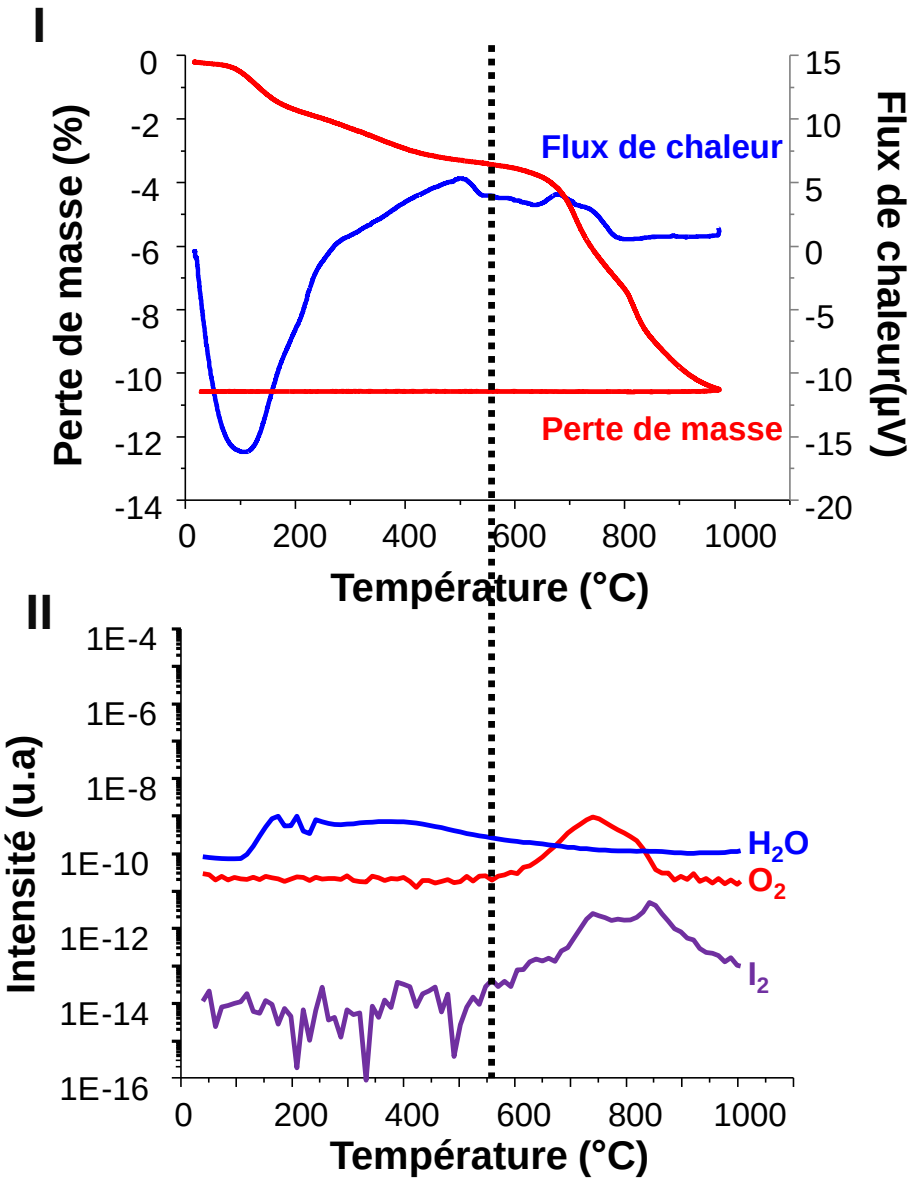


Figure 75 *: (a) courbe ATD/ATG et (b) analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse pour l'échantillon CeHA+$NaIO_3$*

[20] La température de début de volatilisation de l'iode pour CeHA+$NaIO_3$ est similaire à celle d'une apatite aux iodates stœchiométrique élaborée par précipitation. La perte de masse mesurée entre 530 °C et 1000 °C est de 8,5 +/- 0,4 $\%_{mass}$Cette perte de masse est en accord avec la quantité d'iode initiale dans le mélange de réactifs sec (6,5 $\%_{mass.}$).

b. Localisation de l'iode à l'échelle de la microstructure

La composition chimique élémentaire des aiguilles a été déterminée par des observations en microscopie électronique en transmission (MET) couplée à une analyse EDX (***Figure 76***). La composition élémentaire des aiguilles isolées correspond à celle d'une apatite aux iodates, incluant du calcium, du phosphore et de l'iode (***Figure 76***). Aucune autre phase secondaire pouvant incorporer l'iode n'a été identifiée lors des observations MEB et TEM. En conclusion, **la composition qualitative élémentaire de ces aiguilles est en adéquation avec celle attendue. Aucune autre phase pouvant piéger l'iode n'a été identifiée.**

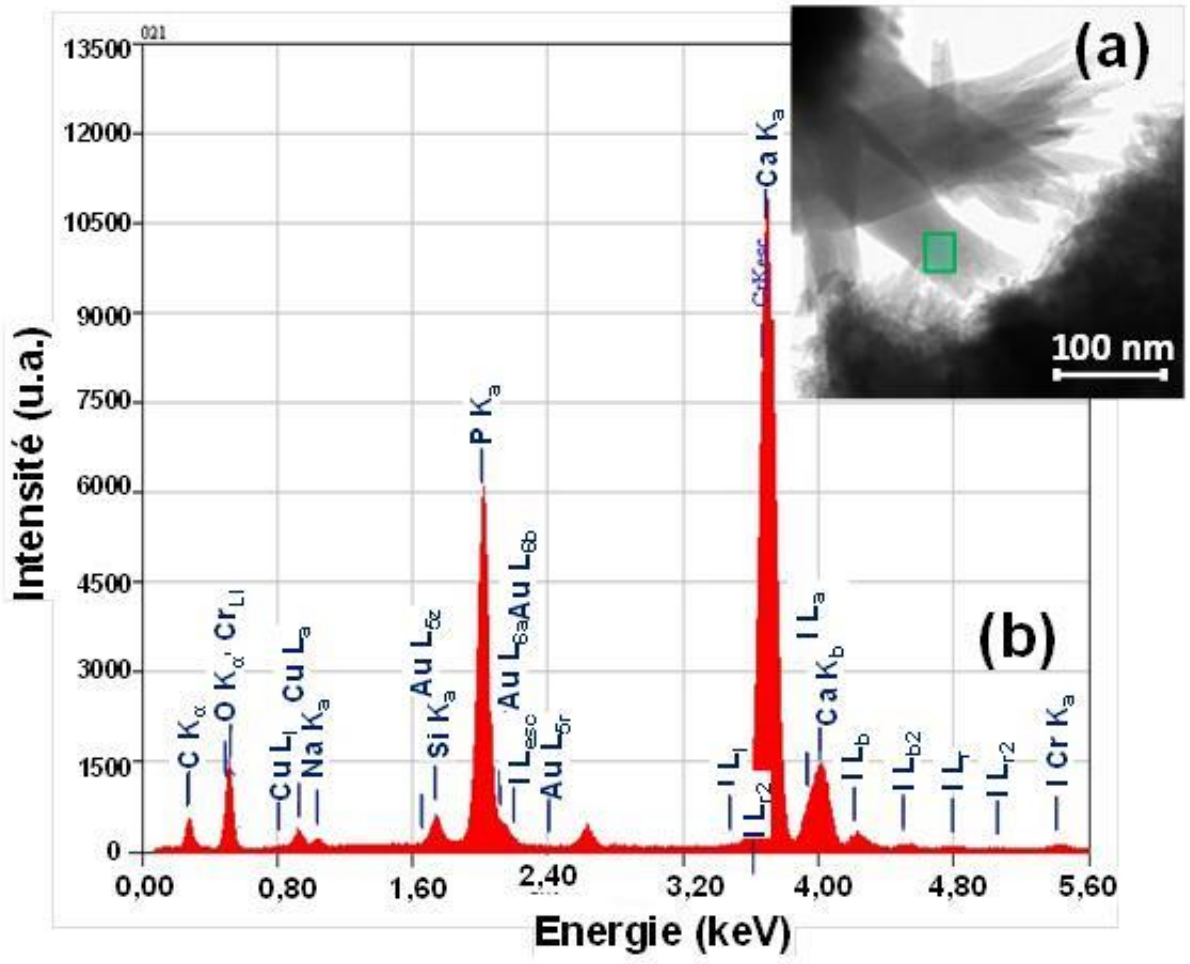


***Figure 76** : observation TEM (a) et pointé EDX (b) de CeHA+$NaIO_3$ après un mois de cure humide* [21]

[21] La présence de cuivre est causée par la grille sur laquelle la poudre a été déposée. Le sodium détecté est bien issu de l'échantillon. La problématique liée à l'incorporation éventuelle de sodium dans l'apatite sera discutée ultérieurement.

c. Spéciation de l'iode dans le solide

Afin de déterminer sous quelle forme chimique l'iode se trouve dans le matériau, des caractérisations par spectroscopie Raman ont été réalisées (***Figure 77***). Le pic à 770 cm^{-1}, caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison I-O des iodates est observé sur les spectres de $CeHA+NaIO_3$ (***Figure 77***, ***courbe bleue ciel***) et $CeHA+NaIO_3$+10%G (***Figure 77***, ***courbe bleue***). De plus, aucune bande de vibration à 180 cm^{-1}, caractéristique de la liaison calcium-iodure, n'est observée. En outre, aucune différence n'est constatée entre $CeHA+NaIO_3$ (sans germes) et $CeHA+NaIO_3$+10%G (avec germes). Ainsi, **l'iode est incorporé dans le solide uniquement sous la forme iodate, dans la structure cristalline des apatites.**

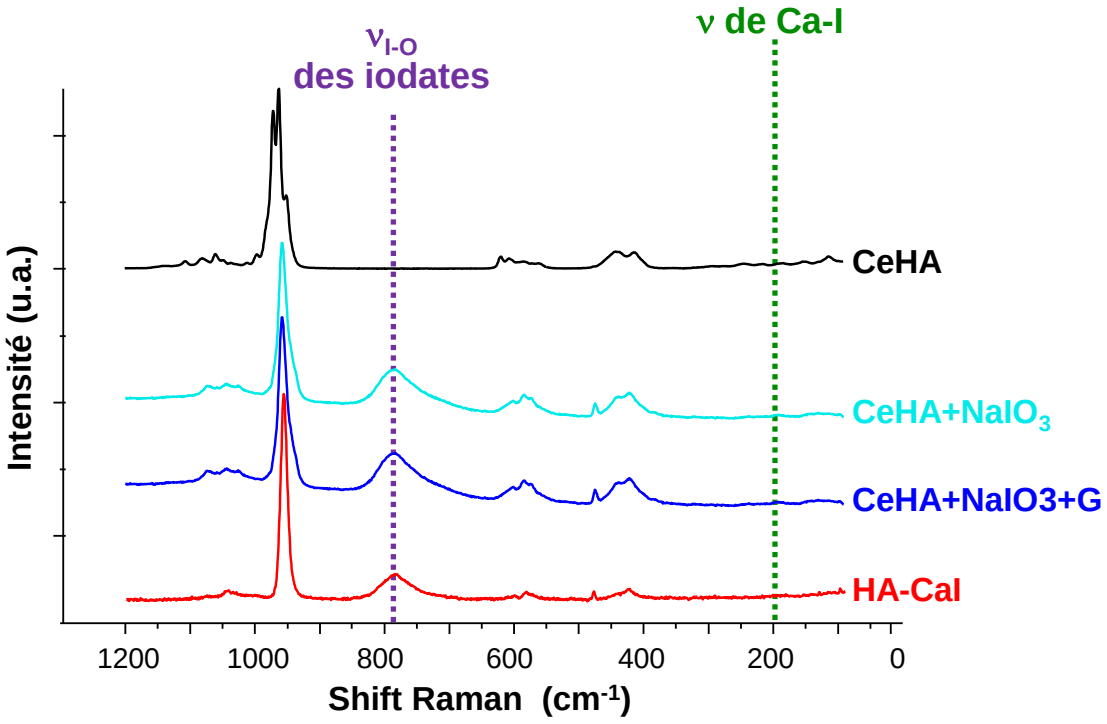


Figure 77 *: spéciation de l'iode dans les différents ciments apatitiques aux iodates :* $CeHA+NaIO_3$ *(courbe bleu ciel) et* $CeHA+NaIO_3$*+10%G (courbe bleue) et comparaison avec CeHA (courbe noire) et HA-CaI (courbe rouge)*

d. Etude structurale des apatites obtenues par voie cimentaire

Afin de préciser le mécanisme d'incorporation de l'iode dans les aiguilles d'apatite, les analyses par RMN-MAS ^1H de $CeHA+NaIO_3$ et $CeHA+NaIO_3$+10%G ont été comparées à CeHA (sans iodate) et à une apatite aux iodates obtenue par co-précipitation (***Figure 78***).

Dans le cas de l'apatite aux iodates préparée par co-précipitation, l'incorporation d'iodate dans la structure de l'apatite entraîne une diminution de l'intensité du pic des OH^- apatitiques par rapport à l'intensité de l'eau physisorbée à la surface des cristallites. Cette même diminution est observée pour les deux ciments aux iodates (CeHA+$NaIO_3$ et CeHA+$NaIO_3$+10%G), à l'opposé de CeHA (***Figure 78***).

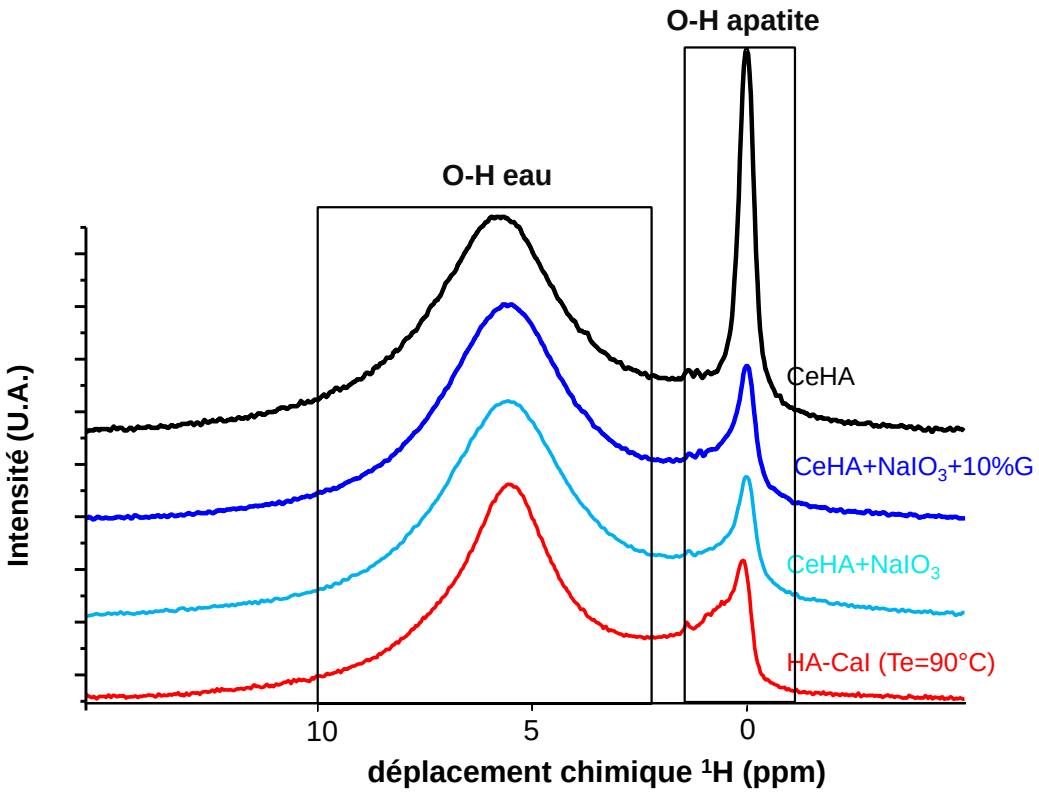


***Figure 78** : comparaison des spectres RMN ^1H des différents ciments apatitiques aux iodates : CeHA+$NaIO_3$ (courbe bleu ciel) et CeHA+$NaIO_3$+10%G (courbe bleue) avec un ciment apatitique sans iodate (courbe noire) et HA-CaI (courbe rouge)*

Cependant, à la différence des apatites obtenues par co-précipitation, la chute de l'intensité des pics des ions OH^- apatitiques pour les ciments aux iodates pourrait s'expliquer par l'incorporation de sodium (détecté sur les spectres EDX des aiguilles d'apatite (***Figure 76***)) dans la structure de l'apatite. Dans le premier cas, il peut se substituer aux ions Ca^{2+} [LAU10] et entraîner par compensation de charge une incorporation d'ions CO_3^{2-} [FLE07-MAS08] et/ou la création de lacunes sur les sites cristallographiques occupés par les ions OH^- [FLE07-MAS08]. La création de lacunes sur les sites cristallographiques occupés par les ions OH^- pourrait en retour expliquer la diminution d'intensité des pics des OH^- apatitiques sur les spectres RMN ^1H. De plus, la présence d'ions CO_3^{2-} ou HPO_4^{2-}[PAN02] dans la structure de

l'apatite peut aussi créer par compensation de charge des lacunes sur les sites occupés par les ions OH^-.

Aucune bande de vibration caractéristique des ions CO_3^{2-} à 710 cm^{-1} ou 1395 cm^{-1} [ANT07-MAS08] et HPO_4^{2-} à 1000 cm^{-1} [PEN98] n'est observée sur les spectres Raman des deux ciments avec iodates (***Figure 77***). Cette caractérisation montre que seulement la substitution $OH^- \leftrightarrow IO_3^-$ *ou* la substitution $Ca^{2+} \leftrightarrow Na^+$ couplée à la création de lacunes sur les sites cristallographiques occupés par les OH^- peuvent expliquer les résultats obtenus en RMN-MAS ^1H.

Afin de déterminer si la majorité du sodium se trouve dans la structure de l'apatite, des analyses RMN-MAS ^{23}Na et $^1H\{^{23}Na\}$ REDOR (cf. ***chapitre II, partie III/1/e***) ont été effectuées sur les deux ciments apatitiques aux iodates (***Figure 79***) ainsi que sur deux apatites phosphocalciques de référence dans lesquelles le sodium est effectivement incorporé dans la structure cristalline.

Dans le cas des ciments apatitiques, un pic centré entre 2 ppm et 3 ppm est détecté en RMN-MAS ^{23}Na. La position de ce pic est similaire à celle de deux références dans lesquelles le sodium est bien incorporé dans la structure de l'apatite (NaHA et Cow Tooth) (***Figure 79, a***). Par conséquent, sur la base de cette seule caractérisation, le sodium semble être incorporé dans la structure de l'apatite néoformée.

Afin de vérifier cette hypothèse, des analyses $^1H\{^{23}Na\}$ REDOR ont été réalisées sur les deux ciments aux iodates. Le but de cette expérience est de vérifier si les ions Na^+ sont spatialement proches d'ions OH^- en utilisant le couplage dipolaire ^1H-^{23}Na. Pour rappel, si l'intensité du signal ^1H des OH^- apatitiques est inférieure sur le spectre S par rapport au spectre S_0, alors le sodium est proche spatialement des ions OH^- apatitiques et donc le sodium est incorporé dans la structure de l'apatite. Ce phénomène est mis en évidence en comparant l'intensité des signaux S_0 et S dans le cas des analyses REDOR réalisées sur les composés de référence NaHA et Cow Tooth (***Figure 79, b***). En revanche, l'intensité des spectres S et S_0 pour CeHA+$NaIO_3$ et CeHA+$NaIO_3$+10%G est identique (***Figure 79, b***). Par conséquent, pour ces deux matériaux, le sodium n'est pas incorporé de façon quantitative dans la structure de l'apatite. Le sodium peut donc être physisorbé/chimisorbé à la surface des grains ou incorporé dans une phase amorphe, qui devra être identifiée.

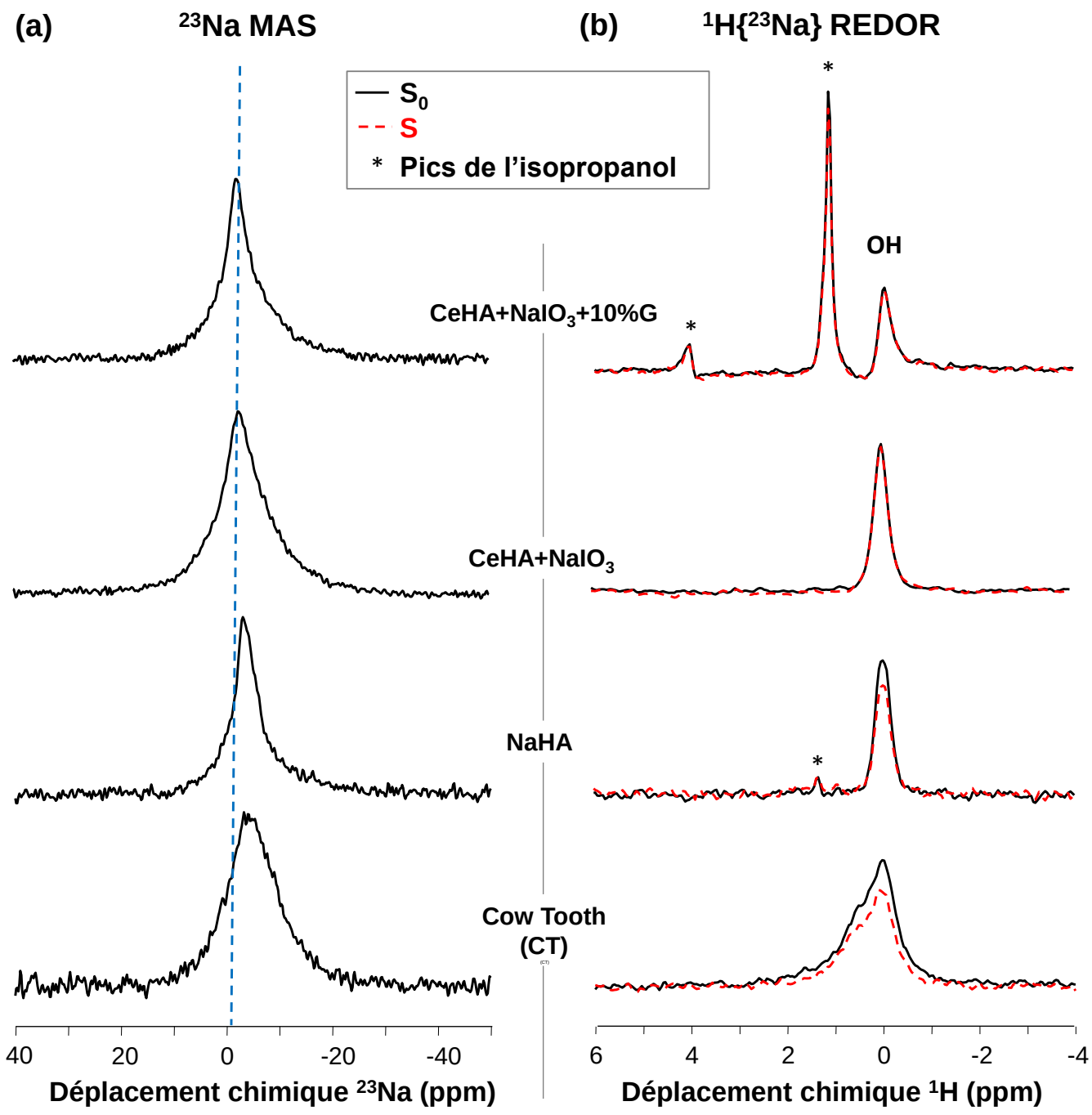


Figure 79 *: spectres RMN MAS ^{23}Na (a) et $^{1}H\{^{23}Na\}$ REDOR (b) de CeHA+$NaIO_3$, CeHA+$NaIO_3$+10%G, NaHA (apatite phosphocalcique substituée en sodium) et Cow Tooth (apatite naturelle présente dans les dents de vache avec du sodium dans sa structure)*

En conclusion, **la chute d'intensité des pics des hydroxyapatites est bien uniquement causée par l'incorporation d'iodate dans la structure de l'apatite. Le mécanisme d'incorporation est identique à celui déterminé pour les apatites aux iodates obtenues par co-précipitation**.

4. Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence la possibilité d'obtenir un monolithe d'apatite aux iodates par voie cimentaire à partir du système TTCP+αTCP sans génération d'effluent secondaire et en limitant ainsi la gestion complexe d'effluents.

L'étude de l'évolution des phases cimentaires lors des premiers jours de cure humide a mis en évidence le rôle de retardateur de prise de l'iodate de sodium. En effet, la prise cimentaire se produit au bout de 70 +/- 2 h de cure humide pour CeHA+$NaIO_3$ alors qu'elle intervient après seulement 7 heures de cure humide pour la pâte CeHA. Cet effet retard est lié à l'apparition de phases transitoires non cohésives telles que $Ca(IO_3)_2$ et $Na_3(PO_4)$; 12 H_2O. Ce retard de prise peut être compensé par l'ajout de germes dans la pâte cimentaire (prise cimentaire au bout de 32 h de cure humide). Après un mois, la pâte cimentaire est constituée d'une phase majoritaire de structure apatitique avec des résidus de TTCP et d'αTCP. Le matériau obtenu est macroporeux, et donc, nécessiterait une étape de mise en forme compte tenu du cahier des charges initial. Il a été démontré que l'iode était bien incorporé uniquement sous forme iodate et uniquement dans la structure des apatites néoformées. Le taux d'incorporation en iode dans le ciment apatitique est de 6,5%$_{mass.}$, ce qui est comparable à celui des apatites synthétisées par co-précipitation.

En dépit d'un caractère macroporeux, la voie cimentaire constitue donc **une méthode d'élaboration pertinente**, principalement du fait de l'élimination de déchets secondaires.

IV. CONCLUSION GENERALE

Pour diminuer la surface de contact entre la matrice de conditionnement et un lixiviant, l'obtention d'un matériau sous une forme monolithique a été investiguée par une mise en forme des poudres précipitées par frittage SPS et la production d'un ciment apatitique.

La mise en forme des poudres obtenues par co-précipitation, sans volatilisation notable d'iodate, n'est possible que si la surface des grains d'apatite aux iodates présente une couche hydratée. La densification augmente avec le taux d'hydratation (proportion en couche hydratée). Après optimisation des paramètres de frittage, le taux de densification maximal atteint est de 88,6 +/- 0,7 % pour la poudre ayant un taux d'hydratation maximal. A contrario, un taux de densification de 70,9 +/- 0,7 % a pu être obtenu pour la deuxième poudre.

Parallèlement, la fabrication d'un monolithe d'apatite aux iodates par voie cimentaire pour un temps de prise raisonnable ($t \leq 3$ jours) a été réalisée avec succès. Il a été démontré que

l'iode (6,5 $\%_{mass.}$) était bien incorporé uniquement sous forme iodate et uniquement dans la structure des apatites néoformées. La présence de macropores dans ce matériau impliquerait cependant qu'une étape de mise en forme du ciment apatitique soit effectuée, compte tenu du cahier des charges établi. Même si en l'état, la voie cimentaire ne peut donc pas être considérée comme une mise en forme acceptable au regard des critères de porosité visés, en revanche, elle constitue une méthode d'élaboration qui ne génère pas d'effluents secondaires. En cela, elle peut être considérée comme une méthode d'élaboration intéressante en vue d'une application industrielle.

V. BIBLIOGRAPHIE

[ANT07] : Antonakos A., Liarokapis E., Leventouri T., "Micro-Raman and FTIR studies of synthetic and natural apatites", Biomaterials, vol.28, p.3043-3054, 2007

[BAS10] : Baseri H., Rabiee S.M., Moztarzadeh F., Solati-Hashjin M., "Mechanical strength and setting times estimation of hydroxyapatite cement by using neural network", Materials and Design, vol.31, p.2585-2591, 2010

[BAX09] : Baxter G.P., Tilley G.S., "A revision of the atomic weights of iodine and silver", Journal of the American Chemical Society, vol.31, p. 201-221, 1909

[BOU99] : Boudeville P., Serraj S., Leloup J.M., Margerit J., Pauvert B., Terol A., "Physical properties and self-setting mechanism of calcium phosphate cements from calcium bis-dihygenophosphate monohydrate and calcium oxyde » Journal of Materials Science : Materials in medicine, vol.10, p.99-109, 1999

[BRO99] : Brown P.W., "Method of immobilizing toxic or radioactive inorganic waste and associated products", Brevet Américain déposé le 07/02/1997, US 5,926,771, 1999

[DEM00] : De Maeyer E.A.P, Verbeeck R.H.M, Vercruysse C.W.J., "Conversion of octacalcium phosphate in calcium phosphate cements", Journal of biomedical materials research Part A, vol.52, p.95-106, 2000

[EAN81] : Eanes E.D., Rattner S.L., "The effect of magnesium on Apatite Formation in Seeded Supersaturated Solution at pH=7.4", Journal of Dental Research, vol.60, p.1719-1723, 1981

[FAR10] : Farley C., Pantoya M., "Reaction kinetics of nanometric aluminum and iodine pentoxide", Journal of Thermal Analysis and Calorimetry - Proceeding, vol.102, p.609-613, 2010

[FLE07] : Fleet, M.E., and Liu X., "Coupled substitution of type A and B carbonate in sodium-bearing apatite", Biomaterials, vol.28, p.916-926, 2007

[FUJ99b] : Fujishiro Y., Mizutani Y., Uchida S., Sato T., "Preparation and compressive strength of calcium phosphate based cement dispersed with polycrystalline Ceria Doped tetragonal zirconia", British Ceramic Transactions, vol.98, p.141-145, 1999

[FUL92a] : Fulmer M.T., Martin R.I., Brown P.W., "Formation of calcium deficient hydroxyapatite at near-physiological temperature", Journal of materials science : Materials in medicine, vol. 3, p. 299-305, 1992[GIN95a] : Ginebra M.P., Fernandez E., Driessens F.C.M., Boltong M.G., Muntasell J., Font J., Planell J.A., "The effects of temperature on the Behaviour of an Apatitic Calcium Phosphate Cement" Journal of materials science : Materials in medicine – Proceeding, vol.6, p.857-860, 1995

[GRO10] : Grossin D., Rollin-Martinet S., Estournes C., Rossignol F., Champion E., Combes C., Rey C., Chevallier G., Drouet C., "Biomimetic apatite sintered at very low temperature by spark plasma sintering: Physico-chemistry and microstructure aspects", Acta Biomaterialia, vol.6, p.577-585, 2010

[KOM00] : Komath M., Varma H.K., Sivakumar R., "On the development of an apatitic calcium phosphate bone cement", Bulletin of materials science, vol.23, p.135-140, 2000

[LAU10] : Laurencin D., Wong A., Chrzanowski W., Knowles J.C., Qiu D, Pickup D.M., Newport R.J., Gan Z., Duer M.J., Smith M.E., "Probing the calcium and sodium local environment in bones and teeth using multinuclear solid state NMR and X-ray absorption spectroscopy", Physical Chemistry Chemical Physics, vol.12, p.1081-1091, 2010

[LID04] : Lide D.R., "Handbook of chemistry and Physics", 85th edition. (CRC PRESS), Boca Raton (Florida, USA), 2004-2005

[LIU97] : Liu C., Shen W., "Effect of crystal seeding on the hydration of calcium phosphate cement" Journal of Materials Science : Materials in medicine, vol.8, p.803-807, 1997

[MAS08] : Mason H.E., Kozlowski A., Phillips B.L., "Solid-state NMR study of the role of H and Na in AB-type carbonate hydroxyapatite", Chemistry of materials, vol.20, p.294-302, 2008

[PAN02] : Pan Y.M., Fleet M.E., "Compositions of the apatite-group minerals: Substitution mechanisms and controlling factors", Phosphates: Geological, Geobiological and Materials Importance, eds. Kohn M.J., Rakovan J., Hughes J.M., vol. 48, p.13-49, 2002

[PEN98] : Penel G., Leroy G., Rey C., Bres E., "MicroRaman spectral study of the PO_4 and CO_3 vibrational modes in synthetic and biological apatites", Calcified Tissue International, vol.63, p.475-481, 1998

[RAY01] : Raynaud S., Champion E. Bernache-Assollant D. Laval J.P., "Determination of Calcium/Phosphorus Atomic Ratio of Calcium Phosphate Apatites Using X-ray Diffractometry", Journal of American Ceramic Society, vol.84, p.359-366, 2001

[RAY02a] : Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P., "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterization and thermal stability of powders", Biomaterials, vol.23, p.1065-1072, 2002

[RAY02b] : Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., "Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio II. Calcination and sintering" Biomaterials, vol. 23, P.1073-1080, 2002

[ROU03] : Rouquerol F., Luciani L., Llewellyn P., Denoyel R., Rouquerol J., "Texture des matériaux pulvérulents ou poreux", Techniques de l'ingénieur, n° p1050

[SIN85] : Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity" IUPAC, Pure and Applied Chemistry, vol.57, p.603-619, 1985

[TAK98] : Takagi S., Chow L.C., Ishikawa K., "Formation of hydroxyapatite in new calcium phosphate cements", Biomaterials, vol.19, p.1593-1599, 1998

CHAPITRE V

LIXIVIATION DES APATITES AUX IODATES

Dans ce chapitre, l'altération aqueuse des apatites aux iodates est décrite. Cette propriété est importante afin d'estimer le terme source de relâchement en iode dans l'environnement en cas de contact avec un lixiviant. Une première description de l'interaction entre les apatites aux iodates et différents milieux d'altération sera traitée dans ce chapitre.

I. DEFINITION DES TESTS DE LIXIVIATION

1. Choix des matériaux

L'interprétation du comportement à l'altération de matériau multiphasés étant plus complexe que celle de matériaux monophasés, ces derniers ont été privilégiés pour cette étude. Par conséquent, **la caractérisation des propriétés de résistance à la lixiviation de l'apatite aux iodates a été réalisée sur des poudres monophasées préparées par co-précipitation. Deux apatites ont été plus particulièrement étudiées : HA-CaI-Te25°C-5g-lyo** (taux d'incorporation de 7 $\%_{mass.}$, sous-stœchiométrique en calcium (rapport Ca/P=1,54)) et **HA-CaI-5g-lyo** (taux d'incorporation de 10$\%_{mass.}$, pas d'écart à la stœchiométrie (rapport Ca/P=1,67)).

2. Détermination des conditions expérimentales des tests de lixiviation

a. Rappels sur les différents tests utilisés

Les protocoles expérimentaux utilisés sont décrits en détail dans le ***chapitre II, partie III/2/d***. Les résultats des dosages ICP-OES et les relevés de la valeur de pH pour l'ensemble des tests sont reportés dans l'A***nnexe 3***.

b. Caractérisation de la surface spécifique

i. Tests destinés à évaluer le comportement du matériau à « faible » progrès d'altération

Ces tests sont généralement réalisés sur **une durée de 6 jours** avec **un faible rapport surface de solide sur volume de solution altérante, noté S/V** (0,1 cm^{-1} [LEM13]). Ce faible rapport S/V permet de limiter la concentration des espèces relâchées en solution (diminution du risque de précipitation de phases secondaires) et ainsi que la possible influence de la composition de la solution sur la vitesse (effet d'affinité). Ces conditions opératoires favorisent **un régime de dissolution initial** où **une vitesse initiale d'altération est déterminée**. Par

définition, le régime initial d'altération correspond à la période où les concentrations en ions sont suffisamment faibles pour éviter la précipitation d'une phase secondaire et la rétroaction de la composition de la solution sur la vitesse [BRA08]. De même, un régime d'altération résiduel ne peut avoir lieu que lorsque les concentrations en ions sont suffisamment élevées pour précipiter d'éventuelles phases secondaires. Par conséquent, la connaissance du produit de solubilité de l'hydroxyapatite est indispensable pour déterminer à quel moment le système n'est plus en régime initial d'altération. L**es données publiées par** Vieillard et Tardy [VIE84] pour une hydroxyapatite synthétique stœchiométrique (pKs = 87,0 à 25 °C) **ont été privilégiées ici** (cf. ***Annexe 4***).

Les surfaces spécifiques après synthèse des poudres HA-CaI-Te25°C-5g-lyo et HA-CaI-5g-lyo (118 $m^2.g^{-1}$ et 64 $m^2.g^{-1}$ respectivement) sont trop élevées pour pouvoir réaliser les tests de lixiviation à « faible » progrès d'altération dans des conditions courantes. **La résistance à la lixiviation des apatites aux iodates a été caractérisée à partir des matériaux préalablement densifiés par frittage SPS puis broyés et tamisés.**

Les poudres issues du broyage de pastilles obtenues après frittage de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo seront nommées P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo). Les échantillons nommés P(HA-CaI-5g-lyo) sont issus de poudres obtenues par broyage de pastilles mises en forme à partir de la poudre HA-CaI-5g-lyo. Les conditions de frittage de ces deux pastilles ainsi que certaines de leurs propriétés sont résumées dans le ***Tableau 32***.

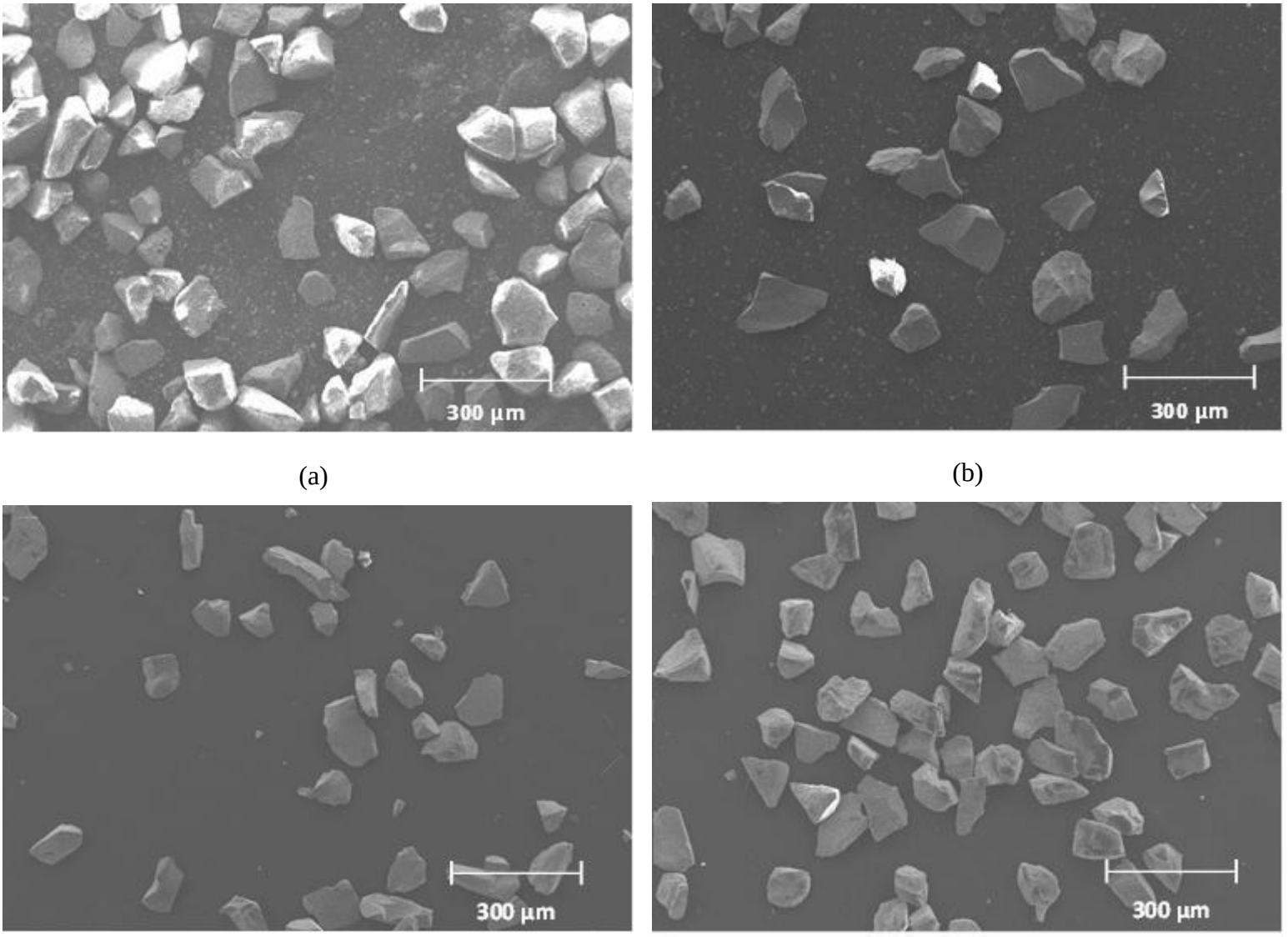
Tableau 32 *: conditions de frittage et propriétés des échantillons*

Echantillon	Température de palier (° C)	Temps de palier (min)	Ajout préalable d'eau pour le frittage	Taux d'incorporation (%mass.)	Rapport Ca/P (+/- 0,01)	Taux de densification +/- 0,7 %	Porosité
P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo)	250	13	non	7	1,54	87,5	mésopores (entre 30 et 80 Å)
P(HA-CaI-5g-lyo)	250	13	oui	10	1,67	70,9	mésopores et macropores

Les poudres obtenues après broyage et tamisage ont ensuite été décantées dans une solution d'éthanol absolu. La fraction surnageante a été éliminée. Cette opération a pour but d'éliminer les fines qui peuvent, en cas de fraction importante, fausser les résultats des tests de lixiviation (dissolution préférentielle). Les surfaces spécifiques des poudres correspondant à la classe

granulométrique 63-125 µm (***Tableau 33***) ont été mesurées avant et après décantation. Parallèlement, les poudres ont été observées avant et après décantation par MEB (***Figure 80***).

P(HA-CaI-5g-lyo) P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo)



(a) (b)

(c) (d)

Figure 80 *: photos MEB des classes granulométriques 63-125 µm de P(HA-CaI-5g-lyo) après broyage (a) et après décantation (c) ainsi que de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) après broyage (b) et après décantation (d)*

***Tableau 33** : surface spécifique des poudres avant et après décantation (classe granulométrique 63-125 µm)*

Echantillon	P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) +/- 3 $m^2.g^{-1}$	P(HA-CaI-5g-lyo) +/- 3 $m^2.g^{-1}$
Avant décantation	39	44
Après décantation	25	31

L'étape de décantation permet de diminuer drastiquement la proportion de fines (*Figure 80*), ce qui se traduit indirectement par une diminution de la surface spécifique des échantillons (***Tableau 33***). Ces valeurs de surface restent néanmoins relativement importantes à cause de la porosité des échantillons. Ainsi, il a été décidé d'augmenter la valeur du rapport S/V à 8 cm^{-1}.

ii. Tests destinés à évaluer le comportement du matériau à « fort » progrès d'altération

Ces tests sont généralement réalisés sur **une durée de 60 jours** avec de **forts rapports S/V** (80 cm^{-1} [LEM13]). Un fort rapport S/V permet de caractériser le comportement du matériau lorsque les concentrations en ions sont suffisamment élevées pour précipiter d'éventuelles phases secondaires. Ces conditions opératoires **favorisent un régime de dissolution dit résiduel** qui, **lorsqu'il existe**, permet de déterminer **une vitesse d'altération résiduelle**.

Les poudres issues du broyage de pastilles frittées par SPS, **de granulométrie 20 et 40 µm**, ont été utilisées pour les tests à « fort progrès d'altération ». Après décantation, les surfaces spécifiques des poudres sont de 26 $m^2.g^{-1}$ et 33 $m^2.g^{-1}$ respectivement pour P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) et P(HA-CaI-5g-lyo). Les tests ont été réalisés dans **un volume de 500 mL avec un rapport S/V de 80 cm^{-1}**.

Compte tenu des valeurs proches des surfaces spécifiques, **les vitesses d'altérations seront exprimées dans la suite en $g.m^{-2}.j^{-1}$ et en $\%_{alt}.h^{-1}$ (test à « faible » progrès d'altération) ou en $\%_{alt}.j^{-1}$ (test à « fort » progrès d'altération).**

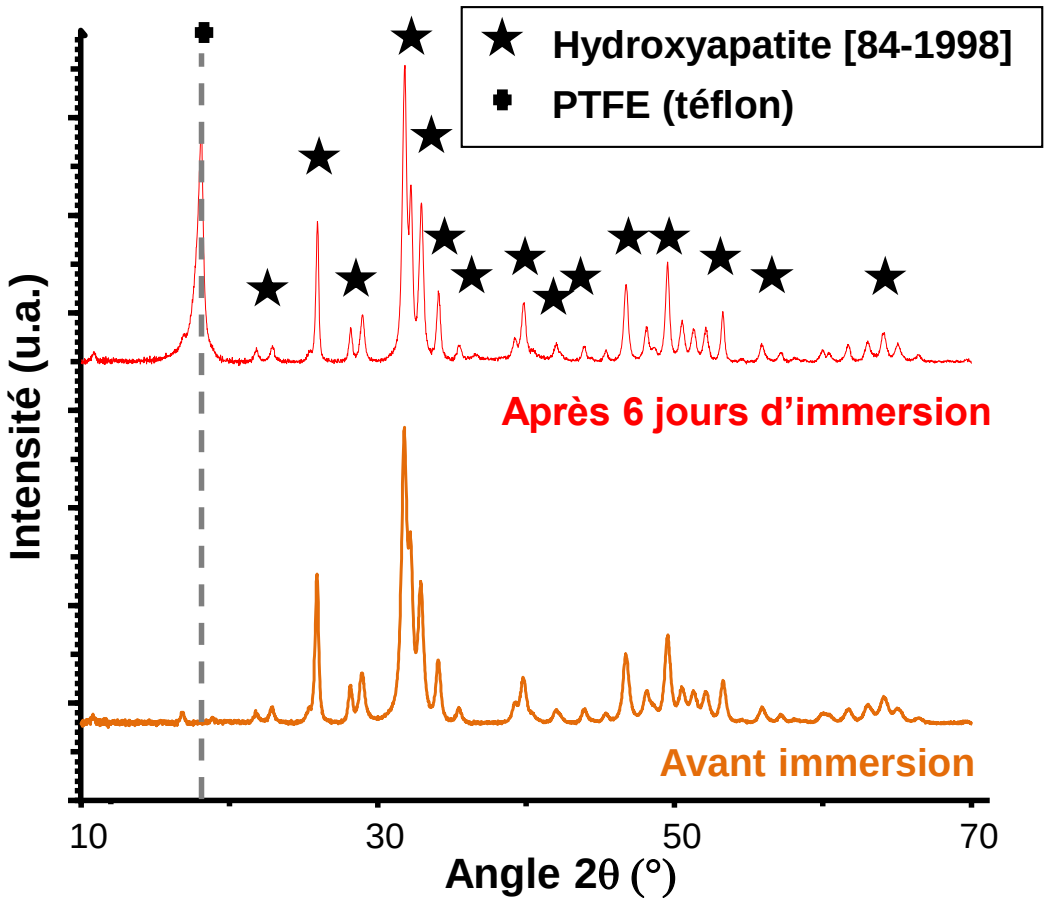
II. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT DU MATERIAU A FAIBLE PROGRES D'ALTERATION (REGIME INITIAL)

1. Test de lixiviation à 50 °C en eau pure

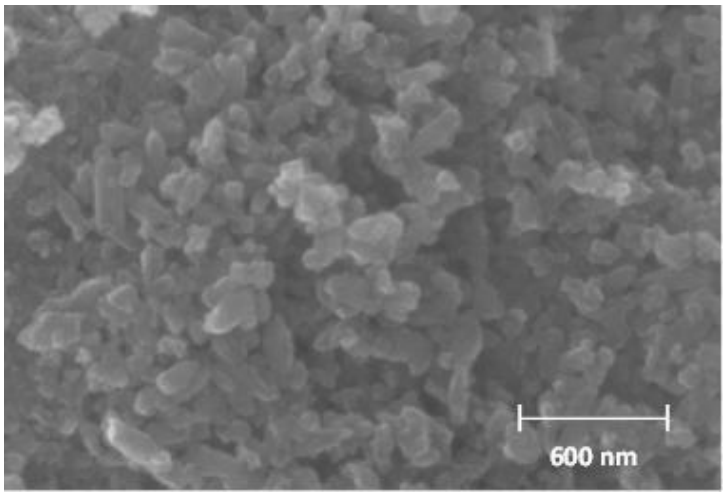
a. Lixiviation de P(HA-CaI-5g-lyo)

L'apatite, de composition **$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{1,08}(IO_3)_{0,92}$**, servira de **référence du comportement à l'altération des apatites aux iodates stœchiométriques**. Néanmoins, dans ce travail, l'influence du taux d'incorporation en iode pour un rapport Ca/P fixé n'a pas été étudiée. Après altération, la poudre est toujours constituée d'une seule phase de structure apatitique (***Figure 81, a***). La présence de PTFE (polytétrafluoroéthylène) sur le diffractogramme provient de l'érosion du réacteur soumis aux frottements du barreau aimanté. Ainsi, **aucune phase cristalline secondaire n'a précipité au cours de l'expérience**. Notons néanmoins que la précipitation de cristaux d'hydroxyapatite de composition différente de l'apatite initiale (avec ou sans iodate) ne peut être exclue sur la base de ces caractérisations.

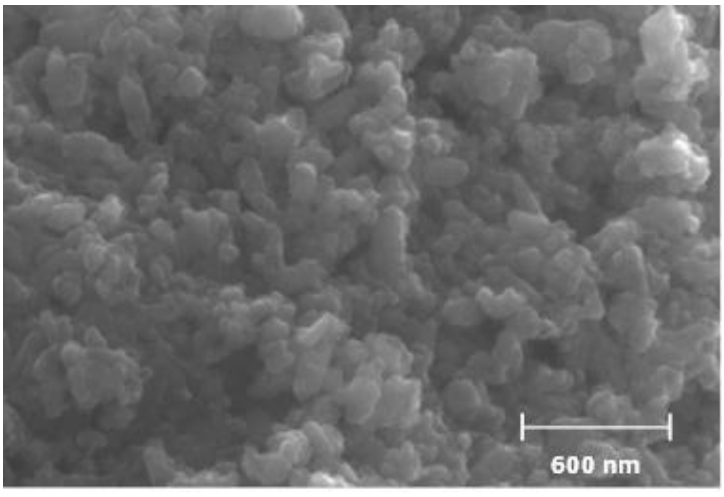
Après lixiviation, les grains sont formés de cristaux (***Figure 81, c***) à base de calcium, de phosphore et d'iode. **Aucune différence significative de morphologie n'a été observée sur l'échantillon avant lixiviation** (***Figure 81, b***). L'analyse de la composition chimique d'un cristal aciculaire isolé ne peut être cependant effectuée par MEB/EDX à cause de leur taille (de l'ordre de 0,1 µm).



(a)



(b)

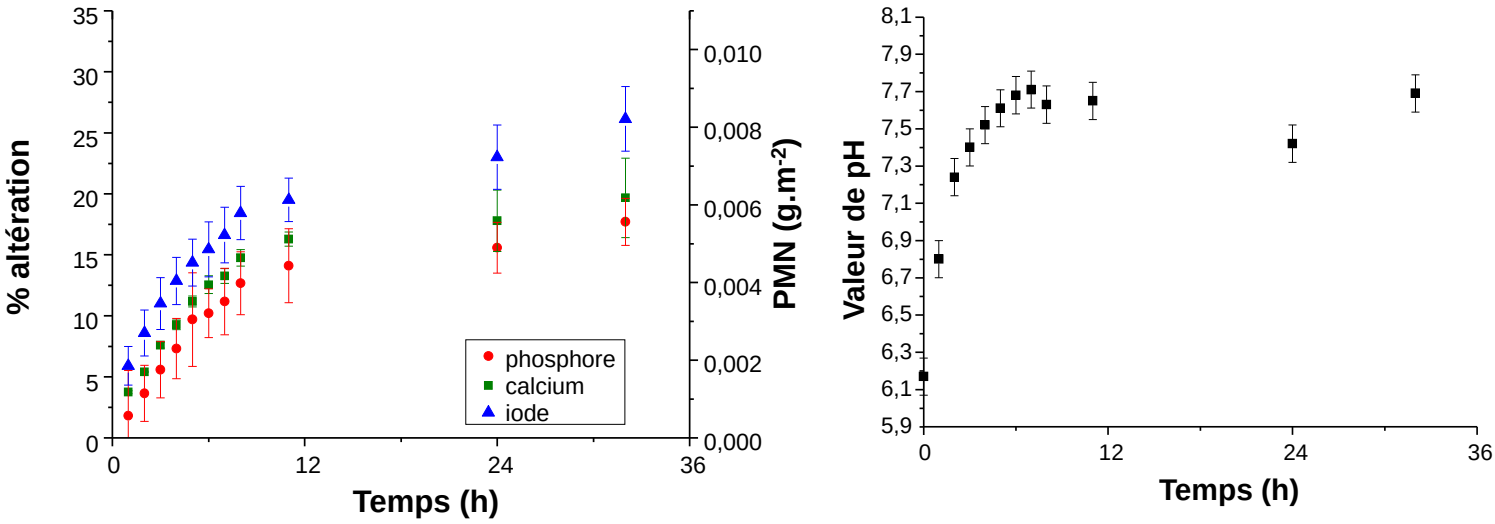


(c)

Figure 81 *: diffractogramme de la poudre P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) à l'issue du test (a); photos MEB avant (b) et après six jours de lixiviation (c)*

Les concentrations en éléments iode, calcium et phosphore relâchés (***Figure 82, a***) augmentent lors des premières heures, puis tendent à se stabiliser. Lors des huit premières

heures de lixiviation, la valeur de pH augmente avant de se stabiliser pour une valeur de l'ordre de 7,6 (***Figure 82, b***).



(a) (b)

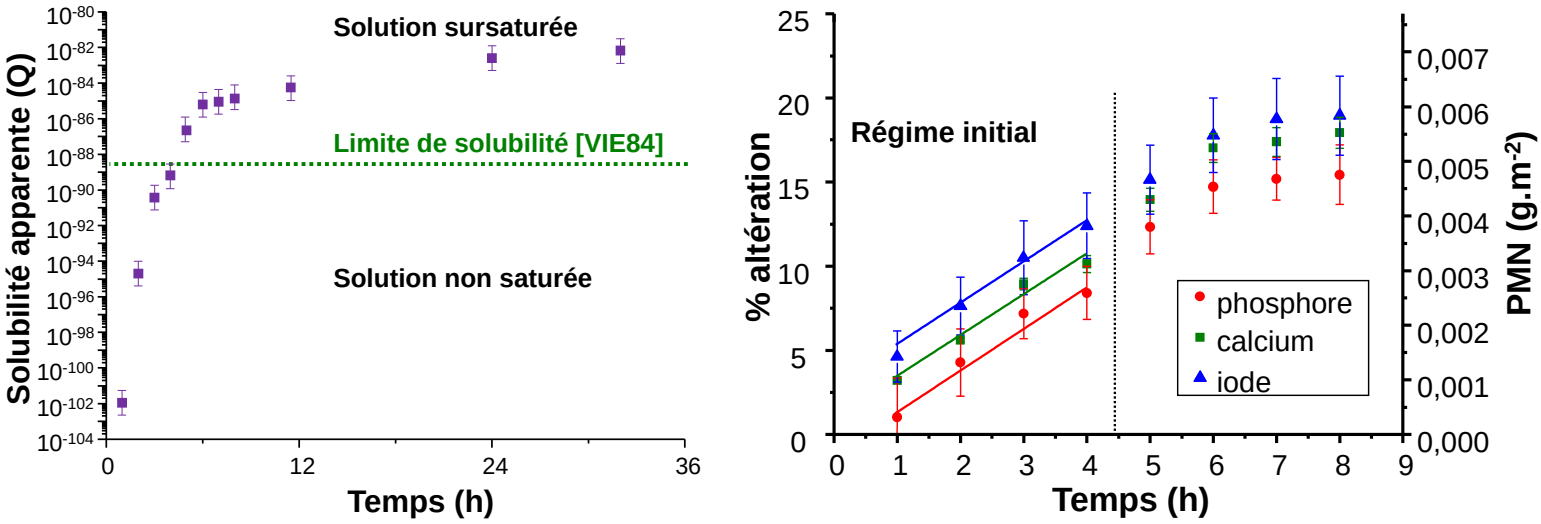
Figure 82 *: (a) : évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée (PMN) en calcium, phosphore et iode et (b) : Evolution de la valeur de pH au cours des 32 heures.*

Pour déterminer à partir de quelle échéance le système n'est plus en régime initial d'altération, un indice de saturation (Is) a été calculé suivant ***Équation 32***.

$$I_S = \frac{\log(Q)}{\log(Ks)}$$ ***Équation 32***

Avec I_s : Indice de saturation, Q : Solubilité apparente calculée à partir des concentrations en éléments calcium, phosphore et de la valeur de pH et Ks : la constante de solubilité de l'hydroxyapatite à 50 °C.

Lorsque la valeur de Is devient supérieure à 1 (Q > Ks), une phase hydroxyapatite peut précipiter, et donc le système n'est plus en régime initial d'altération. Lors de cette expérience, la valeur de I_s devient supérieure à 1 entre la 4ème et la 5ème heure de lixiviation (***Figure 83, a***). L'atteinte de la limite de solubilité de l'hydroxyapatite entraîne un ralentissement de la vitesse, et ce quel que soit l'élément considéré (***Figure 82, a* et *Figure 83, b***). Ces résultats démontrent **l'existence d'un régime initial d'altération qui s'achève après 4 heures de lixiviation.**



(a) (b)

Figure 83 *: (a) solubilité apparente au cours des 32 premières heures avec en pointillé la limite de solubilité de l'hydroxyapatite à 50 °C (Ks = 3,7.10^{-89}) et (b) évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode au cours des 8 premières heures.*

Pour vérifier si la dissolution de ce matériau est congruente, les rapports élémentaires Ca/P et I/P en solution ont été comparés à ceux du solide de départ (***Tableau 34***).

Tableau 34 *: rapports élémentaires dans le solide et dans la solution pour P(HA-CaI- 5g-lyo) (t ≤ 4 h)*[22]

Rapport	Solide avant lixiviation	Solution d'altération
Ca/P	1,67 +/- 0,01	1,9 +/- 0,3
I/P	0,16 +/- 0,02	0,19 +/- 0,04

Les rapports Ca/P et I/P du liquide et du solide sont comparables, aux erreurs de mesure près (***Tableau 34***). Donc, **la dissolution de cette apatite aux iodates sera considérée en première approximation comme congruente pendant le régime initial d'altération. Le calcium, le phosphore et l'iode peuvent donc être indifféremment utilisés comme traceurs de l'altération** lors de ce régime (***Tableau 35***).

[22] La différence d'incertitude est causée par la différence des techniques d'analyses utilisées (détermination du rapport Ca/P après traitement thermique à 1000 °C pour le solide et à partir des données ICP-OES pour les liquides) et par les concentrations en élément détectés en ICP-OES.

La vitesse initiale d'altération est de **2,7 +/- 0,2 $\%_{altération}.h^{-1}$** (***Tableau 35***), ce qui équivaut à une altération de **$2{,}0.10^{-2}$ +/- 2.10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$** (***Tableau 35***).

Tableau 35 : *vitesse d'altération initiale de P(HA-CaI-5g-lyo) à une température de 50 °C (eau pure)*

Elément	Vitesse d'altération (+/- 0,2 $\%_{altération}.h^{-1}$)	Vitesse d'altération (+/- $0{,}2.10^{-2}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$)	Coefficient de corrélation (Pearson r)
Ca	2,7	$2{,}0.10^{-2}$	0,994
P	2,7	$2{,}0.10^{-2}$	0,994
I	2,6	$1{,}9.10^{-2}$	0,998

L'évolution de la valeur de pH pourrait s'interpréter par un relâchement d'ions OH^- et PO_4^{3-} consécutivement à la dissolution de l'apatite. Pour une valeur de pH comprise entre 6,2 (pH initial) et 7,6 (pH final), les ions PO_4^{3-} sont stables sous forme $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-}[23]. **La dissolution des phosphates apatitiques explique donc la basification de la solution** suivant les ***équations 33 et 34***.

$$PO_4^{3-}{}_{(aq)} + H_2O_{(liq)} \rightarrow HPO_4^{2-}{}_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \qquad \textbf{\textit{Équation 33}}$$

$$HPO_4^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(liq)} \rightarrow H_2PO_4^-{}_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \qquad \textbf{\textit{Équation 34}}$$

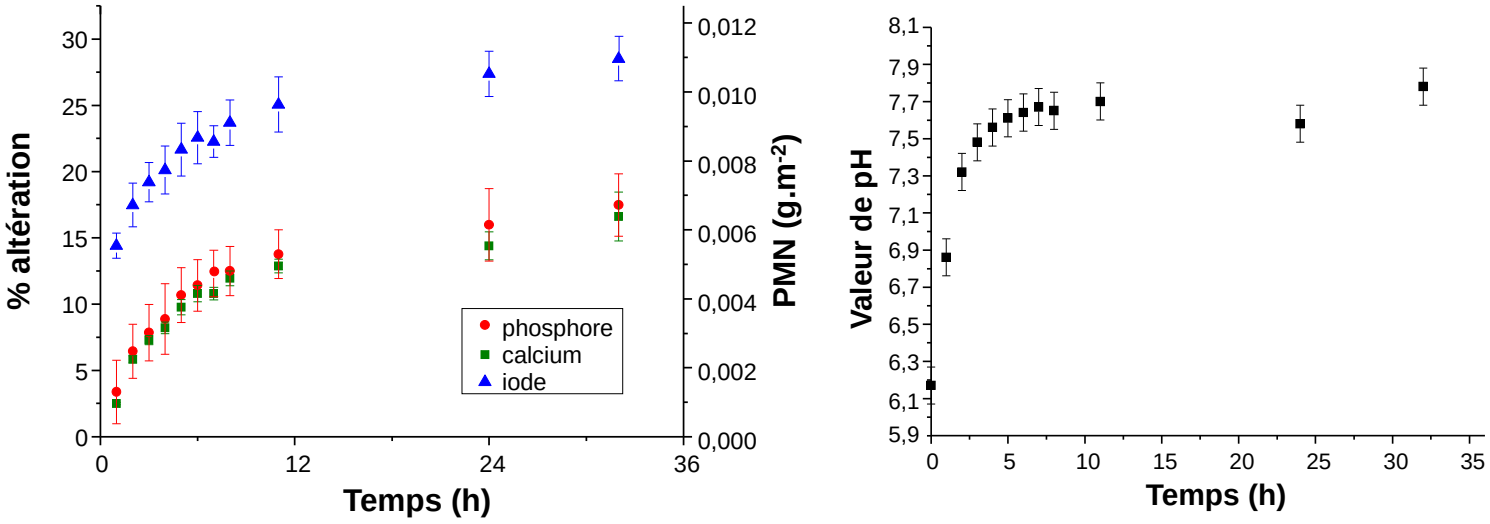
A la fin du régime initial d'altération, la valeur de pH se stabilise à une valeur de 7,6 +/- 0,1 (***Figure 82, b***). Cette valeur est légèrement supérieure au pKa du couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$. Ceci est probablement dû à un excès d'ions OH^- directement libérés en solution et correspondant aux OH^- apatitiques.

b. <u>Lixiviation de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo)</u>

L'apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium (P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo)), rapport Ca/P=1,53 +/- 0,01) a été lixiviée dans les mêmes conditions que précédemment. Pour rappel, la composition chimique de cette apatite est la suivante : **$Ca_{9,25}(PO_4)_{5,25}(HPO_4)_{0,75}(OH)_{0,65}(IO_3)_{0,6}$.**

[23] pKa ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$) à 50 °C = 7,18

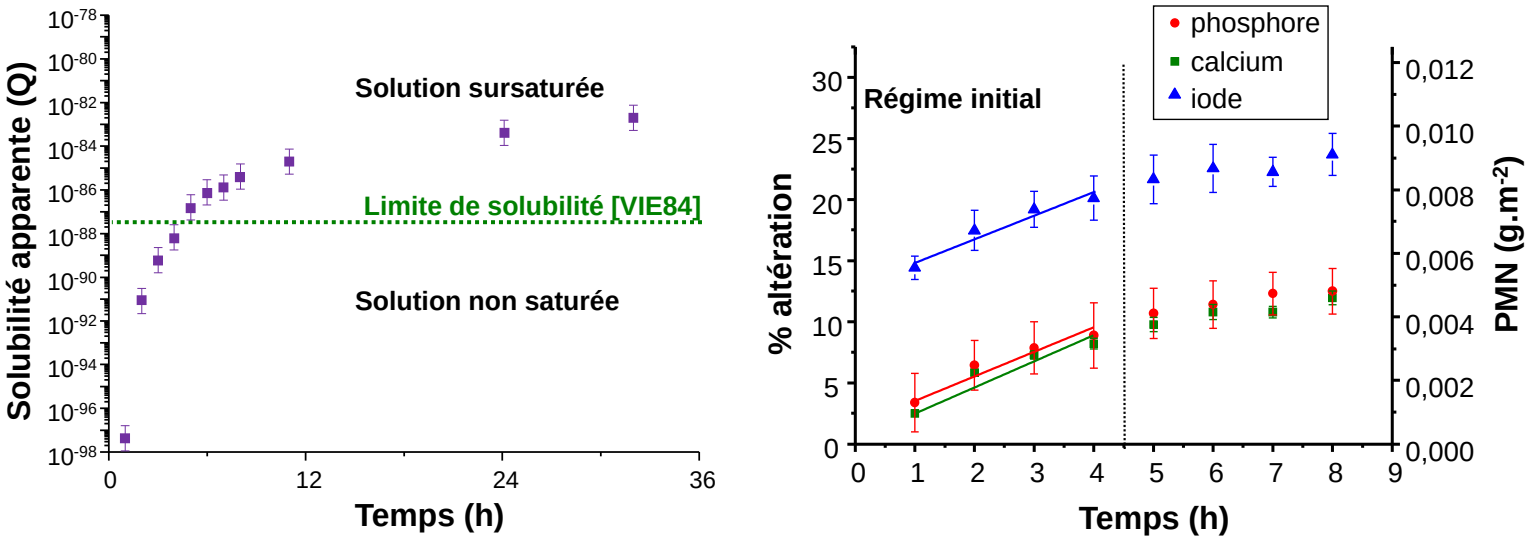
Comme précédemment, il est observé, après altération, une seule phase de structure apatitique (cf. ***Annexe 14***). La ***Figure 84*** représente l'évolution du pourcentage lixivié et de la perte de masse normalisée ainsi que la valeur de pH.



(a) (b)

Figure 84 *: (a) : évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode et (b) : évolution de la valeur de pH au cours des 32 premières heures de lixiviation*

Au bout de cinq heures de lixiviation, la solubilité apparente (Q) est supérieure à la constante de solubilité de l'hydroxyapatite de composition $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (***Figure 85***, ***a***). A partir de ce moment, la vitesse de relâchement de chaque élément diminue (***Figure 85***, ***b***). Par conséquent, pour cette apatite aux iodates, **le régime initial d'altération persiste durant les quatre premières heures**.



(a) (b)

Figure 85 *: (a) : solubilité apparente au cours des 32 premières heures avec en pointillé la limite de solubilité de l'hydroxyapatite à 50°C (Ks = 3,7.10^{-89}) ; (b) : Evolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode au cours des 8 premières heures*

Durant le régime initial d'altération, les rapports Ca/P du liquide et du solide étant comparables (***Tableau 36***), ceci montre **la congruence de la dissolution lors du régime initial d'altération pour ces deux éléments,** qui peuvent donc être utilisés comme **traceurs de l'altération**.

Tableau 36 *: rapports élémentaires dans le solide et dans la solution pour P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo)*[24]

Rapport	Solide avant lixiviation	Solution d'altération après une heure de lixiviation	Solution d'altération entre 1 heure et 4 heures de lixiviation
Ca/P	1,54 +/- 0,01	1,3 +/- 0,3	1,5 +/- 0,3
I/P	0,11 +/- 0,02	0,65 +/- 0,06	0,14 +/- 0,04

En revanche, après le premier prélèvement, le rapport I/P présent dans le liquide est très supérieur à celui du solide (***Tableau 36***). Ceci s'explique par **un relâchement important**

[24] La différence d'incertitude est causée par la différence des techniques d'analyses utilisées (détermination du rapport Ca/P après traitement thermique à 1000 °C pour le solide et à partir des données ICP-OES pour les liquides) et par les concentrations en élément détectés en ICP-OES.

d'iode aux premiers instants de lixiviation (14 +/- 1 %). Ce phénomène peut être expliqué par **la présence d'une phase labile riche en iode**. Celle-ci pourrait correspondre à un « résidu » de couche hydratée (cf. ***chapitre IV, partie II/4***). Il est à noter que cet iode retenu au sein de la couche hydratée compte pour une part importante de la quantité d'iode fixée par le solide. En l'absence de couche hydratée (e.g. suite à sa destruction par séchage à une température trop élevée), on rappelle que la quantité d'iode physisorbable (donc, labile) est négligeable (cf. ***chapitre III, partie I/2/c*** et ***Annexe 6***). La restructuration irréversible de la couche hydratée après élimination totale de l'eau permet donc de s'affranchir du caractère labile de l'iode qu'elle contient. Bien que le mécanisme de restructuration n'ait pas été étudié en détail, on peut émettre l'hypothèse, compte tenu des résultats précédents, que le « produit » de cette restructuration possède des propriétés thermiques et de résistance à la lixiviation proches de celles de l'apatite.

En soustrayant cette valeur de 14 +/- 1% au taux de relâchement d'iode entre la 2ème et la 4ème heure de lixiviation, le rapport I/P en solution est équivalent à celui du solide (***Tableau 36***). Le relâchement de l'iode incorporé dans la structure apatitique, du calcium et du phosphore est alors congruent. Ce résultat confirme qu'une grande partie de l'iode relâché en solution au cours de la première heure est bien de l'iode labile. Eus égards à la présence d'une phase labile contenant de l'iode, **l'iode sera considéré comme traceur de l'altération à partir de la 2ème heure de lixiviation**.

A cette échéance, les valeurs de **vitesse d'altération initiale** sont **semblables quel que soit l'élément traceur**. La vitesse d'altération globale est de **1,9 +/- 0,2 $\%_{altération}.h^{-1}$, soit $2{,}0.10^{-2}$ +/-3.10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$** (***Tableau 37***).

***Tableau 37** : vitesse d'altération initiale de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) à une température de 50 °C (eau pure)*

Elément	Vitesse d'altération (+/- 0,2 $\%_{altération}.h^{-1}$)	Vitesse d'altération (+/- 3.10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$)	Coefficient de corrélation (Pearson r)
Ca	1,9	$2{,}1.10^{-2}$	0,979
P	1,8	$1{,}9.10^{-2}$	0,991
I*	2,0	$2{,}2.10^{-2}$	0,980

* Considéré comme traceur d'altération à partir de la deuxième heure de lixiviation

c. Effet de l'écart à la stœchiométrie sur l'altération de l'apatite aux iodates à une température de 50 °C

Pour une échéance donnée, la **seule différence entre les deux matériaux** est la **présence d'iode labile** dans le cas de l'apatite aux iodates sous-stœchiométrique (comparaison entre la ***Figure 82, a*** et ***Figure 84, a***). Ceci peut s'expliquer par la différence de taux d'hydratation[25] après frittage SPS (cf. c***hapitre IV, partie II/4*** et ***Annexe 13***). La proportion résiduelle en couche hydratée est trop faible dans le cas de P(HA-CaI-5g-lyo) pour qu'elle puisse générer une quantité importante d'iode labile.

Pour conclure, **l'écart à la stœchiométrie a un impact quasi nul sur la vitesse d'altération initiale** de l'apatite aux iodates. Quelle que soit cette stœchiométrie, la vitesse initiale d'altération est de $2{,}0.10^{-2}$ g.m^{-2}.j^{-1} (***Tableau 35*** et ***Tableau 37***).

2. Influence de la température

Afin de préciser le mécanisme de l'altération des apatites aux iodates, l'influence de la température sur le régime initial a été caractérisée.

a. Influence de la température sur la vitesse initiale d'altération d'une apatite aux iodates stœchiométrique

L'interprétation des résultats permettant de calculer la vitesse initiale d'altération est présenté en ***Annexe 15***. **La vitesse initiale d'altération de l'apatite aux iodates stœchiométrique augmente avec la température** (***Tableau 38***). L'écart de vitesse initiale entre 30 °C et 50 °C est de 1,1 $\%_{altération}$.h^{-1}, soit une différence de 0,8 g.m^{-2}.j^{-1}. A partir des vitesses d'altération mesurées en fonction de la température, l'énergie d'activation est de **21 +/- 7 kJ.mol^{-1}.K^{-1}**. Cette valeur est intermédiaire entre celle correspondant à une vitesse contrôlée par une réaction de surface et par la diffusion[26] [GUI03-LAS98]. Pour une apatite aux iodates stœchiométrique, la vitesse d'altération est réduite de moitié pour une diminution de la température de 20 °C. A titre de comparaison, la vitesse initiale d'un verre R7T7 est diminuée d'un facteur 5 pour une diminution de la température de 20 °C. **La température n'a**

[25] Apatite stœchiométrique (HA-CaI-5g-lyo) : taux d'hydratation après frittage < 0,04 +/- 0,04
Apatite sous-stœchiométrique en calcium (HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) : taux d'hydratation après frittage = 0,13 +/- 0,04

[26] La limite entre les deux mécanismes se situe à une valeur d'énergie d'activation Ea = 5 kcal.mol^{-1} ≈ 21 kJ.mol^{-1}.K^{-1} [LAS98]

donc qu'un faible impact sur la vitesse d'altération de l'apatite aux iodates stœchiométrique.

Lors du régime initial d'altération, pour une échéance donnée, la valeur de pH est plus élevée lorsque la température augmente (***Figure A8, a en Annexe 15***). Cette augmentation plus rapide de la valeur de pH est expliquée par le fait que la quantité d'ions PO_4^{3-} (***Figure A8, c en Annexe 15***) et OH^- relâchés en solution est plus élevée.

Tableau 38 *: vitesse d'altération initiale de P(HA-CaI-5g-lyo) en fonction de la température*

Température (°C)	Elément traceur	Vitesse d'altération (+/- 0,2 $\%_{altération}.h^{-1}$)	Vitesse d'altération (+/- 2.10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$)	Coefficient de corrélation (Pearson r)
50	Ca	2,7	$2,0.10^{-2}$	0,994
	P	2,7	$2,0.10^{-2}$	0,994
	I	2,6	$1,9.10^{-2}$	0,998
40	Ca	1,8	$1,5.10^{-2}$	0,996
	P	1,9	$1,5.10^{-2}$	0,998
	I	2,0	$1,6.10^{-2}$	0,994
30	Ca	1,1	$1,0.10^{-2}$	0,995
	P	1,2	$0,9.10^{-2}$	0,999
	I	1,3	$0,9.10^{-2}$	0,996

b. <u>Influence de la température sur la vitesse initiale d'altération d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium</u>

La démonstration de la possibilité de calculer une vitesse initiale d'altération est présentée en ***Annexe 16***. **La vitesse initiale d'altération de l'apatite aux iodates sous-stœchiométrique est quasiment insensible à l'effet de la température** pour le domaine étudié ici (***Tableau 39***). L'énergie d'activation pour cette apatite aux iodates est de **7 +/- 3 $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$** sur la base du relâchement en phosphore. Cette valeur indique que le principal mécanisme à l'origine de l'altération est de **type diffusif** [GUI03-LAS98]. La dépendance à la température est plus faible que dans le cas de l'apatite aux iodates stœchiométrique.

***Tableau 39** : vitesse d'altération initiale de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) en fonction de la température*

Température (°C)	Elément traceur	Vitesse d'altération (+/- 0,2 $\%_{altération}.h^{-1}$)	Vitesse d'altération (+/- 3.10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$)	Coefficient de corrélation (Pearson r)
50	Ca	1,9	$2,1.10^{-2}$	0,979
	P	1,8	$1,9.10^{-2}$	0,991
	I*	2,0	$2,2.10^{-2}$	0,980
40	Ca	1,7	$1,7.10^{-2}$	0,996
	P	1,8	$1,7.10^{-2}$	0,995
	I*	1,8	$1,7.10^{-2}$	0,995
30	Ca	1,7	$1,7.10^{-2}$	0,971
	P	1,6	$1,6.10^{-2}$	0,985
	I*	1,6	$1,6.10^{-2}$	0,983

* Considéré comme traceur d'altération à partir de la deuxième heure de lixiviation

3. Bilan sur la résistance à l'altération des apatites aux iodates à faible progrès d'altération (eau pure)

Lors des premiers instants de lixiviation dans une solution d'eau ultrapure, l'apatite aux iodates se dissout à une vitesse initiale sensiblement constante quelle que soit la stœchiométrie du matériau (apatite stœchiométrique ou sous-stœchiométrique en calcium). Dans ce dernier cas, cependant, 12% de l'iode sont retrouvés au sein d'une phase labile qui est immédiatement solubilisée (avant le premier prélèvement). Cet iode labile est probablement de l'iode initialement présent dans la couche hydratée avant le traitement thermique de frittage. Outre cette observation, propre aux apatites sous-stœchiométriques, la dissolution de l'apatite aux iodates est congruente lors du régime initial d'altération. La température n'a qu'un faible impact sur son altération, signe que le mécanisme d'altération principal est d'origine diffusive. Cependant, dans le cas de l'apatite stœchiométrique, des réactions de surface peuvent peut-être aussi participer à l'altération du matériau, au vu de la variation de la vitesse avec la température. La vitesse initiale d'altération à 50 °C en eau pure est de **2,7 +/- 0,2 $\%_{altération}.h^{-1}$,** ce qui équivaut à une altération de **$2,0.10^{-2}$ +/- 2.10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$** pour **l'apatite stœchiométrique** et **1,9 +/- 0,2 $\%_{altération}.h^{-1}$,** soit **$2,0.10^{-2}$ +/-3.10^{-3} $g.m^{-2}.j^{-1}$ pour l'apatite sous-stœchiométrique.**

III. CARACTERISATION DU COMPORTEMENT DU MATERIAU A FORT PROGRES D'ALTERATION

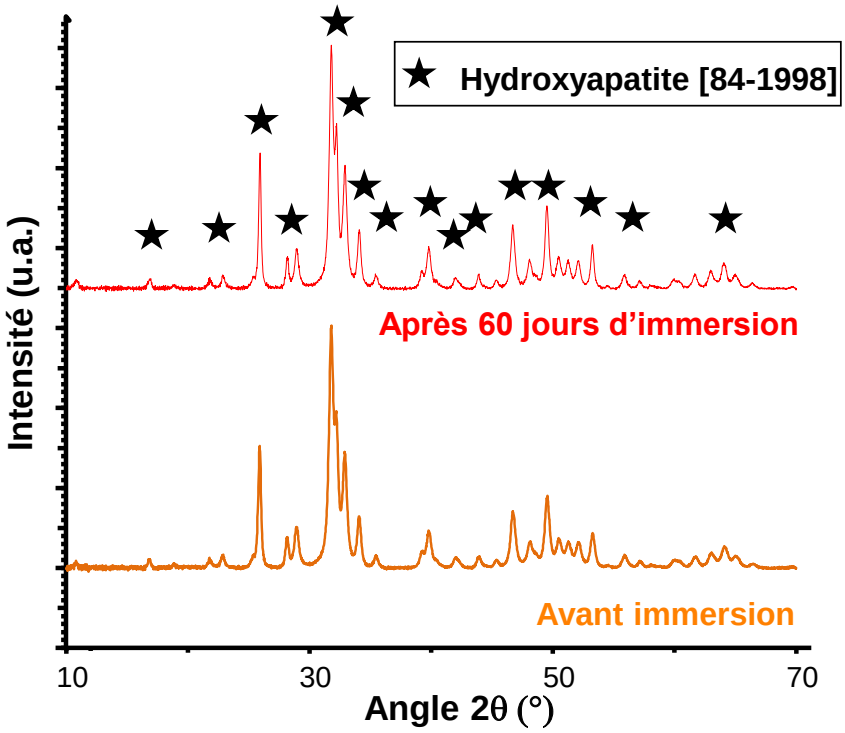
A la fin du régime initial, la vitesse d'altération diminue, due vraisemblablement à l'atteinte de la saturation de la solution vis-à-vis de la précipitation d'hydroxyapatite. Les phénomènes se produisant après le régime initial seront donc étudiés.

1. Tests en eau pure

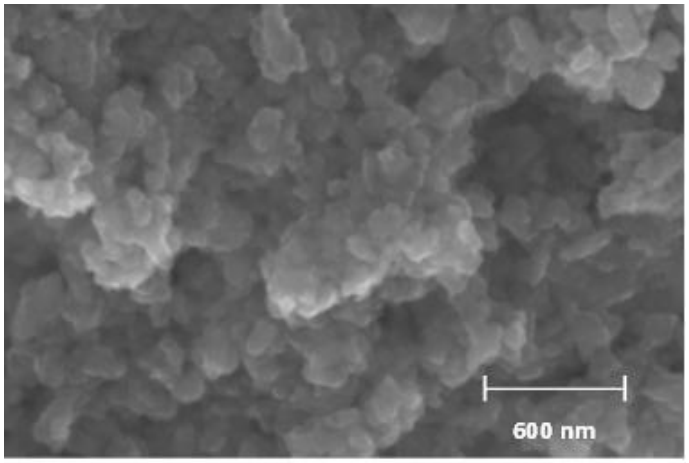
Dans un premier temps, les tests ont été effectués à une température de 50 °C dans de l'eau pure. L'objectif de ces tests est de déterminer si la précipitation de phases secondaires (telles que l'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) est susceptible ou non de générer un régime d'altération résiduel, impliquant une « passivation » du matériau et/ou un effet d'affinité (diminution de la vitesse de dissolution d'un matériau lorsque la solution est proche d'un état saturé (Q ~ Ks)). Une attention particulière sera portée à la nature des phases secondaires précipitées et à l'évolution de la vitesse de relâchement de l'iode.

a. Lixiviation de l'apatite aux iodates stœchiométrique P(HA-CaI-5g-lyo)

Après une altération de soixante jours, la poudre est toujours constituée d'une seule phase de structure apatitique (***Figure 86, a***). Ainsi, **aucune autre phase secondaire cristalline détectable par DRX n'a précipité**. A l'issue du test, **les grains analysés sont formés de cristaux** (***Figure 86, b***) contenant du calcium, du phosphore et de l'iode, **compatible avec ceux observées pour** la poudre avant altération. Sur la base de ces caractérisations, **aucune phase secondaire pouvant piéger l'iode n'est donc détectée**.



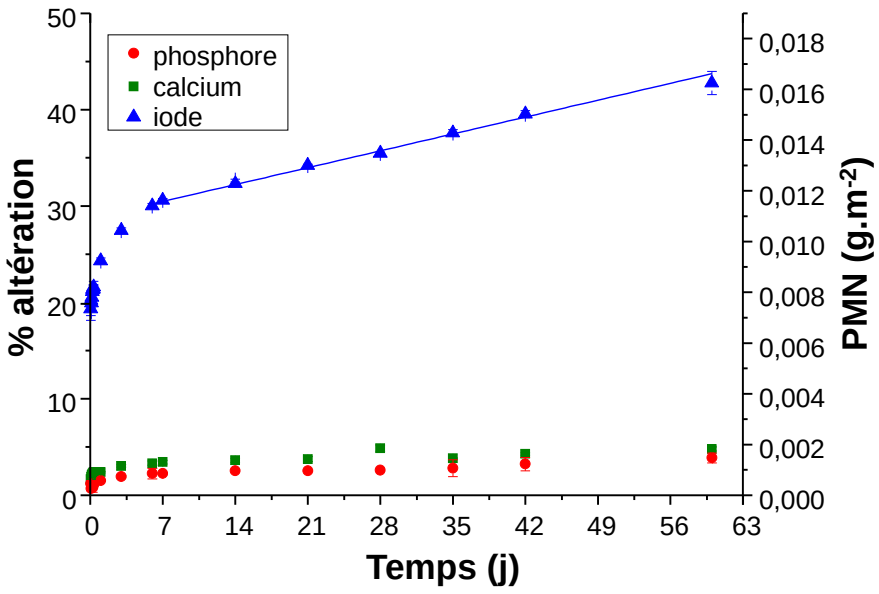
(a)



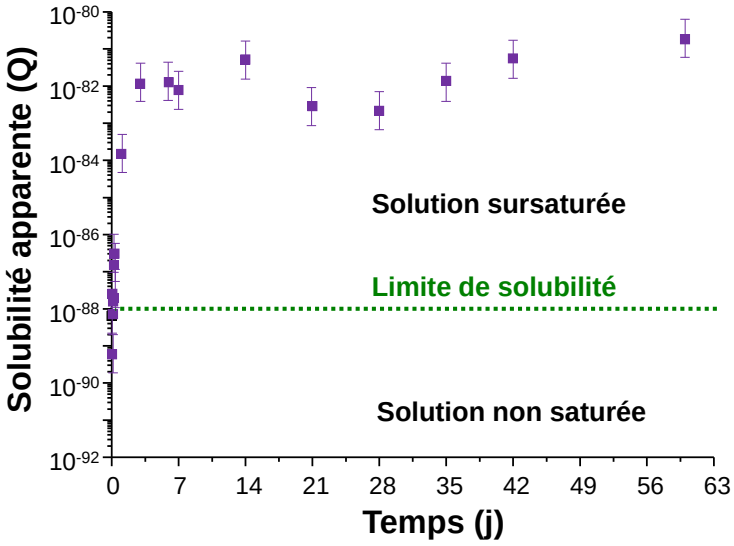
(b)

***Figure 86** : diffractogramme (a) et photo MEB (b) de la poudre P(HA-CaI-5g-lyo) après 60 jours de lixiviation*

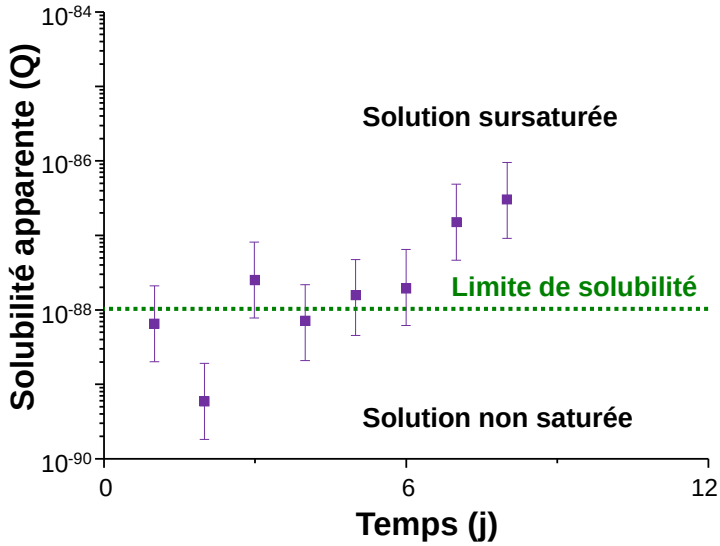
Dans un premier temps, il est important de déterminer le ou les éléments qui peuvent être utilisés comme traceurs de l'altération. Dès le premier prélèvement, les concentrations en calcium et phosphore sont constantes (***Figure 87, a***). La solubilité apparente est supérieure et/ou égale à la limite de solubilité d'une hydroxyapatite de composition $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (***Figure 87, b et c***), et ce dès le premier prélèvement (***Figure 87, c***). **La solution est donc saturée en ions Ca^{2+} et $H_2PO_4^-$/ HPO_4^{2-} vis-à-vis d'une phase secondaire phosphocalcique rapidement après le début du test.** Par conséquent, les éléments calcium et phosphore ne peuvent pas être utilisés comme traceurs de l'altération. **L'iode est donc le seul traceur d'altération qui peut être envisagé** (***Figure 87**, **a***).



(a)



(b)



(c)

***Figure 87** : évolutions au cours des 60 jours de lixiviation du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode (a) et de la solubilité apparente vis-à-vis de l'hydroxyapatite (b) (avec un zoom sur les 8 premières heures (c))*

Afin de démontrer l'existence d'un régime d'altération résiduel, la quantité d'iode relâché en solution a été comparée à celle qui serait observée si l'iode était relâché à une vitesse égale à celle du régime d'altération initial. La vitesse initiale d'altération correspondait à la vitesse maximale d'altération. Elle a été déterminée à faible valeur de S/V (8 cm^{-1}). Or, les tests à « fort » progrès d'altération sont réalisés à plus fort S/V (80 cm^{-1}). Par conséquent, si l'altération du matériau se déroulait avec la cinétique du régime initial, un rapport 10 devrait

exister entre la quantité d'iode relâché lors des premiers prélèvements et la quantité d'iode relâché lors des tests à S/V = 8 cm^{-1}. La droite tracée sur la ***Figure 88*** représente la projection de la quantité d'iode relâchée en solution lors du régime initial pour un S/V de 80 cm^{-1}, soit 27 +/- 2 $\%_{altération}$ après une heure de lixiviation. Au bout d'une heure d'altération, la quantité d'iode réellement relâchée en solution (20 +/- 2 $\%_{altération}$) est inférieure à cette valeur. Par conséquent, **on peut conclure à l'établissement effectif d'un régime résiduel qui débute par une diminution de la vitesse d'altération**.

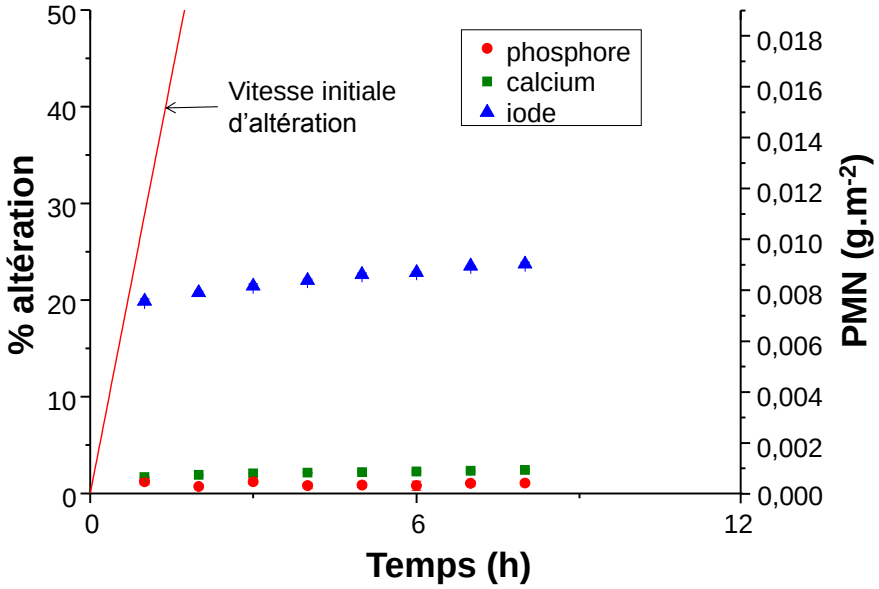


Figure 88 *: évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode au cours des 8 premières heures de lixiviation avec la projection de la quantité d'iode relâchée en solution lors du régime initial pour un rapport S/V de 80* cm^{-1}

Pour finir, il est important de déterminer à quel moment le régime d'altération résiduel est atteint. A brève échéance (lors des trois premiers jours), la solubilité apparente vis-à-vis de l'hydroxyapatite (***Figure 87, b et c***) augmente légèrement. Cette augmentation est essentiellement causée par l'augmentation de la valeur de pH. Puis, **à partir du 3ème jour de lixiviation, la solubilité apparente vis-à-vis de l'hydroxyapatite devient constante. A ce stade, les phénomènes responsables de l'altération pourraient être assimilables à une transformation pseudomorphique de l'apatite aux iodates en hydroxyapatite au cours de laquelle seul l'iodate est relâché en solution selon un mécanisme de type diffusif.**

La valeur de pH augmente pendant les six premiers jours de lixiviation pour atteindre une valeur proche de 7,6 +/- 0,1 (***Figure 89***). Cette augmentation est provoquée par la protonation

des ions PO_4^{3-} relâchés en solution pour donner les ions HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$ et la solubilisation des OH^- apatitiques. Puis, entre le 6ème et le 14ème jour de lixiviation, la valeur de pH diminue pour se stabiliser à une valeur de 7,2. **La diminution de la valeur de pH pourrait être causée par des échanges ioniques entre les ions OH^- présents dans la solution et les ions IO_3^- présents dans le solide**, comme démontré pour l'altération des iodoapatites vanadoplombeuses en régime résiduel (échange $I^- \leftrightarrow OH^-$). **La stabilisation de la valeur de pH à une valeur de 7,0 +/- 0,1 est vraisemblablement causée par l'effet tampon du couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$** [27].

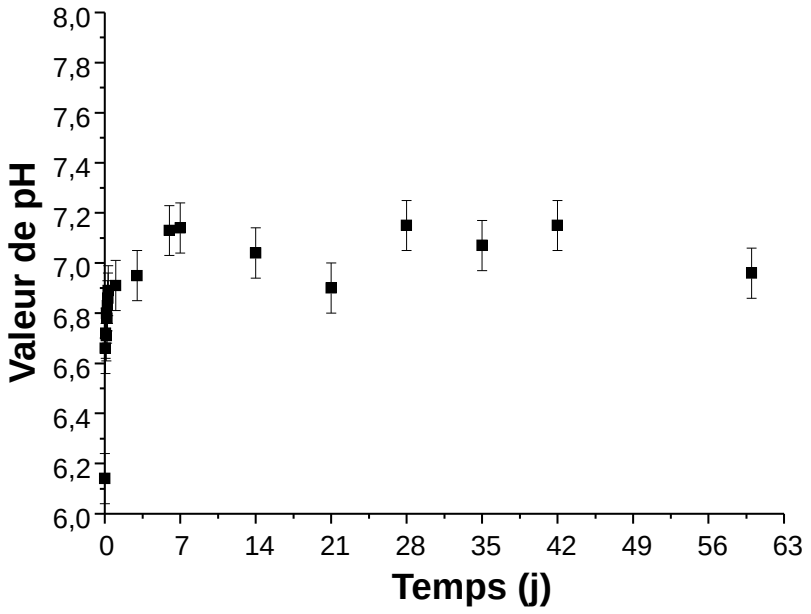


***Figure 89** : évolution de la valeur de pH au cours des 60 jours de lixiviation*

Au cours des six premiers jours, la vitesse de relâchement de l'iode diminue avant de devenir constante (***droite bleue sur Figure 87, a***). L'ensemble de ces résultats prouve que **l'état atteint à partir du 6ème jour de lixiviation est assimilable à un régime d'altération résiduel.** Par conséquent, tous les phénomènes se produisant avant le sixième jour correspondent au régime d'altération transitoire, aussi appelé régime de chute de vitesse. Les phénomènes s'y produisant n'ont pas été étudiés plus en détail dans ce travail. La vitesse résiduelle est quant à elle de **0,21 +/- 0,02 $\%_{altération}.j^{-1}$ ou 7.10^{-5} +/- 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$** (***Tableau 40***).

[27] pKa ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$) à 50 °C = 7,18

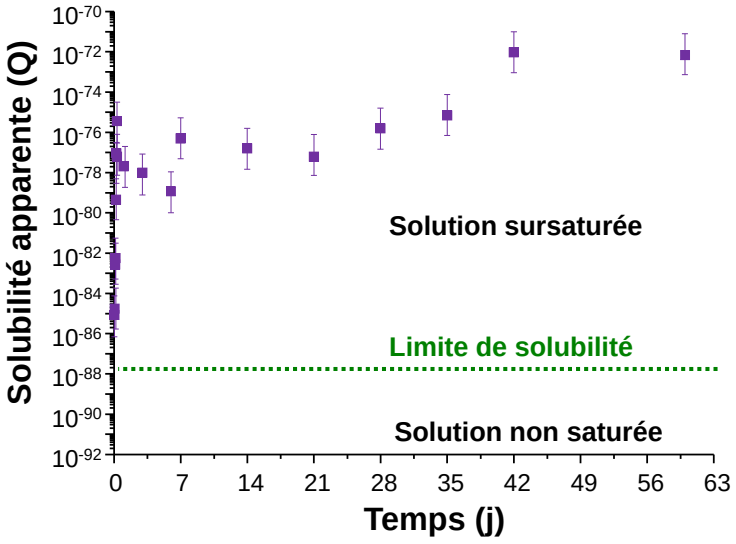
***Tableau 40** : vitesse d'altération résiduelle de P(HA-CaI-5g-lyo) en eau pure (50 °C)*

Elément	Vitesse d'altération (+/- 0,02 $\%_{altération}.j^{-1}$)	Vitesse d'altération (+/- 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$)	Coefficient de corrélation (Pearson r)
Iode	0,21	7.10^{-5}	0,986

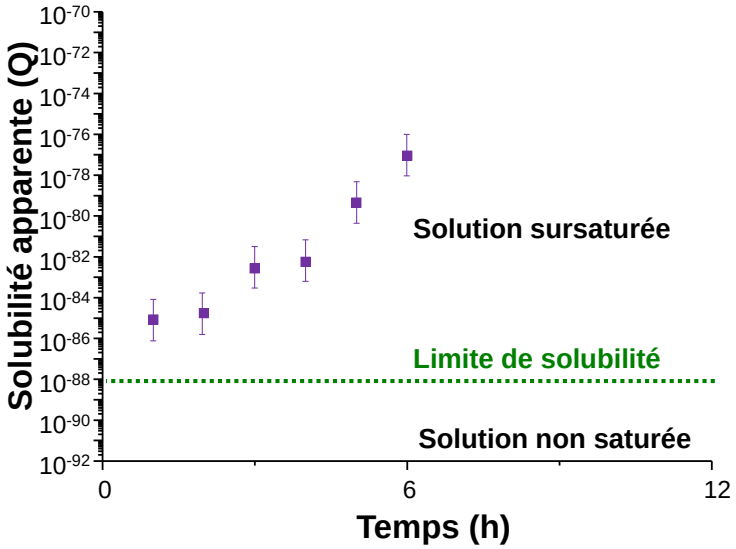
b. Lixiviation de l'apatite aux iodates sous-stœchiométrique P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo)

Comme pour l'apatite stœchiométrique, après altération, le solide est constitué d'une seule phase de structure apatitique (cf. ***Annexe 17***).

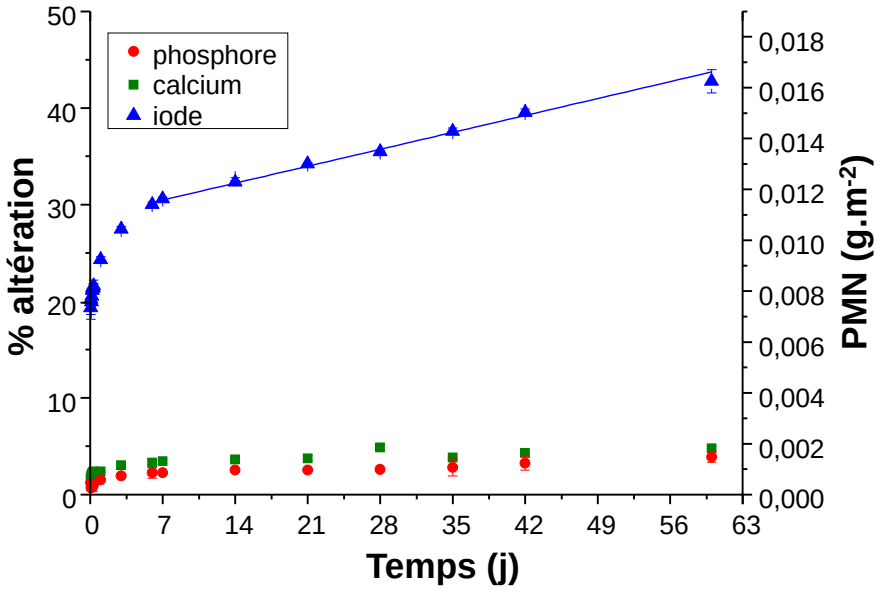
Dès le premier prélèvement, la solubilité apparente (Q) est supérieure à la limite de solubilité d'une hydroxyapatite de composition $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (***Figure 90, a et b***), expliquant pourquoi la concentration en calcium et phosphore est alors constante tout au long du test (***Figure 90, c***). Par conséquent, **l'iode est le seul traceur d'altération qui peut être envisagé pour ce matériau**.



(a)



(b)



(c)

Figure 90 *: évolutions au cours des 60 jours de lixiviation de la solubilité apparente vis-à-vis de l'hydroxyapatite (a) (avec zoom sur les huit premières heures (b)) ; du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode (c)*

Afin de démontrer l'existence d'un régime d'altération résiduel, la quantité d'iode relâché en solution a été comparée à celle qui serait observée si celui-ci était relâché à une vitesse égale à celle du régime d'altération initial (***droite sur la Figure 91***). Pour rappel, l'iode est considéré comme un traceur de l'altération de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) à faible progrès d'altération uniquement à partir de la deuxième heure de lixiviation à cause de la présence d'iode labile (*cf.*

chapitre V, partie II/1/b). La projection de la quantité d'iode relâchée en solution pour un rapport S/V de 80 cm^{-1}, en considérant la vitesse initiale d'altération, correspond à une droite d'équation $\%_{alt\ I} = 20.t + 14$. (avec t : temps). Cette relation prend en compte le rapport entre les différents S/V dans les deux tests (rapport égal à 10 pour une vitesse initiale de 2,0 $\%_{altération}.h^{-1}$) et la fraction d'iode labile (14 $\%_{mass.}$). Au bout d'une heure d'altération, la quantité d'iode relâché en solution est inférieure à celle prédite par la vitesse initiale (***Figure 91***). Par conséquent, **dès le premier prélèvement, un régime résiduel est en train de s'établir, qui se manifeste par une diminution de la vitesse d'altération.**

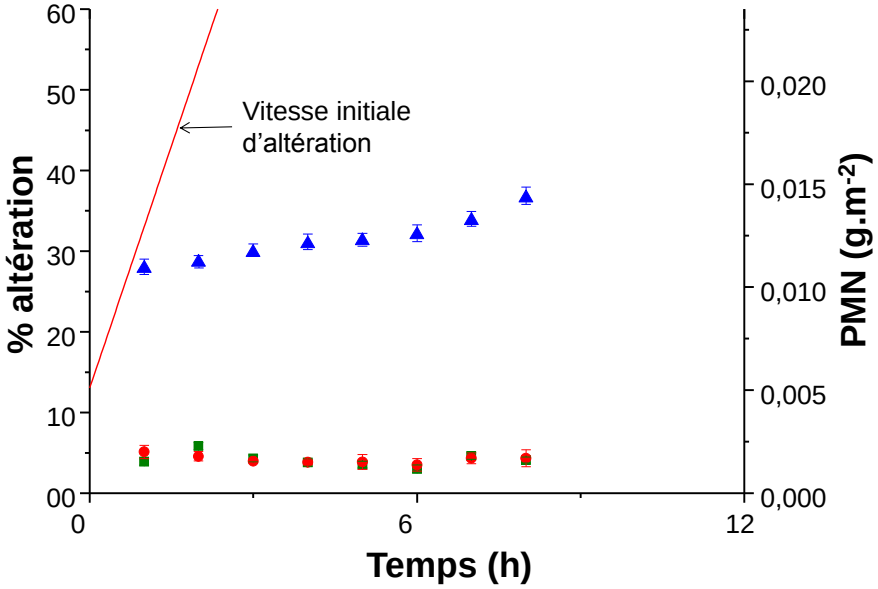


Figure 91 *: évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée en calcium, phosphore et iode au cours des 8 premières heures de lixiviation avec la projection de la quantité d'iode relâchée en solution lors du régime initial pour un S/V de 80* cm^{-1}

Pour finir, il est important de déterminer à quel moment le régime d'altération résiduel est atteint.

A brève échéance (lors du premier jour de lixiviation), la solubilité apparente vis-à-vis de l'hydroxyapatite (***Figure 90, a et b***) augmente légèrement. Les raisons de ces augmentations sont identiques à celles décrites pour l'apatite stœchiométrique. Puis, **après 24 heures de lixiviation**, la valeur de la solubilité apparente vis-à-vis de l'hydroxyapatite se stabilise. Comme pour l'apatite stœchiométrique, les phénomènes responsables de l'altération pourraient être **assimilables à une transformation pseudomorphique de l'apatite aux iodates en**

hydroxyapatite au cours de laquelle seul l'iode est relâché en solution selon un mécanisme diffusif.

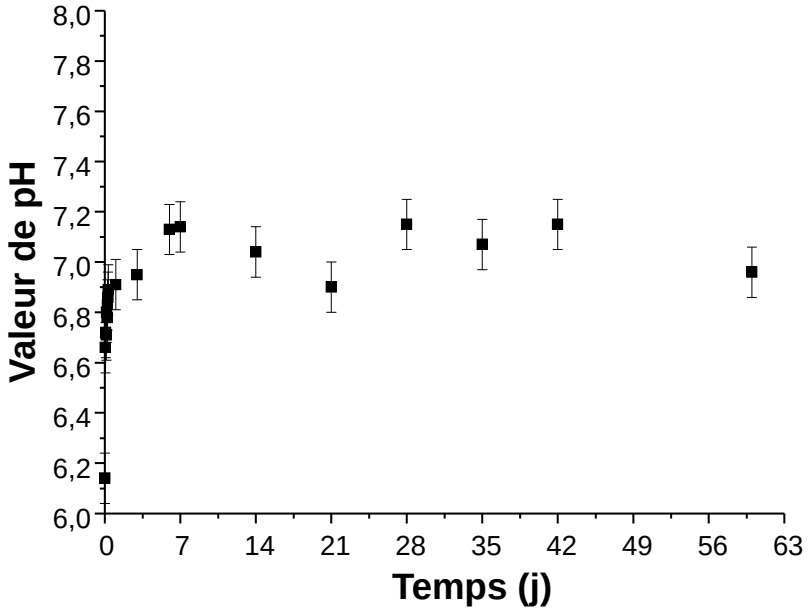


***Figure 92** : évolution de la valeur de pH au cours des soixante jours de lixiviation*

La valeur de pH augmente pendant les six premiers jours jusqu'à atteindre une valeur de **7,1** (effet tampon du couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$) (***Figure 92***). Cette valeur de pH plus faible par rapport à celle mesurée pour l'apatite stœchiométrique peut être expliquée par le fait qu'une partie des ions phosphates relâchés en solution se trouve sous forme HPO_4^{2-}. Par conséquent, le phénomène de protonation est plus faible. De même, la proportion en OH^- apatitiques étant elle-même plus faible, il en résulte faible augmentation de la valeur de pH. Dans tous les cas, celle-ci ne dépasse pas le pKa du couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ [28]. Par conséquent, la chute de la valeur de pH provoquée par un échange ionique entre les ions IO_3^- présents dans le solide et les ions OH^- présents dans le liquide peut être masquée par un effet de tampon.

Au cours des 6 premiers jours de lixiviation, la vitesse de relâchement en iode diminue continuellement avant de se stabiliser (droite bleue sur la ***Figure 90, c***). **Le régime d'altération résiduel est donc atteint après 6 jours de lixiviation.**

[28] pKa ($H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$) à 50 °C = 7,18

La vitesse résiduelle est de **0,22 +/- 0,02 $\%_{altération}.j^{-1}$ ou $1,0.10^{-4}$ +/- 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$** (***Tableau 41***). Les phénomènes se produisant avant sont attribués à un régime de chute des vitesses d'altération, non détaillé ici.

Tableau 41 *: vitesse d'altération résiduelle de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) en eau pure (50 °C)*

Elément	Vitesse d'altération (+/- 0,02 $\%_{altération}.j^{-1}$)	Vitesse d'altération (+/- 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$)	Coefficient de corrélation (Pearson r)
Iode	0,22	$1,0.10^{-4}$	0,969

c. Effet de l'écart à la stœchiométrie sur l'altération de l'apatite aux iodates en régime d'altération résiduel en eau pure à 50 °C

La valeur de pH dans le cas des apatites aux iodates stœchiométriques est supérieure entre le 1er jour et le 7ème jour à celle rencontrée pour l'apatite sous-stœchiométrique (comparaison entre ***Figure 89*** et ***Figure 92***). **Cet écart de la valeur de pH s'explique par la présence d'ions HPO_4^{2-} et par une faible teneur en ions OH^- apatitiques dans la structure de l'apatite sous-stœchiométrique**.

La quantité d'iode relâché avant le premier prélèvement est supérieure dans le cas de l'apatite aux iodates sous-stœchiométrique en calcium, de l'ordre de 10% en termes de pourcentage d'altération. Cette différence s'explique par la présence d'iodates labiles pour ce matériau. **Malgré tout, les vitesses résiduelles sont sensiblement les mêmes pour les deux apatites** (***Tableau 42***).

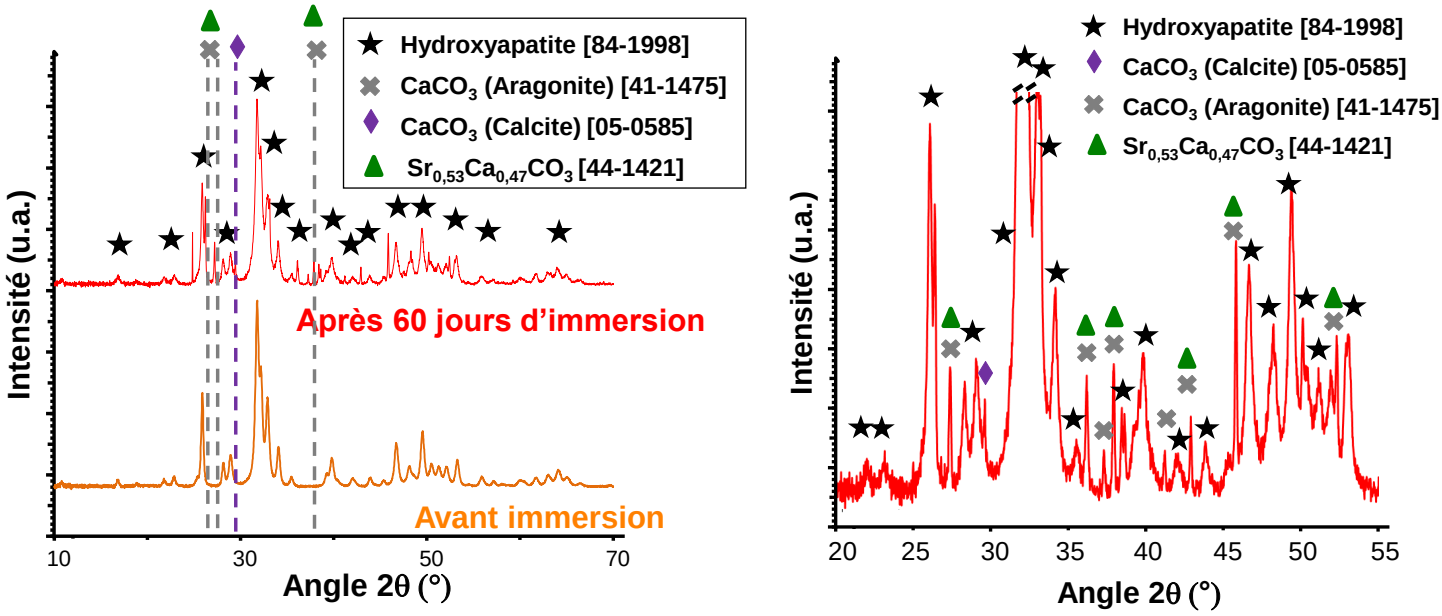
Tableau 42 *: Vitesse d'altération résiduelle en eau pure en fonction de l'écart à la stœchiométrie (50 °C)*

Elément	Apatite stœchiométrique		Apatite sous-stœchiométrique	
	+/- 0,01 $\%_{altération}.j^{-1}$	+/- 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$	+/- 0,02 $\%_{altération}.j^{-1}$	+/- 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$
Iode	0,21	7.10^{-5}	0,22	$1,0.10^{-4}$

2. Influence de la composition chimique de la solution lixiviante sur la résistance à l'altération à forts degrés d'altération

a. Lixiviation de l'apatite aux iodates stœchiométrique P(HA-CaI-5g-lyo) en eau du COx

Après 60 jours d'altération en eau du COx, la poudre P(HA-CaI-5g-lyo) a été analysée par DRX (***Figure 93***) et par MEB (***Figure 94*** *et* ***95***).

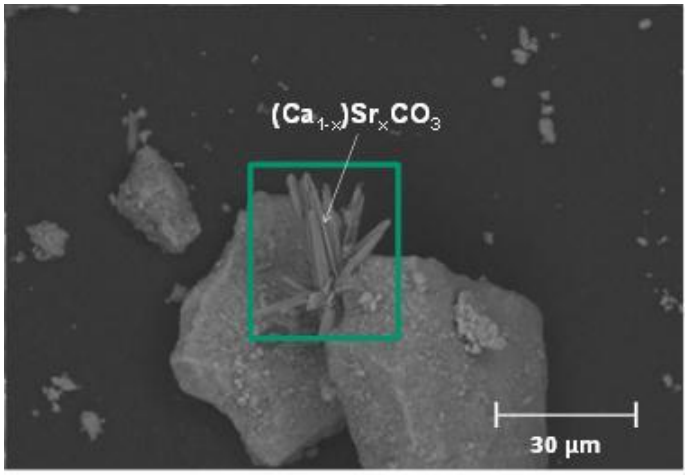


(a) (b)

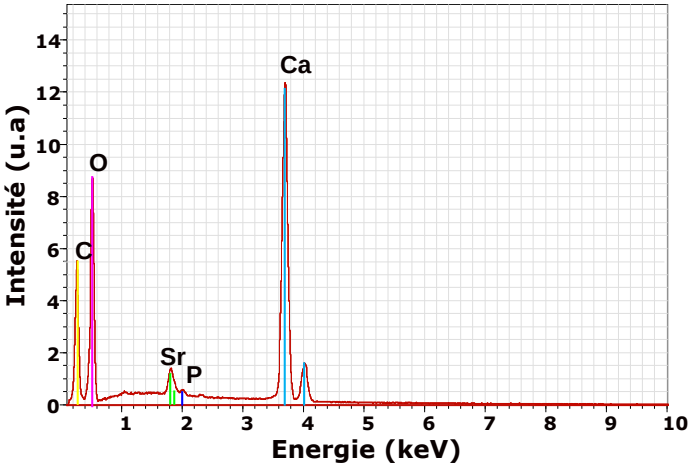
Figure 93 *: diffractogramme de la poudre P(HA-CaI- 5g-lyo) après altération (a) et zoom sur la plage angulaire 20° < 2 θ < 55° (b)*

La caractérisation par DRX montre que la poudre est constituée **majoritairement d'une phase de structure apatitique** (***Figure 93, a***), **mais aussi de calcite [Fiche JCPDS : 05-0585] et de l'aragonite et/ou de $Sr_{0,53}Ca_{0,47}CO_3$** (***Figure 93, b***)).

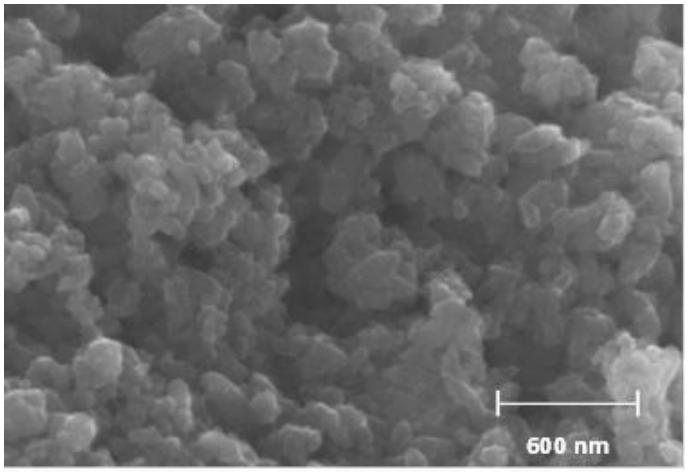
Après altération, la présence de cristaux riches en calcium et en strontium est observée au MEB (***Figure 94, a encadré vert***) par des pointés EDX (***Figure 94, b***) et des cartographies X (***Figure 94, e zone de couleur rouge et f zone de couleur verte***). Certaines de ces phases secondaires se présentent sous formes d'aiguilles de taille supérieure au micromètre qui se situent sur les grains d'apatite (***Figure 94, a***). La présence de ces aiguilles montre l'existence d'une solution solide de type $Ca_{1-x}Sr_xCO_3$ dont la structure cristalline est indentique à celle de l'aragonite.



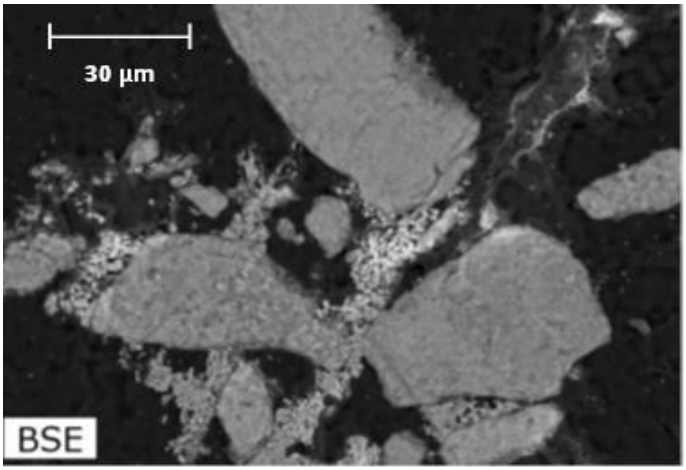
(a)



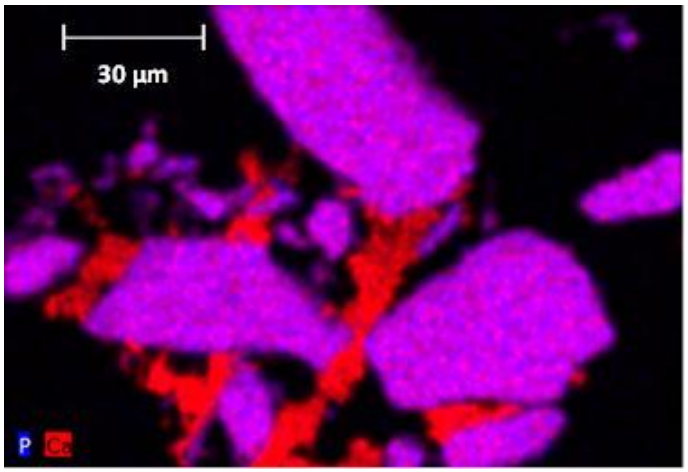
(b)



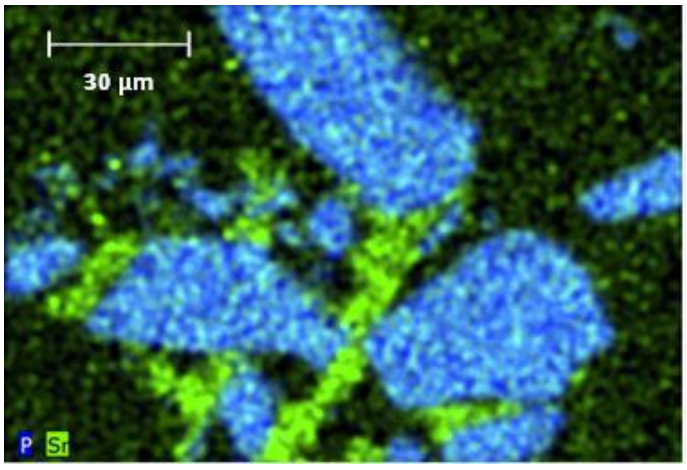
(c)



(d)



(e)

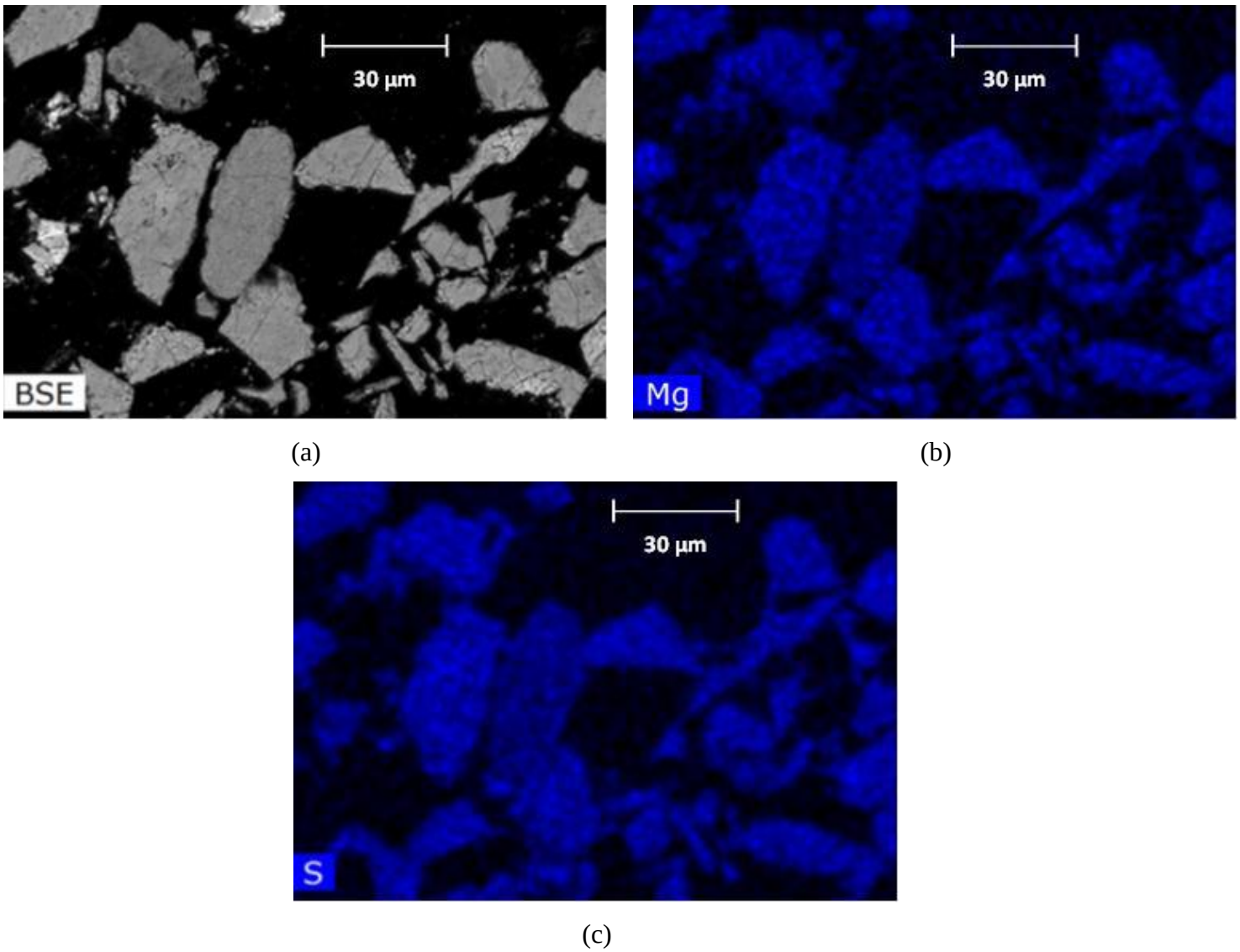


(f)

Figure 94 *: photos MEB après altération (a c et d), pointé EDX (b) sur la zone encadrée de la figure 100, a et cartographie EDX avec recombinaison de cartographies élémentaires du phosphore avec le calcium (e) et du phosphore avec le strontium (f)*

Les grains d'apatite altérés sont constitués d'aiguilles de plus faibles dimensions, dont la taille (quelques centaines de nanomètres de long pour environ 10 nanomètres de diamètre) est classique pour des hydroxyapatites (***Figure 94, c***).

Les cartographies X montrent également **que les éléments** magnésium (***Figure 95, b*)**,** et soufre (absents dans les grains d'apatite avant altération) **(*Figure 95, c*)** ont bien **pénétré à l'intérieur des grains par l'intermédiaire de la porosité ouverte. Ceci démontre que l'ensemble de la surface a été en contact avec l'eau** et **qu'aucune phase secondaire pouvant piéger l'iode n'a été détectée**.



(a) (b)

(c)

***Figure 95** : photo MEB de P(HA-CaI- 5g-lyo) après lixiviation (a) et cartographie X du soufre (b) et du magnésium (c)*

Pour l'analyse des lixiviats, le calcium et le phosphore n'ont pas été dosés. En effet, pour une concentration initiale en calcium de 397 ppm (concentration en calcium dans l'eau du COx) et une valeur de pH de 6,66 (pH de l'eau du COx), la concentration nécessaire en phosphates pour précipiter de l'hydroxyapatite (pKs = 88,5 à 50 °C) serait de l'ordre de 1.10^{-9} mol.L^{-1}, soit 4.10^{-5} ppm. Cette quantité de phosphates est donc extrêmement faible, inférieure à la limite de détection en ICP. Ce dernier résultat est aussi très important pour estimer la quantité de calcium potentiellement relâché dans la solution (en considérant le cas le plus pénalisant correspondant à une altération en régime initial pendant toute la durée du test). Il a été démontré qu'en conditions d'altération maximale, la dissolution de l'apatite aux iodates était congruente. Par conséquent, la quantité de calcium relâché dans la solution serait de 2.10^{-9} mol.L^{-1}, donc 8.10^{-5} ppm à la fin du régime initial d'altération. Cette concentration supplémentaire en ion calcium est, elle aussi, impossible à détecter par le dosage ICP.

Les calculs de solubilité apparente vis-à-vis de $Ca(IO_3)_2$, $Sr(IO_3)_2$ et $NaIO_3$ ont été effectués à partir des concentrations initiales en ions Ca^{2+}, Sr^{2+} et Na^+ dans l'eau du COx. **Aucune de ces phases secondaires n'est susceptible de précipiter** car leur constante de solubilité apparente est toujours inférieure à la valeur correspondant à la saturation du milieu (***Figure 96***). Par conséquent, **l'iode sera considéré par la suite comme traceur de l'altération.**

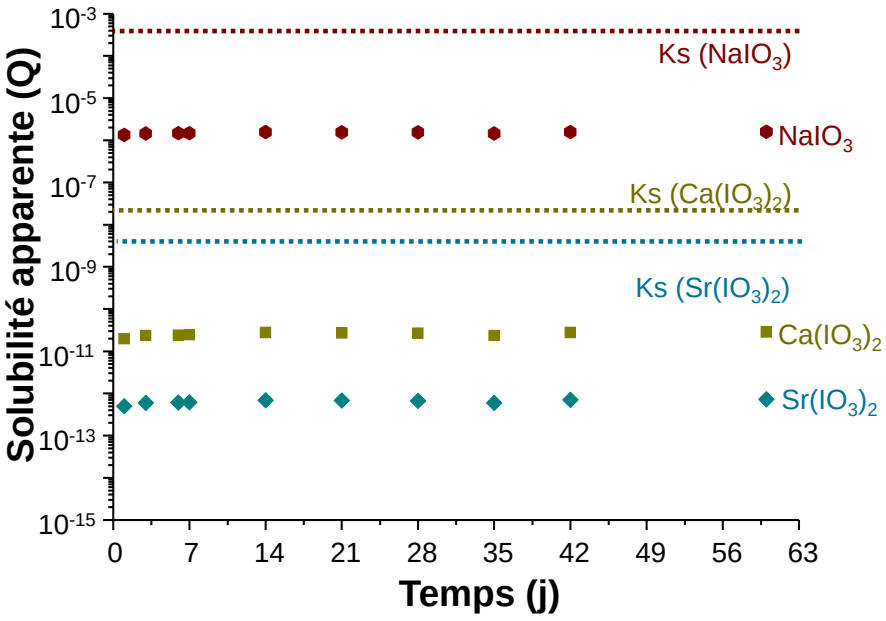
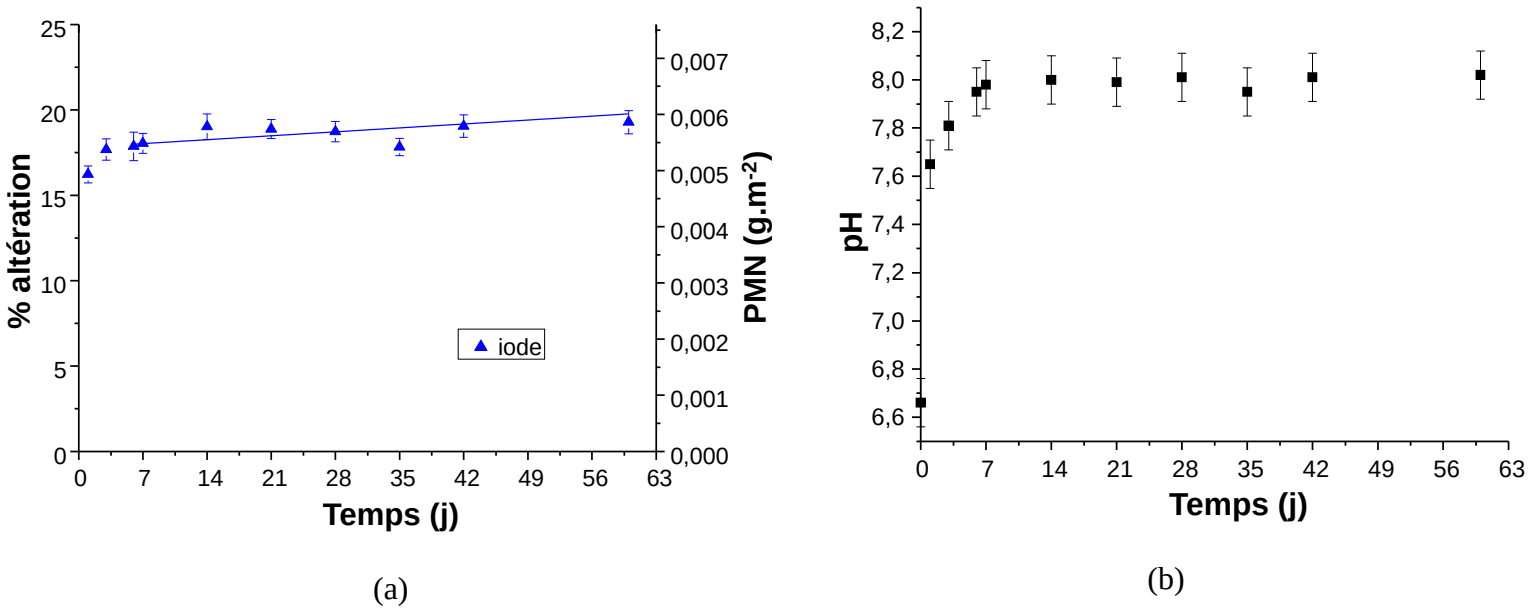


***Figure 96** : évolutions de la solubilité apparente vis-à-vis de $Ca(IO_3)_2$, $Sr(IO_3)_2$ et $NaIO_3$ au cours des 60 jours de lixiviation*

Si la vitesse de relâchement d'iode était équivalente à celle du régime d'altération initial en eau pure, la totalité de l'iode devrait être relâchée en solution au bout de 24 h. Or, seulement 15 % de l'iode présent initialement dans le solide ont été solubilisés après 24 h de lixiviation (***Figure 97, a***). Par conséquent, **une chute de la vitesse d'altération s'est bien produite avant le premier prélèvement** (i.e. **existence d'un régime d'altération résiduel)**.

Au cours des six premiers jours d'altération, la vitesse de relâchement en iode diminue continuellement (***Figure 97, a***) et la valeur de pH augmente jusqu'à atteindre 8,0 +/- 0,1 (***Figure 97, b***). Puis, **à partir du 7ème jour de** lixiviation, elle se stabilise (***Figure 97, b***) et **la vitesse de relâchement de l'iode devient constante** (trait bleu sur la ***Figure 97***, ***a***). **Cette période correspond au régime résiduel d'altération**.



(a) (b)

Figure 97 *: évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée de l'iode (a) et de la valeur de pH au cours des 60 jours de lixiviation de P(HA-CaI-5g-lyo) dans l'eau du COx (b)*

La vitesse résiduelle est **inférieure à 10^{-5} g.m^{-2}.j^{-1}**, soit 0,002 $\%_{altération}$.j^{-1}. **Les variations de concentration en iode sont si faibles que seule une vitesse maximale d'altération peut être proposée**. Ces faibles variations expliquent aussi pourquoi le coefficient de corrélation est si faible (Pearson r = 0,305).

b. Lixiviation de l'apatite aux iodates sous-stœchiométrique P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) en eau du COx

L'analyse des solide après lixivaition de 60 jours de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) est identique à celle de P(HA-CaI-5g-lyo) (cf. ***Annexe 18***).

Pour les mêmes raisons que lors du test d'altération de l'apatite stœchiométrique en eau du COx, le calcium n'a pas été dosé et le phosphore n'a pas été détecté lors des analyses ICP.

Des calculs de solubilité apparente (Q) vis-à-vis de **$Ca(IO_3)_2$, $Sr(IO_3)_2$ et $NaIO_3$** ont été effectués. **Aucune de ces phases secondaires n'est susceptible de précipiter** (Q < Ks) (***Figure 98***). **L'iode sera donc considéré par la suite comme traceur de l'altération.**

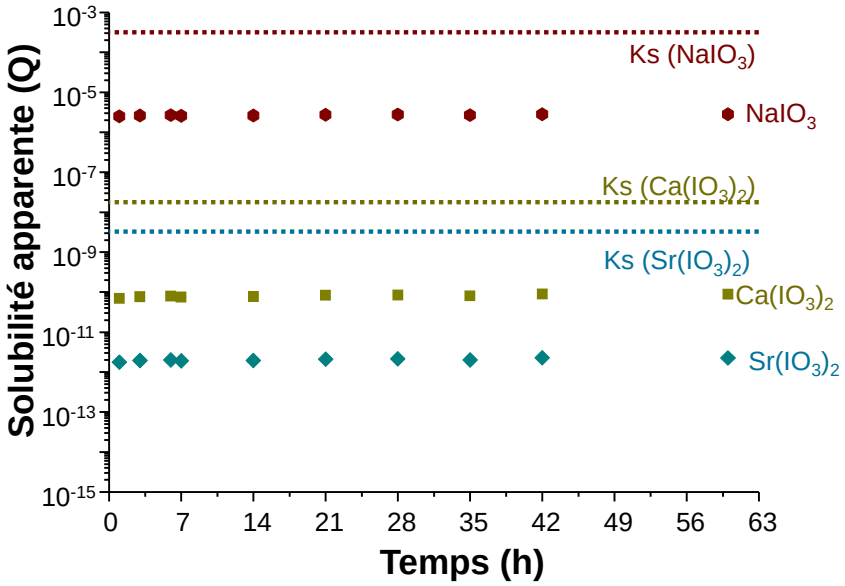
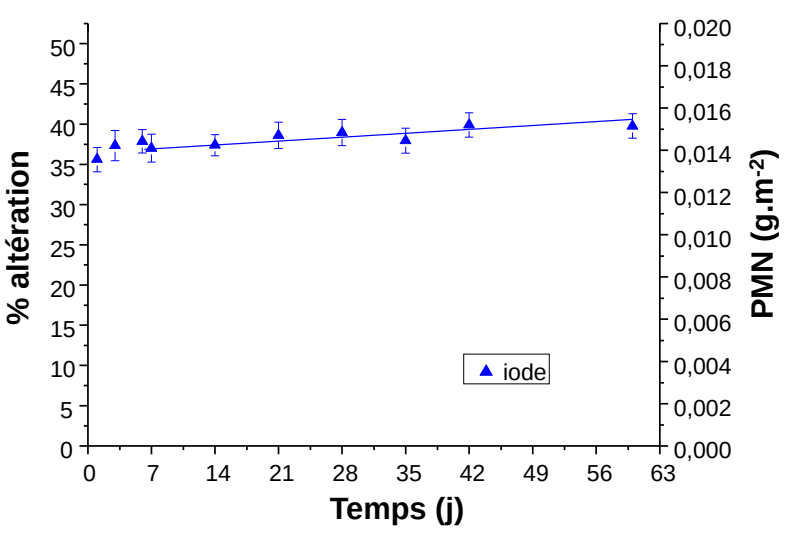
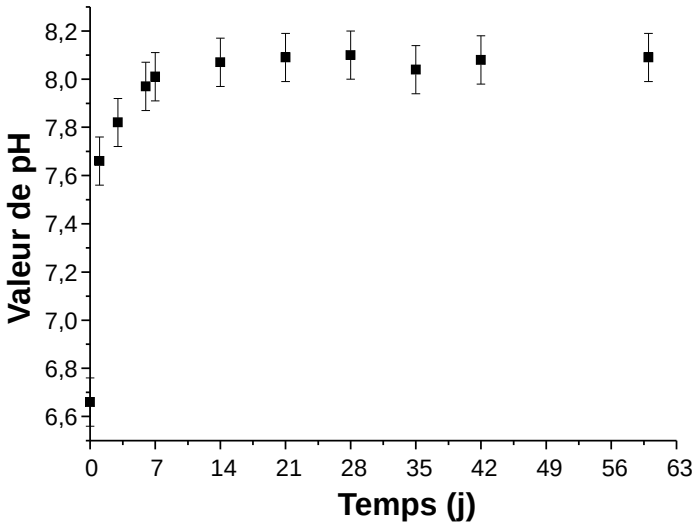


***Figure 98** : évolutions de la solubilité apparente vis-à-vis de $Ca(IO_3)_2$, $Sr(IO_3)_2$ et $NaIO_3$ au cours des soixante jours de lixiviation*

Comme pour l'apatite stœchiométrique, la totalité de l'iode aurait dû être relâchée en solution au bout de 24 h si la vitesse d'altération avait été égale à la vitesse initiale d'altération. Or, seulement 35 % de l'iode initialement présent dans le solide est passé en solution à cette échéance (***Figure 99, a***). Par conséquent, **une chute de la vitesse d'altération est bien observée dès le premier prélèvement (conforme à l'existence d'un régime résiduel)**.



(a)



(b)

***Figure 99** : évolutions du pourcentage d'éléments lixiviés et de la perte de masse normalisée (a) et de la valeur de pH (b)*

Au cours des premiers jours d'altération, la vitesse de relâchement en iode diminue continuellement avant de se stabiliser (***Figure 99, a***). En parallèle, la valeur de pH augmente jusqu'à atteindre une valeur de 8,0 +/- 0,1 (***Figure 99, b***). **Le régime d'altération résiduel commence à partir du 6ème jour de lixiviation.**

La vitesse résiduelle est de 0,005 +/- 0,002 $\%_{altération}.j^{-1}$, soit 2.10^{-5} +/- 6.10^{-6} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (***Tableau 43***). Contrairement au cas précédent, les variations de concentration en iode ont permis la détermination d'une valeur de la vitesse d'altération résiduelle.

Tableau 43 : vitesse d'altération résiduelle de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) en eau du COx

Elément	Vitesse d'altération (+/- 0,0002$\%_{altération}.j^{-1}$)	Vitesse d'altération (+/- 6.10^{-6} $g.m^{-2}.j^{-1}$)	Coefficient de corrélation (Pearson r)
Iode	0,005	2.10^{-5}	0,854

a. Effet de l'écart à la stœchiométrie et de la composition chimique du lixiviant sur l'altération de l'apatite aux iodates en régime d'altération résiduel

Pour une échéance donnée et pour une apatite donnée, **les quantités d'iode relâchées sont toujours plus faibles lorsque la matrice de conditionnement est altérée dans l'eau du COx** (***Figure 100***) que dans l'eau pure. La **présence de calcium dans cette eau permet la**

précipitation quasi-immédiate d'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ suite à la dissolution de l'apatite aux iodates originelle.

Au cours des six premiers jours de lixiviation, la valeur de pH augmente aussi bien lors des expériences en eau pure que pour des expériences en eau du COx. **L'augmentation de la valeur de pH dans le cas de l'altération en eau pure est causée par le relâchement d'ions PO_4^{3-}** et OH^- en solution. Dans **le cas de l'eau du COx, le mécanisme à l'origine de l'augmentation de la valeur de pH est plus complexe à définir, vraisemblablement en raison de la présence de carbonates.**

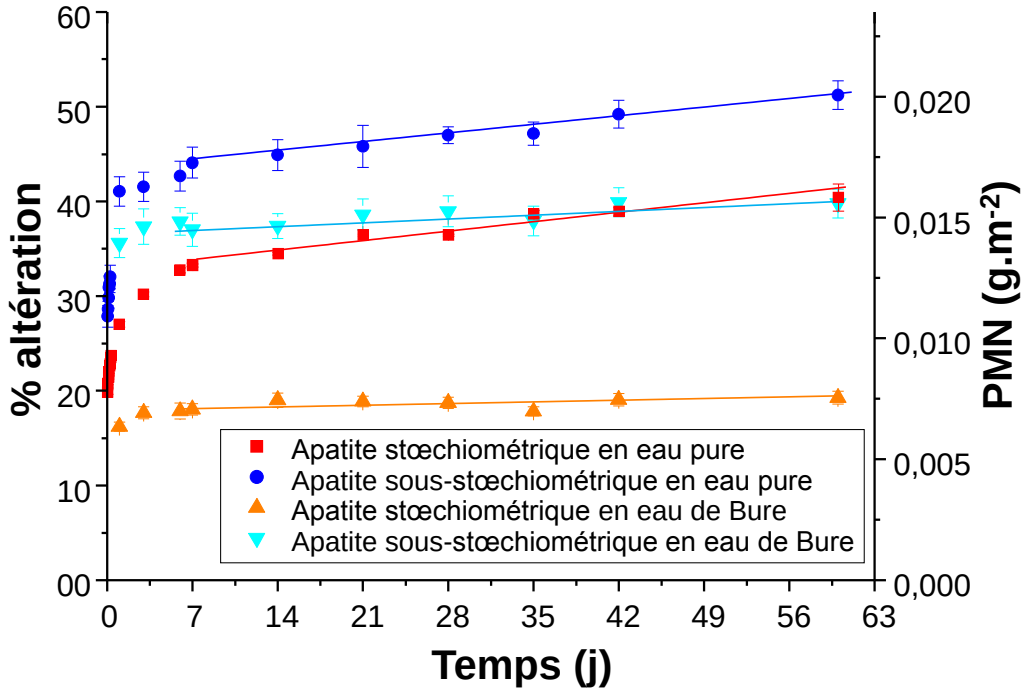


***Figure 100** : évolutions de la perte de masse normalisée et de la quantité d'iode relâchée en solution (b) en fonction de l'écart à la stœchiométrie et de la composition chimique du lixiviant*

Quel que soit le lixiviant, un régime d'altération résiduel a pu être observé pour les deux apatites aux iodates. Pour une apatite donnée, la **quantité d'iode relâché** en solution au bout de 60 jours de lixiviation est toutefois **toujours plus faible dans l'eau du COx** (***Figure 100*** et ***Tableau 44***). Ce résultat confirme la précipitation quasi-immédiate d'une couche hydroxyapatite qui ferait chuter la vitesse d'altération dans le cas de l'eau du COx. Par analogie avec ce qui a été démontré pour les iodoapatites vanadoplombeuses, des échanges ioniques

entre les ions IO_3^- présents dans le solide et les ions OH^- présents dans le liquide pourraient être à l'origine du régime résiduel d'altération. Néanmoins, toutes ces hypothèses devront être confirmées par des études spécifiques.

***Tableau 44** : quantité d'iode relâché en solution après 60 jours de lixiviation et vitesse d'altération résiduelle en fonction de l'écart à la stoechiométrie et de la composition chimique du lixiviant (T=50 °C)*

Lixiviant	Apatite stœchiométrique			Apatite sous-stœchiométrique		
	Quantité d'iode relâché après 60 jours de lixiviation (+/- 1 %)	+/- 0,01 $\%_{altération}.h^{-1}$	+/- 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$	Quantité d'iode relâché après 60 jours de lixiviation (+/- 1 %)	+/- 0,02 $\%_{altération}.h^{-1}$	+/- 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$
Eau pure	44	0,2	7.10^{-5}	51	0,22	$1,1.10^{-4}$
Eau du COx	19	0,02	$>1.10^{-5}$	40	0,05	2.10^{-5}

En conclusion**, l'apatite aux iodates résiste mieux à l'altération en eau du COx qu'en eau pure.** De plus, abstraction faite de la présence d'iode labile, **l'impact de la composition chimique de l'eau du COx est plus important que celui de l'écart à la stœchiométrie.**

IV. CONCLUSION SUR LE COMPORTEMENT A L'ALTERATION DE L'APATITE AUX IODATES

L'évolution d'une apatite aux iodates lixiviée en milieu aqueux est divisée en trois phases, résumée par la ***Figure 101***.

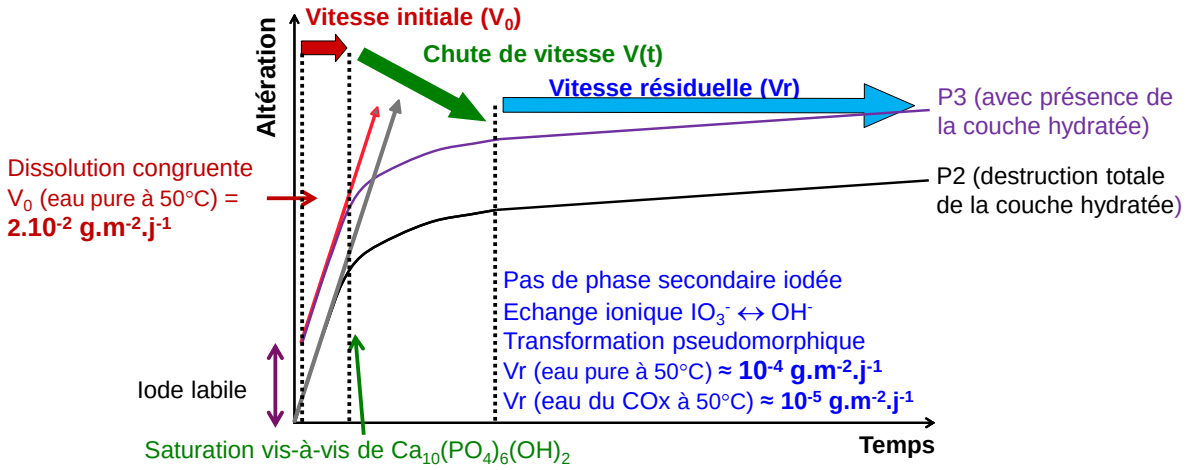


***Figure 101** : schéma illustrant l'évolution du comportement à long terme des apatites aux iodates*

Dans un premier temps, à faibles degrés d'altération, dans une solution non saturée en calcium et phosphore, en l'absence de phase labile, **un régime d'altération initial,** caractérisé par une **dissolution congruente** du matériau est observé. La **vitesse d'altération lors de ce régime initial est de l'ordre de 2.10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ à 50 °C, indépendamment de la stœchiométrie de l'apatite.** Cette vitesse d'altération est du **même ordre de grandeur que celle d'un verre R7T7** (3.10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ à 50 °C [FRU08]), inférieure de deux ordres de grandeur à celle d'un verre de phosphate (6 $g.m^{-2}.j^{-1}$ à 50 °C [LEM13]) mais reste supérieure de deux ordres de grandeur par rapport à une iodoapatite vanado-plombeuse (5.10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$ à 50 °C [GUY02]). De plus, lors de ce régime, **la vitesse d'altération est faiblement dépendante de la température.** Notons que dans le cas **d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique, des iodates labiles sont relâchés en solution très rapidement**. Ceux-ci proviendraient d'un résidu de couche hydratée. Ainsi, un compromis devra être trouvé entre la maximisation de la proportion en couche hydratée pour faciliter la mise en forme du matériau et les propriétés de résistance à l'altération. Ou bien, un séchage des monolithes après frittage devra être réalisé.

Dans un second temps, **les concentrations en ions calcium et phosphate sont suffisamment importantes pour précipiter des cristaux d'hydroxyapatite. L'altération passe donc par une étape dite intermédiaire durant laquelle la vitesse d'altération diminue.**

Enfin, dans un troisième temps, **la vitesse de relâchement en ions calcium et phosphate devient nulle** tandis que **la vitesse de relâchement en iode devient constante**. Cette période correspond au **régime d'altération résiduel. L'iode continue à être relâché dans la solution sans qu'il soit piégé au sein d'une phase secondaire**, ce qui permet de l'utiliser comme **traceur de l'altération.** La vitesse d'altération résiduelle à 50°C sur la base du relâchement en iode dans l'eau pure est **de l'ordre de 10^{-4} $g.m^{-2}.j^{-1}$**. Cette valeur est **du même ordre de grandeur que la vitesse d'altération résiduelle du verre R7T7,** soit 6.10^{-5} +/- $3,7.10^{-5}$ $g.m^{-2}.j^{-1}$ [RIB04-FLE13]. Le mécanisme à l'origine de l'altération résiduelle de l'apatite aux iodates n'a pas pu être totalement établi. Cependant, à l'identique de ce qui a été démontré pour les iodoapatites au plomb, on ne peut exclure qu'un échange $IO_3^- \leftrightarrow OH^-$ conduisant à une transformation pseudomorphique des grains d'apatite aux iodates en hydroxyapatite soit à l'origine du régime résiduel. Ce mécanisme devrait conduire à une diminution du pH qui n'est pas toujours observée ici en raison de l'effet tampon du couple $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$. Des tests sur de plus longues échéances pourraient alors être nécessaires pour confirmer cette hypothèse.

Pour finir, on constate que **l'apatite aux iodates résiste mieux à l'altération en eau du COx qu'en eau pure**, d'une part car la quantité d'iode relâché est plus faible qu'en eau pure, et d'autre part car les vitesses d'altération résiduelle y sont inférieures, **de l'ordre de 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$**. Ce phénomène s'explique par la présence de calcium dans l'eau du COx qui conduit à la **précipitation quasi-immédiate d'hydroxyapatite par dissolution de l'apatite aux iodates originelle. L'apatite aux iodates est donc une matrice de conditionnement particulièrement adaptée à l'eau de la couche géologique du site de stockage.** Compte tenu de ce résultat et du fait qu'un matériau présentant à minima ces caractéristiques était visé, **l'apatite aux iodates répond parfaitement à l'objectif qui était visé sur le plan de la résistance à l'altération**.

V. BIBLIOGRAPHIE

[BRA08] : Brantley S.L., "Kinetics of mineral dissolution", Kinetic of Water-Rock Interaction, p.151-210, 2008

[FLE13] : Fleury B., "Etude de la sensibilité de la vitesse résiduelle d'altération et de ses paramètres de modélisation à la composition des verres", Thèse, Université de Montpellier II, 2013

[FRU08] : Frugier P., Gin S., Minet Y., Chave T., Bonin B., Godon N., Lartigue J-E., Jollivet P., Ayral A., De Windt L., Santarini G., "SON68 nuclear glass dissolution kinetics: Current state of knowledge and basis of the new GRAAL model", Journal of Nuclear Materials, vol.380, p.8-21, 2008

[GUI03] : Guidry M.W., Mackenzie F.T., "Experimental Study of Igneous and Sedimentary Apatite Dissolution: Control of pH, Distance from Equilibrium, and Temperature on Dissolution Rates" Geochemical et Cosmochimica acta, vol.67, p.2949-2963, 2003

[GUY02] : Guy C., Audubert F., Lartigue J.E., Latrille C., Advocat T., Fillet C., "New conditionings for separated long-lived radionuclides", Comptes Rendus de Physique vol.3, p.827-837, 2002

[LAS98] : Lasaga A.C., Luttge A., "Kinetic theory in the Earth Sciences", Princeton University Press, Princeton (Etats Unis), p.59-82, 1998

[LEM13] : Lemesle T., "Etude de matrices vitreuses aluminophosphates pour le conditionnement de l'iode radioactif", Thèse, Université de Lille 1, 2013

[RIB04] : Ribet I., "Dossier opérationnel verre, modèles opérationnels et calculs d'intégration", Rapport Technique : DTCD/2004/4, 2004

[VIE84] : Vieillard P., Tardy Y., "Thermochemical properties of Phosphates". Phosphate Minerals, vol.4, (ed J.O.N.A.P.B Moore) Springer-Verlag (France), p.171-198, 1984

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de thèse était de développer une matrice de conditionnement spécifique de l'iode, dans la perspective de proposer une gestion alternative de l'iode 129 dans le cycle du combustible nucléaire. A cet effet, le potentiel d'une apatite phosphocalcique permettant d'incorporer l'iode sous forme iodate a été testé. Différents protocoles expérimentaux de synthèse ont été développés afin d'optimiser le taux d'incorporation en iode et d'obtenir un matériau massif. L'objectif visé était d'obtenir un **monolithe dense** (sans porosité ouverte dans la mesure du possible) avec un **taux d'incorporation supérieur à 5%$_{mass.}$** tout en garantissant une **bonne résistance à la lixiviation** (vitesse d'altération a minima équivalente à celle d'un verre R7T7 à 50 °C). Deux stratégies d'élaboration et de mise en forme du matériau ont plus particulièrement été explorées, à savoir **l'élaboration par co-précipitation suivie d'une mise en forme par frittage sous charge de type SPS, et la formulation d'un ciment apatitique**.

Dans un premier temps, une caractérisation poussée du matériau obtenu par précipitation a été effectuée : celle-ci a permis de préciser la structure des apatites aux iodates. Il a ainsi été démontré que **l'iode était incorporé uniquement sous forme iodate** par substitution d'ions OH^-. Cette incorporation entraîne une distorsion locale de la position des atomes présents à son voisinage. L'optimisation des conditions de synthèse a permis de **maximiser le taux d'incorporation en iode à 10 +/- 1%$_{mass.}$** Néanmoins, **l'existence d'un coefficient de partage** entre le solide et la solution (entre 32 % et 43 % de l'iode dissous en solution s'incorpore dans le solide) pourrait être un frein au développement à une échelle industrielle de cette méthode d'élaboration par co-précipitation.

La mise en forme de la poudre obtenue par co-précipitation, sans volatilisation notable d'iode, a pu être réalisée par frittage SPS. Dans ce cas, **la densification n'est possible** que si la surface des grains d'apatite aux iodates **présente une couche hydratée**. La densification augmente avec le taux d'hydratation (proportion en couche hydratée). Or, les conditions de synthèse permettant de maximiser le taux d'hydratation ne favorisent pas le taux d'incorporation en iode.

Après optimisation des paramètres de frittage, le taux de densification maximal atteint est de **88,6 +/- 0,7 %.** Il a été obtenu pour la poudre ayant un taux d'hydratation maximal (apatite sous-stœchiométrique en calcium) après un traitement thermique à 200 °C pendant 30 minutes sous une charge de 100 MPa avec une rampe de 30 °C.min^{-1}. A contrario, un taux de densification de **70,9 +/- 0,7 %** seulement a pu être mesuré dans ces conditions pour la

deuxième poudre (apatite stœchiométrique) avec toutefois un ajout d'eau comme additif de frittage.

Parallèlement, la fabrication d'un **monolithe d'apatite aux iodates par voie cimentaire** à partir d'un mélange de TTCP + αTCP a été réalisée avec succès. Il a été démontré que l'iodate de sodium, réactif utilisé pour apporter l'iodate, jouait le rôle de retardateur de prise en provoquant la précipitation d'intermédiaires réactionnels comme $Ca(IO_3)_2$. Ce retard peut être compensé par l'ajout de germes dans la pâte cimentaire. Il a été démontré que **l'iode était bien incorporé uniquement sous forme iodate et uniquement dans la structure des apatites néoformées**. Le taux d'incorporation en iode dans le ciment apatitique est de **6,5 %$_{mass.}$**, valeur comparable à celle des apatites synthétisées par co-précipitation. Même si en l'état, la voie cimentaire ne peut donc pas être considérée comme une mise en forme acceptable au regard des critères de porosité visés, en revanche, elle constitue une méthode d'élaboration qui ne génère pas d'effluents secondaires. En cela, elle peut être considérée comme une méthode d'élaboration intéressante en vue d'une application industrielle.

Afin d'évaluer la durabilité chimique de ces matériaux, le comportement de matrices aux iodates en conditions de lixiviation a été précisé. Pour cela, les phases pures issues des synthèses par co-précipitation et frittées par SPS ont été utilisées. Dans des **conditions non saturées** en calcium et phosphore, un **régime d'altération initial**, caractérisé par une dissolution congruente du matériau, a été observé. La vitesse d'altération à 50 °C lors de ce régime est de l'ordre de **2.10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}**, **indépendamment de la stœchiométrie de l'apatite**. Lors de ce régime, la vitesse d'altération est **faiblement impactée par la température** dans le domaine 30 – 50 °C. Cette vitesse d'altération initiale est **comparable à celle d'un verre R7T7** (3.10^{-2} g.m^{-2}.j^{-1}).

Lorsque les concentrations en ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} sont suffisamment importantes pour précipiter des cristaux d'hydroxyapatite, **un régime d'altération résiduel peut être atteint**. La vitesse d'altération résiduelle dans l'eau pure est de l'ordre de **10^{-4} g.m^{-2}.j^{-1} à 50 °C** sur la base du relâchement d'iode. Cette vitesse est du même ordre de grandeur que celle d'un verre R7T7 (6.10^{-5} +/- $3,7.10^{-5}$ g.m^{-2}.j^{-1} à 50°C). **L'apatite aux iodates résiste mieux à l'altération en eau du COx**, qu'en eau pure (**vitesse résiduelle à 50 °C en eau du COx de l'ordre de 10^{-5} g.m^{-2}.j^{-1}**). Compte tenu du fait qu'un matériau présentant a minima ces caractéristiques était visé, **l'apatite aux iodates répond parfaitement à cet objectif sur le plan de la résistance à la lixiviation**.

Plusieurs pistes peuvent être envisagées pour la suite de ces travaux. Le principal axe de recherche serait la poursuite de l'étude sur **la fabrication d'un monolithe d'apatite aux iodates par voie cimentaire**.

Dans un premier temps, **la quantité maximale d'iode qui peut s'incorporer dans le ciment apatitique** mériterait d'être déterminée. Cette étude pourrait être complétée par la **détermination de la proportion optimale de germes à ajouter dans le ciment**. Néanmoins, la maximisation de la quantité d'iode dans le ciment apatitique pourrait aussi être limitée par le fait qu'une partie des réactifs phosphocalciques n'ont pas été dissous longtemps après la fin de la prise cimentaire.

Compte tenu des exigences du cahier des charges, le deuxième axe de recherche serait la **mise en forme du ciment apatitique ainsi produit afin de réduire sa porosité**. La possibilité de le densifier par frittage SPS à basse température pourrait être explorée.

Le troisième point à explorer serait la **caractérisation de la résistance à la lixiviation des apatites aux iodates obtenus par voie cimentaire afin de mettre en évidence l'éventuelle incidence de la méthode d'élaboration**. Cette étude devrait permettre de déterminer l'impact des réactifs phosphocalciques qui n'ont pas réagi (le cas échéant).

Annexe 1 : paramètres expérimentaux influençant le temps de prise d'un ciment apatitique

Le temps de prise est une des caractéristiques des synthèses par voie cimentaire. Le phénomène de prise pour les ciments apatitiques est provoqué par la précipitation d'un nouvel orthophosphate de calcium dont l'enchevêtrement des cristaux entraîne un durcissement de la pâte.

Les réactions chimiques mises en jeu lors de la prise cimentaire sont pilotées par la nature des réactifs [CHO96], les paramètres expérimentaux, le rapport liquide/solide, et l'utilisation d'un additif chimique.

Dans un premier temps, des recherches bibliographiques sur l'influence des réactifs utilisés sur les réactions chimiques ont été effectuées. Lors de l'ajout de l'eau de gâchage, les réactifs relâchent dans l'eau des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-}. Cette étape dite de dissolution des réactifs continue tant que la concentration en ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} n'a pas atteint un niveau d'équilibre appelé saturation. La saturation de la solution pour un phosphate de calcium précis est déterminée par la valeur de pKs. De plus, la dissolution d'un réactif à 25 °C dans de l'eau ultrapure entraîne une variation de la valeur de pH. Ainsi, une valeur de pH dite de dissolution congruente est atteinte lorsque le rapport atomique Ca/P dissous dans l'eau de gâchage est identique à celui du composé dissous. Toutes ces données sont présentées dans le ***Tableau A1***.

Tableau A1 *: solubilité dans l'eau ultrapure à 25 °C des réactifs utilisables pour la synthèse de ciments apatitiques [LEM01-KAL07]*

Phosphate de calcium	**Rapport Ca/P**	**pKs (T=25°C)**	**Solubilité molaire (mol.L^{-1} en Ca)**	**pH de dissolution congruente**
$Ca(H_2PO_4)_2$, H_2O	0,5	2,97	$3.2.10^{-1}$	4,13
$CaHPO_4$, 2 H_2O	1	6,59	$7,77.10^{-4}$	8,18
$CaHPO_4$	1	6,90	$5,10.10^{-4}$	8,25
β $Ca_3(PO_4)_2$	1,5	28,9	$1,72.10^{-4}$	9,78
α $Ca_3(PO_4)_2$	1,5	25,5	$3,55.10^{-5}$	9,33
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1,67	117	$6,46.10^{-6}$	8,71
$Ca_4(PO_4)_2O$	2	44	$2,23.10^{-5}$	9,32
$Ca(OH)_2$	-	5,19	$2,42.10^{-2}$	12,46
$CaCO_3$	-	8,35	$1,40.10^{-4}$	9,94

L'hydroxyapatite stœchiométrique est le phosphate de calcium le moins soluble dans l'eau ultrapure à une température de 25 °C (***Tableau A1***). Ce résultat explique pourquoi la phase phosphocalcique précipitée est généralement de structure apatitique.

De plus, l'étude bibliographique a mis en évidence la variabilité des temps de prise en fonction des systèmes cimentaires (réactifs phosphocalciques utilisés). La cinétique de précipitation de l'hydroxyapatite sera d'autant plus rapide que le degré de sursaturation du système cimentaire est important. Ce phénomène s'explique par une plus grande solubilité d'un des réactifs ce qui va accentuer le phénomène de sursaturation. De plus, le temps de prise des pâtes cimentaires dont les réactifs ont un écart important de valeurs de pH de dissolution congruente seront des systèmes cimentaires à prise rapide. C'est pourquoi les systèmes cimentaires utilisant comme réactif le MCPM et $Ca(OH)_2$ [BOU99] auront une prise rapide (réaction quasi-immédiate), à l'exception du système cimentaire $Ca(OH)_2$ + α TCP [TAK98].

La réactivité des précurseurs utilisés dans la réaction de cimentation n'est pas uniquement liée à leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi à la surface spécifique. En effet, une augmentation de la surface spécifique entraîne une augmentation de la surface de contact entre le grain de réactif et l'eau de gâchage, d'où une accélération de la dissolution des réactifs [AND96].

Outre les caractéristiques physico-chimiques des réactifs, le temps de prise est piloté par la température d'élaboration du ciment apatitique et de la quantité d'eau ajoutée, représentée par le rapport L/S (quantité d'eau/ quantité de poudre) [TAK98-DRI00] (***Figure A1***).

Pour une température de gâchage inférieure à 40 °C, les temps de prise des pâtes cimentaires apatitiques augmentent avec le rapport L/S. Cela s'explique par un allongement du temps de latence avant le début de la prise [DRI00-WAL01] (***Figure A1***). En effet, l'augmentation du rapport L/S (donc de la quantité d'eau) induit une dissolution plus importante des réactifs. Cette dissolution plus importante entraîne un allongement du temps de fin de prise causé par une structuration plus lente de la pâte cimentaire (enchevêtrement des cristaux plus difficile). La quantité d'eau n'influe pas uniquement sur la réactivité du système, mais aussi sur la porosité du matériau (augmentation de la porosité avec le rapport L/S [CHO91]) et sur la rhéologie de la pâte cimentaire, en particulier l'injectabilité (augmentation de la fluidité avec le rapport L/S [KHA98b]).

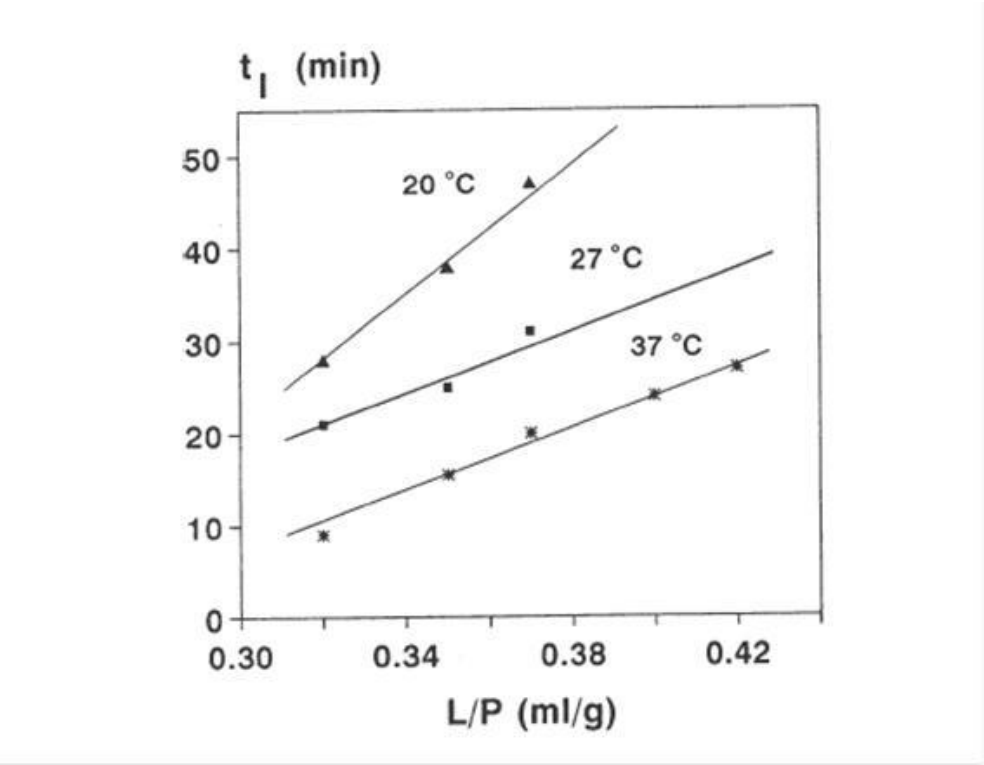


***Figure A1** : influence de la température et du rapport L/S sur le temps de début de prise d'une pâte cimentaire composée de αTCP + eau [DRI00]*

L'influence de l'augmentation de la température sur le temps de prise est plus nuancée. En effet, l'augmentation de la température entraîne une accélération de la précipitation des apatites mais aussi un ralentissement de la dissolution des réactifs [FUL92b]. En dessous de 40 °C, l'augmentation de la température permet de diminuer le début de temps de prise [DRI00-WAL01], (***Figure A1***).

La valeur de pH joue aussi un rôle sur le temps de prise. Les travaux de Takagi [TAK98] montrent que l'ajout de NaOH dans la solution de gâchage permet de diminuer le temps de prise des systèmes cimentaires DCPA + $Ca(OH)_2$ et DCPD + $Ca(OH)_2$. En effet, l'ajout d'une base augmente la solubilité de ces réactifs.

L'ajustement de la composition chimique de l'eau de gâchage permet également de réguler la prise cimentaire. L'ajout dans l'eau de gâchage d'un adjuvant pourvoyeur en phosphate et/ou en calcium permet d'accélérer significativement le temps de prise. Par exemple, le système αTCP + TTCP (temps de prise en eau pure ≈ 2 j) peut faire prise en moins d'une heure par ajout dans la solution de gâchage de chaux ou d'acide phosphorique [HAT98].

Pour finir, l'ajout de germes d'hydroxyapatite (entre 2 $\%_{mass.}$ et 10 $\%_{mass.}$) permet d'accélérer la prise cimentaire [GIN95b-LIU97] sans modifier la nature de l'eau. Dans le cadre

de l'étude de Liu, le temps de prise d'une pâte cimentaire composée de TTCP+DCPA (temps de prise de 150 min en eau pure et sans germes) peut être réduit à 7 min avec un ajout de 5%$_{mass.}$ de germes d'hydroxyapatite.

BIBLIOGRAPHIE

[AND96] : Andrianjatovo H., Jose F., Lemaitre J., "Effect of β-TCP granularity on setting time and strength of calcium phosphate hydraulic cements", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.7, p.34-39, 1996

[BOU99] : Boudeville P., Serraj S., Leloup J.M., Margerit J., Pauvert B., Terol A., "Physical properties and self-setting mechanism of calcium phosphate cements from calcium bis-dihygenophosphate monohydrate and calcium oxyde » Journal of Materials Science : Materials in medicine, vol.10, p.99-109, 1999

[CHO91] : Chow L.C., "Development of self-setting calcium phosphate cements" Journal of Ceramic Society of Japan, vol.99, p.954-964, 1991

[DRI00] : Driessens F.C.M., Boltong M.G., De Maeyer E.A.P., Verbeeck R.M.H., "Effective of temperature and immersion on the setting of some calcium phosphate cements", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.11, p.453-457, 2000

[FUL92b] : Fulmer M.T., Brown P.W., "Effects of temperature on the formation of hydroxyapatite" Journal of Molecular Recognition, vol.8, p.302-312, 1992

[GIN95b] : Ginebra M.P., Boltong M.G., Fermandez E., Planell J.A., Driessens F.C.M., "Effect of Various additives and temperature on some properties of an apatitic calcium-phosphate cement", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.6, p.612-616, 1995

[HAT98] : Hatim Z., "Elaboration et étude de ciments et céramiques phosphocalciques à usage orthopédique", Thèse, université d'El Jadida, Maroc, 1998

[KAL07] : Kalita J., Bhardwaj A., Bhatt A., "Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering" Materials Science and Engineering C, vol.27, p.441-449, 2007

[KHA98b] : Khairoun I., Boltong M.G., Driessens F.C.M., Planell J.A., "Some Factors Controlling the injectability of calcium phosphate bone cement", Journal of Materials Science : Materials in Medicine, vol.9, p.425-428, 1998

[LEM01] : Lemaître J., "Bioméramique et BiocimentsRésorbables pour le comblement osseux", dans « Traité des Matériau – 19. Matériaux Emergents », Presses Polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne (Suisse), p.289-314, 2001,

[LIU97] : Liu C., Shen W., "Effect of crystal seeding on the hydration of calcium phosphate cement" Journal of Materials Science : Materials in medicine, vol.8, p.803-807, 1997

[TAK98] : Takagi S., Chow L.C., Ishikawa K., "Formation of hydroxyapatite in new calcium phosphate cements", Biomaterials, vol.19, p.1593-1599, 1998

[WAL01] : Walsh D., Tanaka J., "Preparation of a Bone-like apatite foam cement" Journal of Materials Science : Materials in medicine, vol.12, p.339-343, 2001

Annexe 2 : estimation de l'erreur de mesure commise lors de la quantification du taux d'hydratation

La détermination de l'erreur commise lors du calcul du rapport caractéristique du taux d'hydratation par spectroscopie IR-TR est essentielle pour pouvoir établir le rôle des paramètres de synthèse sur la teneur en couche hydratée (le cas échéant). Pour réaliser cette étude, HA-CaI-Te25°C-lyo a été choisie comme poudre de référence. Le taux d'hydratation de cette apatite aux iodates est de 0,14. Plusieurs sources d'erreurs ont été identifiées puis étudiées.

- Dans un premier temps, la contribution de l'appareil a été quantifiée. Une même pastille a été caractérisée quatre fois et le taux d'hydratation a été évalué pour chacun des 4 spectres par la même méthode de déconvolution (nombre et position de chaque pic fixés). Cette étude a permis de démontrer que la contribution de l'appareil sur l'erreur finale était négligeable (+/- 0,001).
- Dans un deuxième temps, la contribution du mode de préparation de l'échantillon (pastillage avec du KBr) a été évaluée. Cette estimation permet de caractériser la reproductibilité d'une mesure. Ainsi, quatre mesures sur quatre pastilles préparées au même moment, de façon identique, ont été effectuées puis les spectres obtenus ont été simulés suivant une même méthode de simulation. L'erreur commise sur le taux d'hydratation est de +/- 0,01.
- Ensuite, l'homogénéité des échantillons séchés dans les mêmes conditions a été caractérisée. Ceci permet de conclure sur la variation liée au protocole d'élaboration/séchage. Cinq échantillons provenant de synthèses distinctes (mais correspondant aux mêmes conditions théoriques d'élaboration) et séchés dans les mêmes conditions ont été analysés. Les spectres obtenus ont été simulés suivant la même méthode de simulation. L'erreur commise est de +/- 0,03.
- Lors des déconvolutions, la position des pics a été fixée mais pas la largeur à mi-hauteur. Les variations de la largeur à mi-hauteur seraient potentiellement une source d'erreur. Néanmoins, comme cette source d'erreur est difficile à évaluer, elle n'a pas été étudiée.

En conclusion, sans tenir compte de l'erreur liée à la méthode de déconvolution, la source d'erreur principale est la variabilité due au protocole d'élaboration/séchage (variabilité de l'échantillon) et l'erreur causée par la préparation de l'échantillon ne peut pas être négligée. L'incertitude de mesure est donc égale 0,04.

Annexe 3 : récapitulatif des données de lixiviation

Les tableaux A4 à A8 reportent les concentrations (en ppm) et les valeurs de pH dans les solutions prélevées au cours des tests de lixiviation.

***Tableau A2** : concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « faible » progrès d'altération à 50 °C*

Echéances (h)	**P(HA-CaI-5g-lyo)**				**P(HA-CaI-te25°C-5g-lyo)**			
	Ca	**P**	**I**	**Valeur de pH**	**Ca**	**P**	**I**	**Valeur de pH**
0	0	0	0	6,17	0	0	0	6,17
1	0,291	0,043	0,195	6,8	0,300	0,188	0,329	6,86
2	0,508	0,180	0,321	7,24	0,701	0,359	0,399	7,32
3	0,810	0,302	0,441	7,4	0,875	0,437	0,438	7,48
4	0,918	0,353	0,521	7,52	0,986	0,494	0,459	7,56
5	1,264	0,519	0,637	7,61	1,174	0,595	0,495	7,61
6	1,544	0,619	0,747	7,68	1,298	0,636	0,515	7,64
7	1,576	0,638	0,788	7,71	1,297	0,686	0,508	7,67
8	1,625	0,649	0,797	7,63	1,435	0,697	0,541	7,65
11	1,646	0,658	0,824	7,65	1,547	0,767	0,572	7,7
24	2,216	0,958	1,124	7,42	1,730	0,891	0,625	7,58
32	2,378	1,002	1,225	7,69	1,997	0,974	0,651	7,78

Tableau A3 *: concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « faible » progrès d'altération à 40 °C*

Echéances (h)	P(HA-CaI-5g-lyo)				P(HA-CaI-te25°C-5g-lyo)			
	Ca	P	I	Valeur de pH	Ca	P	I	Valeur de pH
0	0	0	0	6,09	0	0	0	6,09
1	0,340	0,076	0,248	6,33	0,444	0,173	0,283	6,48
2	0,490	0,153	0,361	6,87	0,632	0,284	0,342	6,75
3	0,688	0,234	0,462	7,30	0,813	0,367	0,381	6,96
4	0,840	0,307	0,541	7,44	0,997	0,460	0,416	7,14
5	1,012	0,407	0,604	7,48	1,232	0,578	0,462	7,20
6	1,138	0,429	0,649	7,52	1,511	0,693	0,490	7,29
7	1,202	0,470	0,699	7,51	1,515	0,749	0,505	7,31
8	1,337	0,532	0,774	7,51	1,687	0,814	0,532	7,34
24	1,476	0,593	0,819	7,40	2,715	1,284	0,712	7,32
32	1,860	0,770	1,082	7,40	2,939	1,418	0,758	7,34

Tableau A4 *: concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « faible » progrès d'altération à 30 °C*

Echéances (h)	P(HA-CaI-5g-lyo)				P(HA-CaI-te25°C-5g-lyo)			
	Ca	P	I	Valeur de pH	Ca	P	I	Valeur de pH
0	0	0	0	5,8	0	0	0	5,8
1	0,322	0,050	0,400	6,15	0,570	0,306	0,343	6,32
2	0,494	0,120	0,475	6,64	1,033	0,474	0,398	6,94
3	0,614	0,183	0,553	6,91	1,169	0,583	0,451	7,28
4	0,647	0,209	0,595	6,97	1,371	0,661	0,484	7,16
5	0,654	0,262	0,649	7,14	1,280	0,727	0,500	7,33
6	0,944	0,342	0,724	7,08	1,649	0,815	0,531	7,42
7	0,982	0,346	0,738	7,13	1,767	0,861	0,562	7,39
8	1,046	0,398	0,808	7,13	1,856	0,926	0,578	7,29
24	1,607	0,725	1,141	7,26	2,471	1,232	0,681	7,55
32	2,110	0,854	1,282	7,07	2,969	1,407	0,728	7,42

***Tableau A5** : concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « fort » progrès d'altération en eau pure*

Echéances (h)	P(HA-CaI-5g-lyo)				P(HA-CaI-te25°C-5g-lyo)			
	Ca	P	I	Valeur de pH	Ca	P	I	Valeur de pH
0	0	0	0	6,14	0	0	0	6,14
0,04167	0,694	0,234	2,431	6,66	2,165	1,324	2,957	6,56
0,08333	0,794	0,135	2,541	6,72	3,259	1,183	3,038	6,65
0,125	0,856	0,231	2,624	6,71	2,391	1,028	3,165	6,71
0,16667	0,902	0,153	2,693	6,8	2,107	0,994	3,280	6,78
0,20833	0,922	0,163	2,768	6,78	1,974	1,001	3,321	6,75
0,25	0,950	0,153	2,792	6,83	1,684	0,907	3,397	6,85
0,29167	0,974	0,198	2,876	6,91	-	-	-	--
0,33333	1,004	0,207	2,903	6,95	-	-	-	--
1	1,006	0,297	3,304	7,13	2,919	1,083	4,356	6,86
3	1,274	0,375	3,693	7,14	2,977	1,232	4,406	6,89
6	1,392	0,437	4,004	7,61	2,933	1,308	4,527	7,13
7	1,446	0,436	4,075	7,37	3,222	1,321	4,676	7,14
14	1,520	0,495	4,318	6,95	2,928	1,261	4,763	7,04
21	1,575	0,493	4,507	6,98	3,019	1,251	4,859	6,90
28	2,056	0,507	4,660	7,02	3,016	1,351	4,986	7,15
35	1,604	0,547	4,921	6,95	3,063	1,408	5,003	7,07
42	1,802	0,630	5,157	6,94	3,185	1,511	5,220	7,15
60	2,015	0,757	5,441	6,95	3,310	2,289	5,435	6,96

***Tableau A6** : concentration de chaque élément relâché en solution et valeur de pH pour le test à « fort » progrès d'altération en eau du COx*

Echéances (h)	P(HA-CaI-5g-lyo)				P(HA-CaI-te25°C-5g-lyo)			
	Ca	P	I	Valeur de pH	Ca	P	I	Valeur de pH
0	0	0	0	7,15	0	0	0	7,15
1	-	-	1,985	7,65	-	-	3,777	7,66
3	-	-	2,163	7,81	-	-	3,961	7,82
6	-	-	2,185	7,95	-	-	4,017	7,97
7	-	-	2,207	7,98	-	-	3,925	8,01
14	-	-	2,326	8,00	-	-	3,966	8,07
21	-	-	2,309	7,99	-	-	4,095	8,09
28	-	-	2,292	8,01	-	-	4,133	8,10
35	-	-	2,181	7,95	-	-	4,026	8,04
42	-	-	2,330	8,01	-	-	4,233	8,08
60	-	-	2,359	8,02	-	-	4,219	8,09

Annexe 4 : choix de la limite de solubilité de l'hydroxyapatite

Par définition, le régime initial d'altération correspond à la période où les concentrations en ions sont suffisamment faibles pour éviter la précipitation d'une phase secondaire et la rétroaction de la composition de la solution sur la vitesse. De même, un régime d'altération résiduel ne peut avoir lieu que lorsque les concentrations en ions sont suffisamment élevées pour précipiter d'éventuelles phases secondaires. Par conséquent, la connaissance du produit de solubilité de l'hydroxyapatite est indispensable pour déterminer à quel moment le système n'est plus en régime initial d'altération et/ou à quel moment le système peut être en régime résiduel d'altération. La détermination de la solubilité de l'hydroxyapatite à une température de 25 °C a fait l'objet de nombreuses études. Néanmoins, les valeurs de constante de solubilité des hydroxyapatites à 25 °C, exprimées en pKs, varient fortement d'un auteur à l'autre, à savoir entre 56,8 [VIE84] et 117 [FER99a]. Un des arguments avancés pour expliquer ces différences est que la solubilité des apatites dépend de leur nature (synthétique ou naturelle) et de leur écart à la stœchiométrie. Une étude de Vieillard et Tardy [VIE84] montre de fait des différences de solubilité entre une hydroxyapatite naturelle (pKs = 98,4 à 25 °C), une hydroxyapatite synthétique stœchiométrique (pKs = 87,0 à 25 °C) et une hydroxyapatite élaborée par précipitation à basse température (hydroxyapatite sous-stœchiométrique en calcium) (pKs = 56,8 à 25 °C). Cette étude rassemble aussi les données thermodynamiques permettant de calculer les variations de solubilité de l'hydroxyapatite en fonction de la température[29]. En dehors de ces travaux [VIE84], peu de précisions sont généralement apportées sur la nature du solide. C'est pourquoi, **les données publiées par ces auteurs concernant l'hydroxyapatite synthétique stœchiométrique (cas plus pénalisant que l'apatite sous-stœchiométrique) ont été privilégiées ici** (i.e. pKs = 87,0 à 25 °C).

[29] La constante de solubilité a été calculée à partir de l'équation ci-après avec log(K(T=25°C)) = -87, $\Delta rH°(T=25°C)$ = 3477 kJ.mol^{-1}, R=8,314472 J.mol^{-1}.K^{-1} et T en °K et $\Delta rC_p°$=770,20 J.mol^{-1}.K^{-1}

$$\log K(T) = \log K(T=25°C) - \frac{\Delta rH°(T=25°C)}{R.\ln(10)}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right) + \frac{\Delta rC^0_{p.m}}{R.\ln(10)}\left(\frac{298}{T} - 1 + \ln\left(\frac{T}{298}\right)\right)$$

Annexe 5 : stratégie générale d'exploitation des tests de lixiviation

A partir de l'évolution de ces concentrations élémentaires, un ou plusieurs éléments dits traceurs de l'altération sont choisis. A partir de la concentration en solution de ces éléments traceurs de l'altération, la fraction d'apatite qui a été lixiviée, notée $\%_{alt}$ (***Équation A1***) et la perte de masse normalisée, notée PMN_i (***Équation A2***) sont calculées.

$$\%_{alt} = \frac{C_i^t . V^t}{m_{HA-CaI} . \%_{mass,i}} \qquad \textbf{\textit{Équation A1}}$$

Avec $\%_{alt}$: fraction d'apatite altérée (%), C_i^t : concentration massique en élément i lors du prélèvement t ($g.L^{-1}$), V^t : volume d'eau dans le réacteur lors du prélèvement t (L), m_{HA-CaI} : masse de poudre mise dans le réacteur (g) et $\%_{mass,\,i}$: pourcentage massique de l'élément i présent initialement dans l'apatite aux iodates

$$PMN_i = \frac{C_i^t . V^t}{\%_{mass.i} . m_{HA-CaI} . S_{BET}} = \frac{\%_{alt}}{S_{BET}} \quad \text{(a)} \qquad \textbf{\textit{Équation A2}}$$

$$PMN_i = \frac{C_i^t}{\%_{mass.i} . S/V} \quad \text{(b)}$$

Avec PMN_i : perte de masse normalisée ($g.m^{-2}$), C_i^t : concentration massique en élément i lors du prélèvement t ($g.m^{-3}$), V^t : volume d'eau dans le réacteur lors du prélèvement t (m^3), m_{HA-CaI} : masse de poudre mise dans le réacteur (g), $\%_{mass,\,i}$: pourcentage massique de l'élément i présent initialement dans l'apatite aux iodates, $\%_{alt}$: fraction d'apatite lixiviée (%), S_{BET} : surface spécifique de la poudre avant le début du test ($m^2.g^{-1}$) et S/V : rapport entre la surface initiale de poudre sur volume initial de solution (m^{-1}).

Dans le cas des tests destinés à évaluer le comportement du matériau à « faible » progrès d'altération, un ajout de 5 g d'eau ultrapure est effectué après chaque prélèvement pour maintenir un volume de solution constant. Dans ces conditions, la perte de masse normalisée est calculée à partir de l'***Équation A2,* b**. En revanche, lors des tests destinés à évaluer le comportement du matériau à « forts » progrès d'altération, aucun ajout d'eau n'est effectué. Dans ce cas, l'***Équation A2,* a** est la plus adaptée.

A partir des valeurs de perte de masse normalisée sur la base du relâchement de l'élément i, la vitesse d'altération est calculée selon l' l'***Équation A3***.

$$v = \frac{PMN_i - PMN_i^{t=0}}{t - t_0}$$ ***Équation A3***

Avec v : vitesse d'altération ($g.m^{-2}.j^{-1}$), PMN_i : perte de masse normalisée à l'instant t ($g.m^{-2}$), $PMN_i^{t=0}$: perte de masse normalisée à l'instant t=0 (correspond à l'immersion de la poudre dans l'eau) ($g.m^{-2}$), t : l'échéance de temps (j), t_0: l'échéance de temps prise à l'instant t=0 (j)

Comme l'échéance de temps t_0 possède un caractère virtuel (correspondant au zéro de l'axe du temps). Par convention, la valeur de $PMN_i^{t=0}$ est nulle.

Annexe 6 : protocole du test de sorption d'iode

Afin de vérifier que l'iode est bien incorporé dans le solide au cœur de la phase d'hydroxyapatite, des tests de sorption ont été effectués sur la poudre de HAp (sans iodate et sans couche hydratée) et sur une hydroxyapatite avec une couche hydratée à partir du protocole expérimental suivant.

Une masse de 1 g de poudre a été laissée à maturer pendant 5 h à 25 °C dans une solution de 100 mL d'iodate d'ammonium de concentration $1{,}25.10^{-2}$ $mol.L^{-1}$, tamponnée à une valeur de pH égale à 10 (NH_4OH). Les solutions utilisées pour l'expérience ont ensuite été dosées par électrode spécifique. Les poudres ont quant à elle été lavées dans une solution de 100 mL d'eau ultrapure puis l'eau de lavage a été analysée par électrode spécifique. La poudre récupérée a pour sa part été analysée par ATD/ATG/SM.

Dans un premier temps, le test de sorption a été effectué avec la poudre de HAp (synthétisée suivant le même protocole que HA-CaI mais en absence d'iodate) (cf. ***chapitre II, partie I/1/a***). Les quantités d'iode présentes dans la solution avant et après l'expérience sont identiques à l'erreur de mesure près. De plus, aucune trace d'iode n'a été détectée dans l'eau utilisée pour laver la poudre après l'expérience. L'analyse ATD/ATG/SM n'a pas révélé de départ d'iode (***Figure A2, a***). On peut conclure que la proportion d'iode qui s'est physisorbée en surface de l'apatite HAp est inférieure à 0,4 $\%_{mass.}$.

Une des caractéristiques de la couche hydratée est sa capacité à faire des échanges ioniques avec une solution [CAZ04-REY07-VAN12]. Or, il est intéressant de savoir si cette couche hydratée peut incorporer dans sa structure des ions IO_3^-. Si tel est le cas, il faut pouvoir estimer la quantité d'iode incorporé dans la couche hydratée et déterminer à quelle température il se volatilise. Pour réaliser ce test, une hydroxyapatite sans iodate (taux d'hydratation = 0,23 +/- 0,04 et Ca/P=1,51) possédant des caractéristiques structurales proches de celle de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo a été synthétisée puis lyophilisée.

Aucune trace d'iode n'a été détectée dans la solution de lavage. Aucune variation supérieure à l'erreur de mesure de la quantité d'iode présente dans la solution avant et après le test n'a été relevée. En revanche, comme pour le cas de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (cf. ***chapitre IV, partie I/2***), la courbe ATG révèle la présence de deux pertes de masse (***Figure A2, b, I***). La première intervient entre 100 °C et 300 °C**.** Evaluée à 10,1 +/- 0,4 $\%_{mass.}$, elle correspond à un départ d'eau.

La seconde perte de masse débute à une température de 520 +/- 10 °C. Elle est provoquée par la volatilisation d'iode (***Figure A2, II, courbe rouge***). Par conséquent, de l'iode s'est bien incorporé dans la couche hydratée. De plus, la stabilité thermique de l'iode présent dans cette couche et dans la structure de l'apatite aux iodates est semblable. Ceci pourrait s'expliquer par une restructuration de la couche hydratée en une phase aux propriétés proches de l'apatite consécutivement à la volatilisation de l'eau.

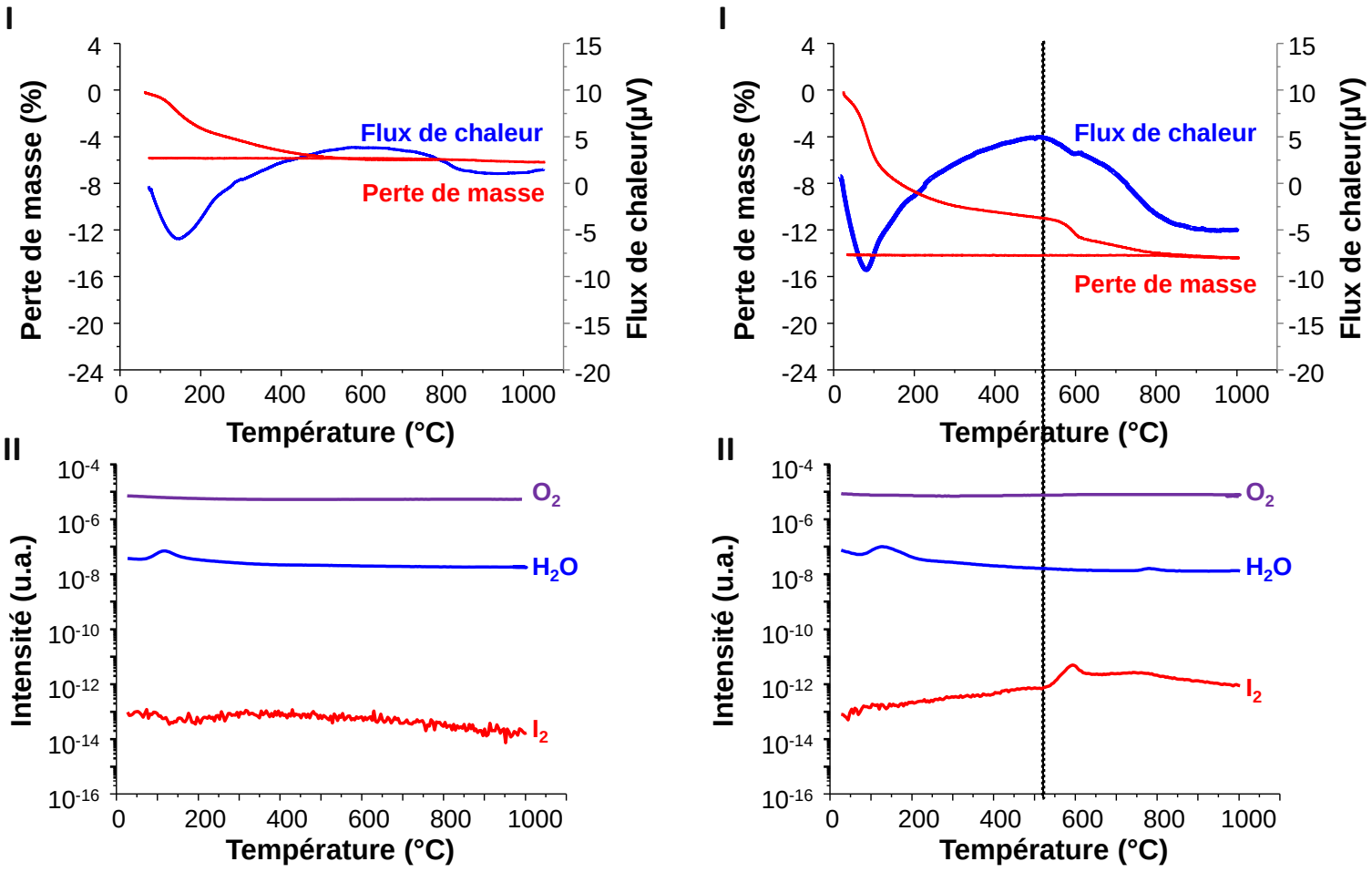


***Figure A2** : stabilité thermique sous air après le test de sorption de HAp (a) et d'une hydroxyapatite avec couche hydratée (taux d'hydratation de 0,23 +/- 0,04) : I, courbes ATD/ATG et II , analyse des gaz à l'aide d'un spectromètre de masse.*

Pour finir, la perte de masse mesurée à partir de 520 °C est de 3,0 +/- 0,4 $\%_{mass}$. Dans cette perte de masse, il faut retire 1,9$\%_{mas.}$ dûs à la décomposition de l'hydroxyapatite suivant le schéma de décomposition de Raynaud & al. [RAY01]. En considérant la volatilisation de l'iode

sous forme I_2O_5, le taux d'incorporation en iode dans l'apatite présentant une couche hydratée serait de 0,8 +/- 0,4 $\%_{mass.}$.

BIBLIOGRAPHIE

CAZ04] : Cazalbou S., Combes C., Eichert D., Rey C., Glimcher M.J., "Poorly crystalline apatites : evolution and maturation in vitro and in vivo". Journal of Bone and Mineral Metabolism, vol.22, p.310-317, 2004

[RAY01] : Raynaud S., Champion E. Bernache-Assollant D. Laval J.P., "Determination of calcium/phosphorus atomic ration of calcium phosphate apatite using X-ray diffractometry", Journal of American Ceramic Society, vol.84, p.359-366, 2001

[REY07] : Rey C., Combes C., Drouet C., Sfihi H., Barroug A., "Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implication for biominerals and biomaterials", Materials Science and Engineering C - proceeding, vol.27, p.198-205, 2007

[VAN12] : Vandecandelaere N., Rey C., Drouet C., "Biomimetic apatite-based biomaterials: on the critical impact of synthesis and post-synthesis parameters", Journal of Materials Science: Materials in Medicine, vol.23, p.2593-2606, 2012

Annexe 7 : position des atomes dans une maille d'apatite aux iodates

La position de chaque atome du modèle « le plus probable » de la maille de HA-CaI est référencée dans le tableau ci-dessous. Pour réaliser cette simulation, les paramètres de mailles sont les suivant : a = 9.419(3) Å, b = 18.848(6) Å, c = 13.768(2) Å, α = 90.00 °, β = 90.00 °, γ = 119.98(2) °.

***Tableau A7** : coordonnées atomiques (xyz) dans le modèle d'apatite substituée aux iodates le plus stable en énergie.*

Atome	x	y	z
Ca	6,93621	1,3616	3,442
Ca	-2,25461	7,01044	6,76973
Ca	-7,06078	15,00372	3,44888
Ca	2,22894	9,49365	6,89914
Ca	7,04076	1,32895	10,34527
Ca	-2,30077	6,87167	0,03855
Ca	-2,30077	6,87167	13,80655
Ca	-6,99014	14,91719	10,29158
Ca	2,24119	9,5214	0,06333
Ca	2,24119	9,5214	13,83133
Ca	2,4145	9,6063	3,46541
Ca	7,24704	1,3665	0,095
Ca	7,24704	1,3665	13,863
Ca	-2,42605	6,68065	3,45164
Ca	-7,07021	14,93841	6,86197
Ca	2,38624	9,55732	10,37143
Ca	7,04076	1,35507	6,86059
Ca	-2,31584	6,87493	10,3852
Ca	-7,1531	14,80944	0,01928
Ca	-7,1531	14,80944	13,78727
Ca	4,63526	4,02439	1,71549
Ca	-0,03433	12,15317	1,74165
Ca	-4,67224	12,32623	5,11206
Ca	0,00865	4,14847	5,2814
Ca	4,97058	3,99664	8,51964
Ca	0,02124	12,15644	8,58435
Ca	-4,64681	12,32297	12,01946
Ca	-0,24942	4,23826	12,13098
Ca	3,44273	1,99669	5,22771
Ca	1,24451	6,15005	1,75404
Ca	-3,51644	14,29843	1,68933
Ca	-1,29844	10,21526	12,04287

Atome	x	y	z
Ca	3,65651	1,38609	12,21222
Ca	1,41594	6,2072	8,67659
Ca	-3,43921	14,24129	8,55819
Ca	-1,24476	10,22016	5,12996
Ca	3,58702	6,1272	5,31169
Ca	-1,13626	14,26904	5,11206
Ca	-3,57313	10,23812	1,69209
Ca	1,11059	2,11423	1,75129
Ca	3,65955	6,35087	12,16403
Ca	-1,06845	14,13517	12,00432
Ca	-3,60327	10,23485	8,52377
Ca	0,89112	1,91179	8,48935
H	2,33703	4,11582	3,14323
H	-2,39378	12,30501	0,42956
H	-2,3043	12,29358	3,76555
H	2,42745	4,03092	6,53016
H	-2,32974	12,18419	7,30943
H	-2,30148	12,20542	10,54491
H	2,65538	3,87582	13,27098
I	2,59038	3,6195	10,49672
O	1,45958	13,52457	5,13822
O	-6,17557	10,96626	1,6439
O	-1,43157	2,79014	1,81187
O	6,06041	5,30599	12,1062
O	1,47936	13,5311	11,97128
O	-6,15768	10,93198	8,54717
O	-1,66328	2,80809	8,58435
O	7,75572	2,80809	8,58435
O	6,0623	5,36967	5,21256
O	0,66633	9,5965	1,74854
O	5,36324	1,41221	1,70586
O	-0,6289	6,66596	5,18916

Atome	X	y	z
O	-5,38986	14,88454	5,13409
O	0,63337	9,62589	8,66558
O	5,33874	1,30283	8,54855
O	-0,62042	6,77371	12,10758
O	-5,38702	15,08372	12,04425
O	3,14723	8,06348	1,84078
O	-1,60713	16,11226	1,67557
O	-3,10603	8,33776	4,97989
O	1,47596	0,0849	5,17126
O	-7,94234	16,41103	5,17126
O	3,0587	8,13694	8,63667
O	7,91384	-0,09306	8,55681
O	-1,50446	16,23307	8,55681
O	-3,1324	8,31327	12,10345
O	1,57863	0,09959	12,13236
O	-7,83967	16,42572	12,13236
O	-7,35473	13,22743	1,81875
O	2,63968	11,2585	5,24561
O	7,31022	3,11992	5,17264
O	-2,57023	5,13294	7,99921
O	-7,31046	13,21111	8,56645
O	2,6199	11,25687	12,13098
O	7,2245	3,05462	12,32787
O	-2,65877	5,03335	1,64665
O	0,70021	8,85203	5,01155
O	5,41501	0,70529	5,23184
O	-0,75038	7,4741	1,92201
O	-5,468	15,61268	1,56818
O	0,64747	9,01203	12,06903
O	5,69946	0,57958	12,33888
O	-0,66372	7,40553	8,6642
O	-5,39266	15,42983	8,5279
O	-3,72959	7,87899	1,6439
O	-8,46982	16,06492	1,79672
O	3,77832	8,50102	5,35024
O	8,36974	0,28897	4,96887
O	-3,93303	8,06184	7,84776
O	-8,41143	15,94247	8,66283
O	3,7642	8,6153	12,332
O	8,43849	0,15673	12,08555
O	-0,97981	16,48286	12,08555
O	-5,10643	12,91724	2,8844
O	0,41964	11,53605	6,37045
O	5,17117	3,35665	3,89359
O	-0,12413	4,6007	7,72935
O	-5,16389	12,90744	9,82622

Atome	x	y	z
O	0,37631	11,63237	13,24482
O	5,35389	3,13625	10,74868
O	-0,39822	4,79009	0,6113
O	1,61941	6,7231	4,00236
O	-3,13777	14,94004	6,32915
O	-1,57915	9,6765	2,89403
O	3,08384	1,45139	0,61956
O	1,62602	7,09371	10,88773
O	-3,15286	14,55965	13,13743
O	-1,65075	9,39896	9,80419
O	3,07346	1,03508	7,34936
O	4,20679	6,11087	0,6292
O	-0,40535	14,25598	2,91744
O	-4,05821	10,33444	6,20799
O	0,45408	2,07995	3,96931
O	4,00427	6,02434	7,73073
O	-0,47411	14,23639	9,76977
O	-4,05538	10,37689	13,18699
O	0,29018	1,85138	10,78723
O	-5,32777	13,02336	0,39239
O	0,56375	11,4936	3,8812
O	5,12973	3,29461	6,37458
O	-1,34389	4,81621	10,06716
O	-5,14222	12,91397	7,32458
O	0,54114	11,50992	10,75143
O	4,84716	3,34849	13,18286
O	-0,62522	4,8358	3,09918
O	1,53748	7,02187	6,47647
O	-3,21312	15,1278	3,83439
O	-1,51135	9,31896	0,43507
O	3,20628	1,12324	3,08403
O	1,53654	7,12472	13,40866
O	-3,18392	15,12616	10,69911
O	-1,4765	9,33528	7,29842
O	3,22511	0,94855	9,92673
O	4,46864	6,25944	3,10193
O	-0,23204	14,34577	0,43094
O	-4,54141	10,09118	3,79033
O	0,15455	1,8922	6,41313
O	4,8784	7,03656	9,98455
O	-0,32905	14,34414	7,2874
O	-4,43027	10,08465	10,73766
O	0,26287	1,94934	13,30402
O	-2,37306	12,26256	1,40021
O	-2,32597	12,28705	4,73757
O	2,34927	4,08317	5,55814

Atome	x	y	z
O	-2,3175	12,18419	8,28145
O	-2,33539	12,23317	11,51555
O	2,15431	4,34438	12,58533
O	2,32761	4,08317	2,17121
O	2,70811	3,35012	8,63391
O	3,61711	5,08559	10,30672
O	0,99483	4,41622	10,24064
P	-1,27797	4,33296	1,79948
P	-5,98807	12,49602	1,6852
P	1,27302	11,99318	5,15749
P	5,9266	3,83011	5,163
P	-1,37687	4,34438	8,60775
P	-5,94568	12,46174	8,55957
P	1,26172	11,99481	12,02359
P	5,86349	3,7697	12,0883
P	0,7802	7,30758	5,15749
P	-3,9638	15,48044	5,13546
P	-0,76821	9,02182	1,7568
P	3,93153	0,82774	1,7568
P	0,76797	7,46594	12,11309
P	-3,86302	15,38248	12,05113
P	-0,75502	8,95815	8,61326
P	3,94	0,65468	8,57333
P	-0,3488	15,21269	1,70723
P	-4,32198	9,28957	5,10104
P	0,28732	1,06283	5,11206
P	4,36037	7,29125	8,56507
P	-0,35351	15,198	8,5692
P	-4,30126	9,32549	12,07454
P	0,3184	1,00079	12,08142
P	4,35094	7,10024	1,81049
P	8,04213	4,34438	8,60775
P	-9,13098	17,38896	5,11206
P	9,0648	-1,12814	8,5692
P	-9,0999	17,32693	12,08142
P	5,45451	-0,84569	5,13546
P	-5,48678	17,15387	1,7568
P	5,55529	-0,94365	12,05113
P	-5,47831	16,98081	8,57333
P	-5,06806	7,10024	1,81049
P	-9,7678	15,21269	1,70723
P	5,09702	9,28957	5,10104
P	9,70632	1,06283	5,11206
P	-5,05863	7,29125	8,56507
P	-9,7725	15,198	8,5692
P	5,11774	9,32549	12,07454

Atome	x	y	z
P	9,7374	1,00079	12,08142
P	0,3191	17,32693	12,08142
P	-5,48678	17,15387	1,7568
P	5,55529	-0,94365	12,05113
P	-5,47831	16,98081	8,57333
P	-5,06806	7,10024	1,81049
P	-9,7678	15,21269	1,70723
P	5,09702	9,28957	5,10104
P	9,70632	1,06283	5,11206
P	-5,05863	7,29125	8,56507
P	-9,7725	15,198	8,5692
P	5,11774	9,32549	12,07454
P	9,7374	1,00079	12,08142
P	0,3191	17,32693	12,08142
O	-4,00329	17,03142	5,23184
O	3,9503	-0,71345	1,56818
O	-3,71884	16,90571	12,33888
O	4,02564	-0,8963	8,5279
O	0,94918	16,06492	1,79672
O	-5,64068	8,50102	5,35024
O	-1,04926	0,28897	4,96887
O	5,48597	8,06184	7,84776
O	1,00757	15,94247	8,66283
O	-5,6548	8,6153	12,332
O	-0,98051	0,15673	12,08555
O	5,68941	7,87899	1,6439
O	-11,02613	16,11226	1,67557
O	-9,82435	14,25598	2,91744
O	-9,65104	14,34577	0,43094
O	-10,92346	16,23307	8,55681
O	-9,89311	14,23639	9,76977
O	-9,74805	14,34414	7,2874
O	-10,46757	16,6151	4,96887
O	-8,96422	18,40608	3,96931
O	-9,26375	18,21833	6,41313
O	-10,39881	16,48286	12,08555
O	-9,12812	18,17752	10,78723
O	-9,15543	18,27547	13,30402
O	-4,05506	17,73834	1,70586
O	-6,33446	17,77753	0,61956
O	-6,21203	17,44937	3,08403
O	-4,07956	17,62896	8,54855
O	-6,34484	17,36121	7,34936
O	-6,1932	17,27468	9,92673
O	1,57932	16,42572	12,13236
O	0,29088	18,17752	10,78723

Atome	x	y	z
O	0,26357	18,27547	13,30402
O	-6,27177	8,06348	1,84078
O	-5,21221	6,11087	0,6292
O	-4,95036	6,25944	3,10193
O	-6,3603	8,13694	8,63667
O	-5,41473	6,02434	7,73073
O	-4,5406	7,03656	9,98455
O	10,42587	-0,38366	8,66283
O	8,94419	-2,08975	9,76977
O	9,08925	-1,98199	7,2874
O	4,02844	-1,4416	5,13409
O	6,28053	-1,38609	6,32915
O	6,20519	-1,19834	3,83439
O	4,03128	-1,24242	12,04425
O	6,26544	-1,76649	13,13743
O	6,23438	-1,19997	10,69911
O	6,84877	5,13294	7,99921
O	9,29487	4,6007	7,72935
O	8,07511	4,81621	10,06716
O	10,89496	0,0849	5,17126

Annexe 8 : diagramme de diffraction des rayons X en fonction des conditions d'élaboration des apatites aux iodates

La pureté des poudres élaborées par précipitation a été suivie par diffraction des rayons X.

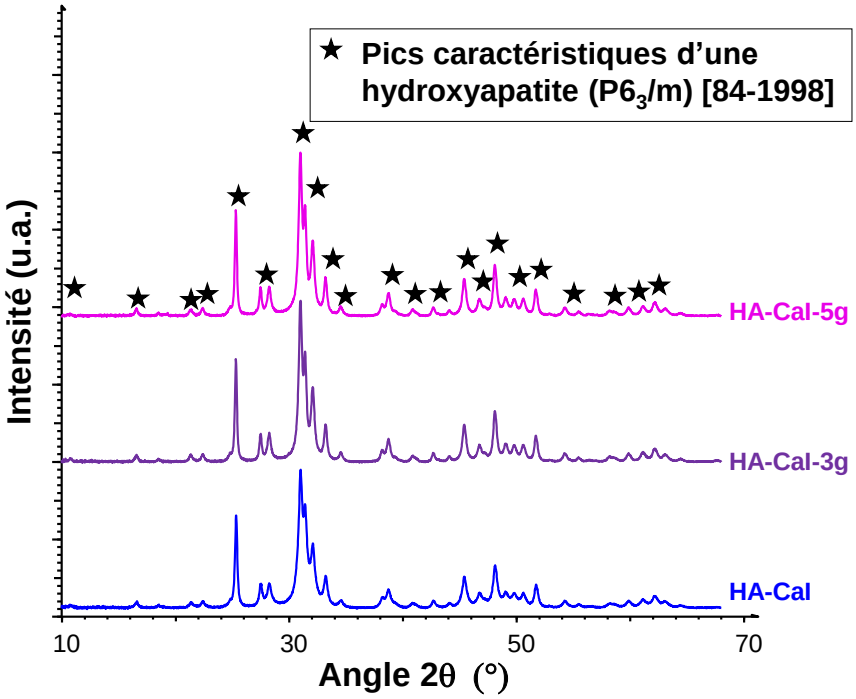


Figure A3 *: DRX de poudres d'apatite aux iodates élaborées avec des concentrations différentes en réactifs ($[IO_3^-]$ = 1,13.10^{-2} mol.L^{-1} pour HA-CaI, $[IO_3^-]$ = 2,27.10^{-2} mol.L^{-1} pour HA-CaI-3g et $[IO_3^-]$ = 3,79.10^{-2} mol.L^{-1} pour HA-CaI-5g)*

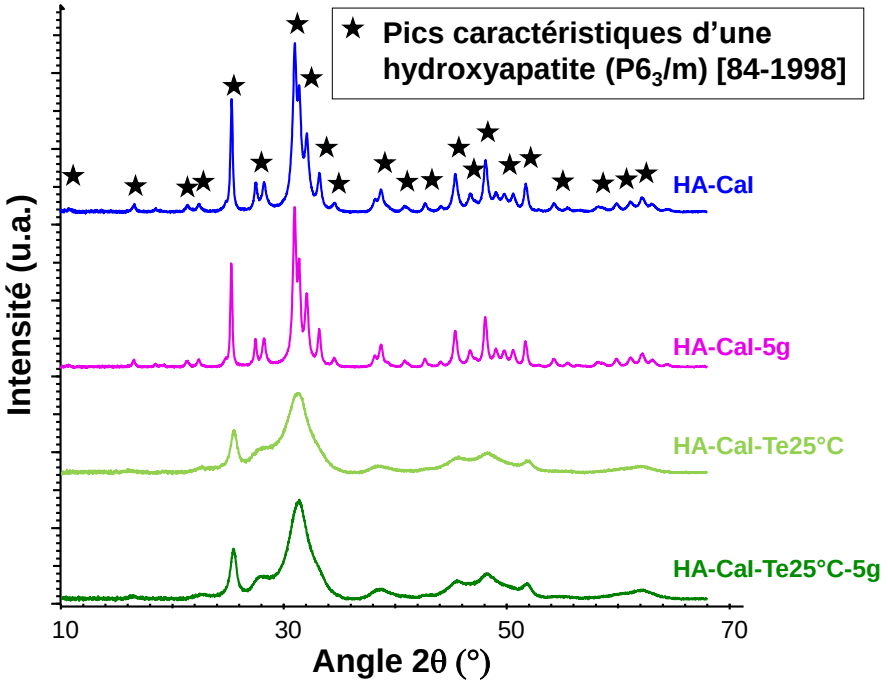


Figure A4 *: DRX de poudres d'apatite aux iodates élaborées à différentes températures d'élaboration (T = 90°C pour HA-CaI et HA-CaI-5g et T = 25°C pour HA-CaI-Te=25°C et HA-CaI-Te=25°C-5g*

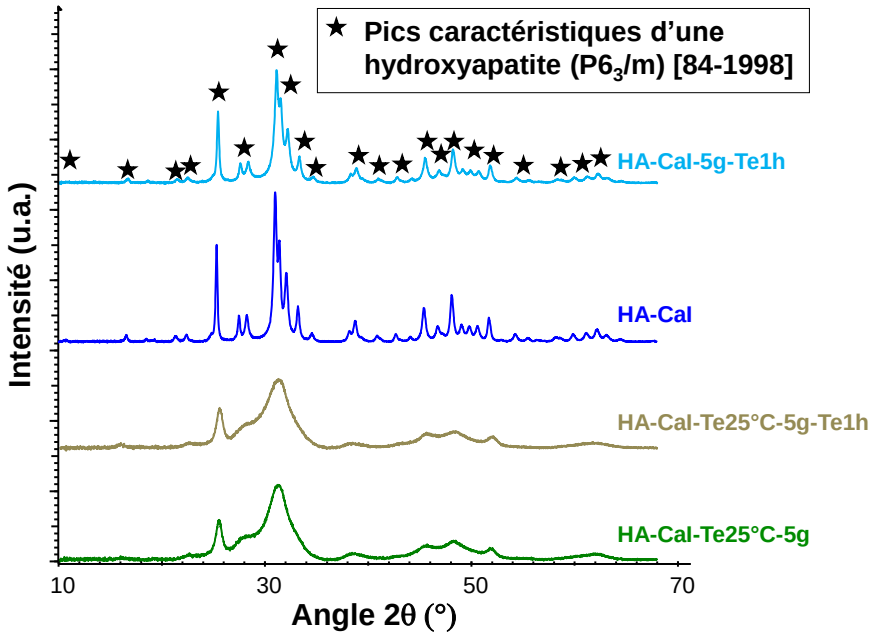


Figure A5 *: DRX de poudres d'apatite aux iodates élaborées avec (courbes verte et bleue) et sans (courbes kaki et cyan) temps de maturation*

Annexe 9 : dénomination des différentes apatites aux iodates en fonction des modifications des conditions d'élaboration par rapport au protocole expérimental de référence

La dénomination des différentes apatites aux iodates et les conditions d'élaboration de ces différentes apatites aux iodates sont indiqués dans le ***Tableau A8***. Les conditions de synthèses de HA-CaI sont considérées comme étant les conditions expérimentales de référence. Les écarts éventuels à ce protocole sont indiqués par une modification du nom de l'échantillon. Dans les conditions de synthèse de référence, la concentration en ions IO_3^- est de 1,135 $mol.L^{-1}$. Ainsi, une modification de la concentration en iodate (i.e. concentration en iodate) est indiquée par l'ajout de « 3g » ou « 5g ». La synthèse de HA-CaI a été effectuée à une température de 90°C, par conséquent, toutes les synthèses réalisées à température ambiante sont noté « Te=25°C ». Lors de la synthèse de HA-CaI, après un ajout goutte à goutte d'une heure, un temps de palier de 5 h a été suivi. Par conséquent, les synthèses effectuées sans temps de palier sont notées « te1h ». La synthèse de HA-CaI a été effectuée dans un volume de solution de 200 mL. Par conséquent, la synthèse effectué dans un volume de 400 mL est indiquée par l'annotation « 400 mL ».

***Tableau A8** : dénomination des différentes apatites aux iodates en fonction des modifications des conditions d'élaboration par rapport au protocole expérimental de référence*

Echantillon	Température d'élaboration (°C)	Concentration en iodate ($*10^{-2}$ $mol.L^{-1}$)	Temps d'élaboration (h)	Quantité d'ammoniaque ajoutée (mL)	Volume total de solution (mL)
HA-CaI	90	1,135	6	1,0	200
HA-CaI-3g	90	2,273	6	2,5	200
HA-CaI-5g	90	3,787	6	4,5	200
HA-CaI-Te25°C	25	1,135	6	1,0	200
HA-CaI-Te25°C-5g	25	3,787	6	4,5	200
HA-CaI-5g-te1h	90	3,787	1*	4,5	200
HA-CaI-Te25°C-5g-te1h	25	3,787	1*	4,5	200
HA-CaI-Te25°C-10g-400mL	25	3,787	6	9	400
HA-CaI-4,5mL	90	1,135	6	4,5	200
HA-CaI-5g-1mL	90	2,273	6	1,0	200

* : Pas de maturation de la poudre

Annexe 10 : tableaux récapitulatifs des données servant à l'étude de l'impact des conditions d'élaboration sur la composition chimique et la morphologie des apatites aux iodates

***Tableau A9** : influence de la concentration en iodate sur le taux d'incorporation, le coefficient de partage et la taille des aiguilles d'apatite aux iodates*

Echantillon	Concentration en iode (10^{-2} mol.L^{-1})	Coefficient de partage (+/- 5 %)	Taux d'incorporation (+/- 1 $\%_{mass.}$)	Longueur des aiguilles (+/- 10 nm)	Diamètre des aiguilles (+/- 10 nm)
HA-CaI	1,135	32	7	125	95
HA-CaI-3g	2,273	35	8	122	83
HA-CaI-5g	3,787	43	10	116	68

***Tableau A10** : variation du taux d'incorporation, du coefficient de partage et de la taille des aiguilles d'apatite aux iodates en fonction de la température d'élaboration*

Echantillon	Température d'élaboration (°C)	Coefficient de partage (+/- 5 %)	Taux d'incorporation (+/- 1 $\%_{mass.}$)	Longueur des aiguilles (+/- 10 nm)	Diamètre des aiguilles (+/- 10 nm)
HA-CaI	90	32	7	125	95
HA-CaI-Te25°C	25	15	3	52	39
HA-CaI-5g	90	43	10	116	68
HA-CaI-Te25°C-5g	25	31	7	49	31

***Tableau A11** : influence du temps de maturation sur le taux d'incorporation, le coefficient de partage en iode, la taille des cristaux et la surface spécifique des poudres*

Echantillon	Temps de maturation (h)	Coefficient de partage (+/- 5 %)	Taux d'incorporation (+/- 1 $\%_{mass.}$)	Longueur des aiguilles (+/- 10 nm)	Diamètre des aiguilles (+/- 10 nm)	Surface spécifique (+/- 1 m².g^{-1})
HA-CaI-5g	5	43	10	116	68	64
HA-CaI-5g-te1h	0	40	10	114	44	71
HA-CaI-Te25°C-5g	5	31	7	49	31	118
HA-CaI-Te25°C-5g-te1h	0	30	7	45	22	137

Annexe 11 : évolution de l'apatite aux iodates sous stœchiométrique en calcium en fonction de la température

L'évolution du matériau sous-stœchiométrique en fonction de la température a été décomposée en deux étapes :

- T < Température de décomposition :

En dessous de la température de décomposition de la structure apatitique, le mécanisme de volatilisation de l'iode est considéré comme étant comparable à celui explicité dans le cas d'une apatite aux iodates stœchiométrique (***Équation A4***).

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x-y}(IO_3)_{y\ (s)} \rightarrow Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x-y}(IO_3)_{y-v}O_{\frac{v}{2}\ (s)} + \frac{v}{2}\ I_{2\ (g)} + \frac{5v}{4}\ O_{2\ (g)} \qquad \textbf{\textit{Équation A4}}$$

Avec x : l'écart à la stœchiométrie et $x \leq 1$;

y : le nombre de sites cristallographiques occupés par les ions iodate et $y \leq 2\text{-}x$

v : le nombre d'ions iodate qui se sont volatilisés et $v \leq y$

- T > Température de décomposition (supérieure à 650 °C)

A une température proche (et supérieure) de la température de décomposition de l'hydroxyapatite, une équation chimique de décomposition-volatilisation est proposée (***Équation A5***).

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x-y}(IO_3)_{y-v}O_{\frac{v}{2}\ (s)} \rightarrow (1-x)\ Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2.z}O_{z\ (s)} + 3.x\ Ca_3(PO_4)_{2\ (s)} + (x-(\frac{y}{2}-(1-x).z))\,H_2O_{\ (g)} + \left(\frac{y-v}{2}\right) I_{2\ (g)} + \left(\frac{5.(y-v)}{4}\right) O_{2\ (g)} \qquad \textbf{\textit{Équation A5}}$$

Avec x : l'écart à la stœchiométrie et $x \leq 1$;

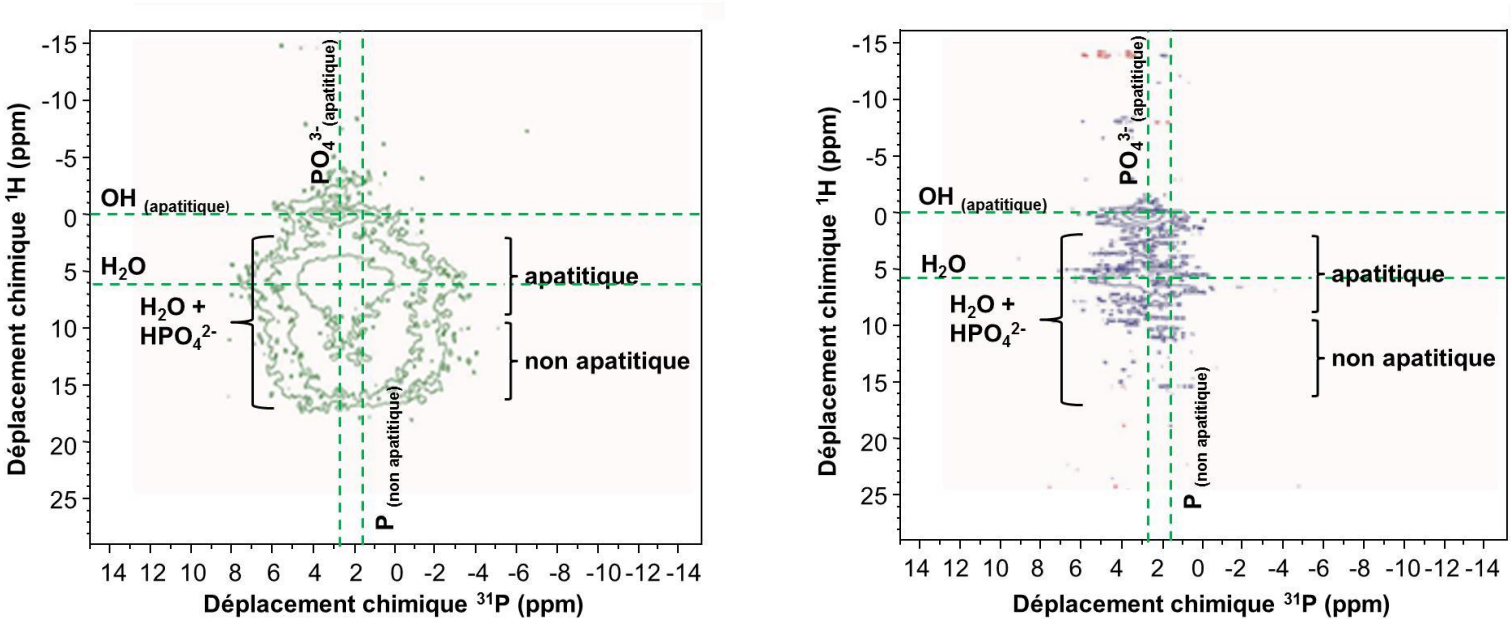
y : le nombre de sites cristallographiques occupés par les ions iodate et $y \leq 2\text{-}x$

v : le nombre d'ions iodate qui se sont volatilisés avant la décomposition du matériau et $v \leq y$

z : le nombre d'ions O^{2-} incorporés dans la structure de l'apatite après décomposition de celle-ci : $0<z<y/(2.(1-x))$ si $y/(2.(1-x)) \leq 1$ et $y < x/2$ ou $y/(2.(1-x))<z<1$ si $y/(2.(1-x)) \leq 1$ et $y > x/2$ ou $0<z<1$ si $y/(2.(1-x)) > 1$

Annexe 12 : caractérisation de la présence d'un environnement non apatitique à la surface des grains possédant une couche hydratée

Il a été démontré qu'une couche hydratée se compose entre autres d'ions HPO_4^{2-} non apatitiques et d'eau. Cet environnement non apatitique permet d'ailleurs de quantifier la proportion en couche hydratée par IR-TR. Les deux poudres choisies pour l'étude du frittage SPS se caractérisent par des proportions différentes en couche hydratée. Afin de connaître l'environnement local autour de l'atome de phosphore et du proton, des spectres 2D en RMN ^1H-^{31}P ont été réalisées (***Figure A6***). Une séquence de type CPMAS a été utilisée pour obtenir ces spectres.



(a) (b)

Figure A6 *: spectre 2D en ^1H-^{31}P de HA-CaI-5g-lyo (taux d'hydratation médian) (a) et de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo (taux d'hydratation maximal) (b)*

Les spectres 2D des deux poudres révèlent une tâche de corrélation entre un signal centré à 2,9 ppm en RMN ^{31}P correspondant aux ions PO_4^{3-} apatitiques et d'un signal centré à 0 ppm en RMN ^1H correspondant aux ions OH^- apatitiques (***Figure A6***).

Une deuxième tâche de corrélation, correspondant à un signal en RMN^1H entre 5 ppm et 15 ppm, est liée à la présence d'eau et d'ions HPO_4^{2-} : elle est observée uniquement pour la poudre possédant une quantité importante de couche hydratée (***Figure A6, a***). Cette tâche est centrée à 2,9 ppm (en RMN ^{31}P) sur une gamme de déplacements chimiques compris entre 5 ppm et 8 ppm en RMN ^1H. Pour un déplacement chimique en RMN^1H supérieur à 8 ppm, cette

tâche n'est plus centrée à 2,9 ppm mais vers 1,9 ppm, démontrant que les protons sont dans un deuxième environnement phosphatique (non apatitique). Ainsi, cette zone de la seconde tâche est caractéristique de la couche hydratée. De plus, pour apatite stœchiométrique (***Figure A6, b***), cette deuxième tâche de corrélation est beaucoup plus faible en intensité, démontrant que la proportion en couche hydratée y est beaucoup plus faible.

Annexe 13 : mesure du taux d'hydratation après frittage

Le taux d'hydratation des pastilles après frittage a ensuite été déterminé par intégration des bandes de vibration observées sur les spectres IR-TR (***Tableau A12***).

Tableau A12 *: taux d'hydratation des apatites aux iodates après traitement thermique déterminé par spectroscopie IR-TR*

Poudre initiale	Température de palier (°C)	Temps des paliers (min)	Taux d'hydratation avant frittage (+/- 0,04)	Taux d'hydratation après frittage (+/- 0,04)
HA-CaI-5g	200	13	0,09	0,03
HA-CaI-5g	250	13	0,09	0,03
HA-CaI-5g-Te=25°C	150	13	0,20	0,16
HA-CaI-5g-Te=25°C	200	13	0,20	0,13
HA-CaI-5g-Te=25°C	200	30	0,20	0,12
HA-CaI-5g-Te=25°C	250	13	0,20	0,13
HA-CaI-5g-Te=25°C	250	30	0,20	0,11

* : Taux d'hydratation avant frittage

La présence de la couche hydratée après traitement thermique dans les échantillons issus de la poudre HA-CaI-5g-lyo peut être remise en question à cause de sa faible teneur (teneur inférieure à l'erreur de mesure). Elle est en revanche indiscutable dans le cas de HA-CaI-Te25°C-5g-lyo après traitement thermique (***Tableau A12***), ce qui est en accord avec les observations RMN ^{1}H-^{31}P effectuées. Ce dernier résultat montre que **la totalité de la couche hydratée n'a pas été détruite lors du traitement thermique**

Annexe 14 : caractérisation des poudres de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) après 6 jours d'altération à 50 °C en eau pure

Après 6 jours d'altération, la poudre a été analysée par DRX et MEB (***Figure A7***).

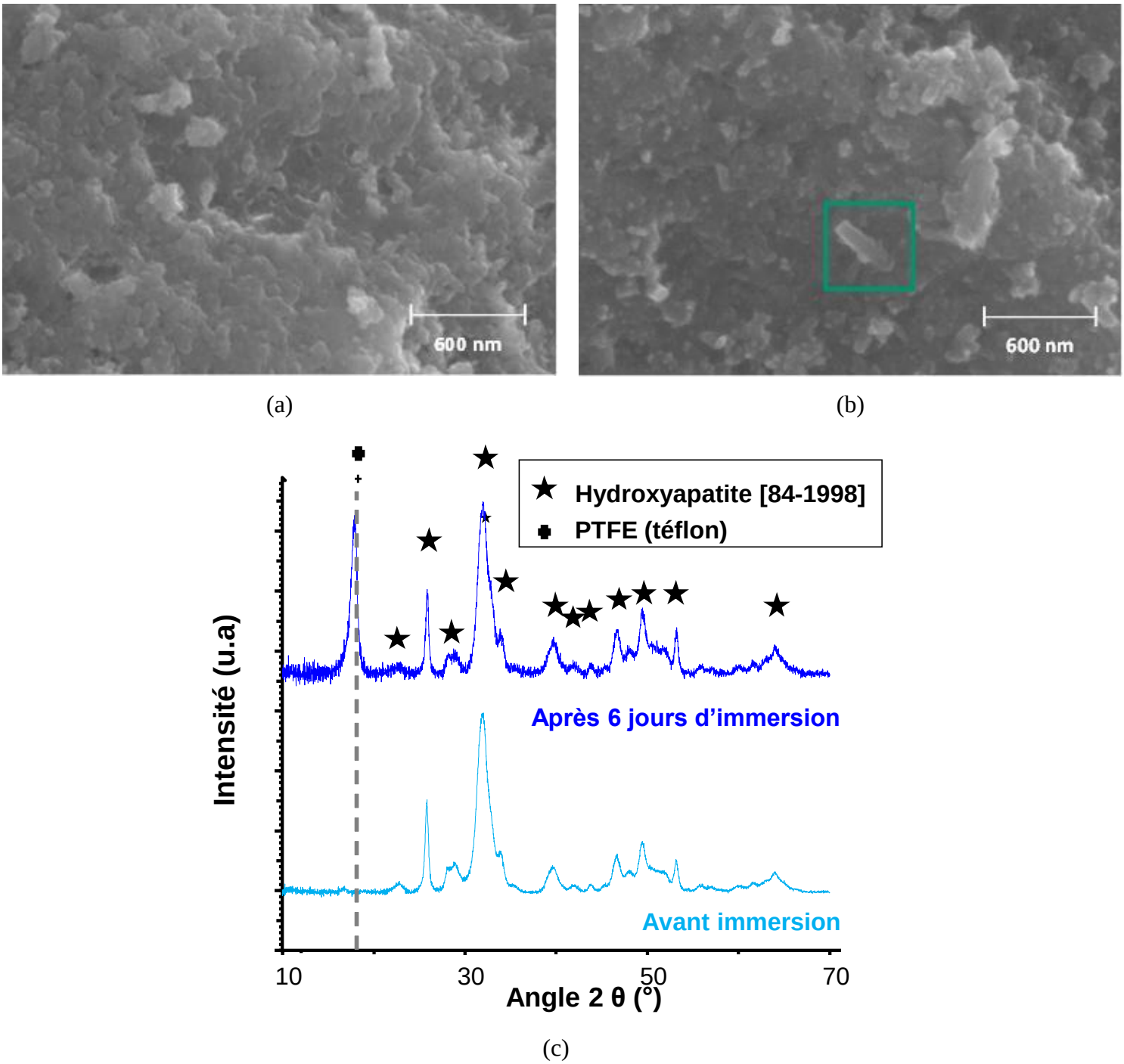


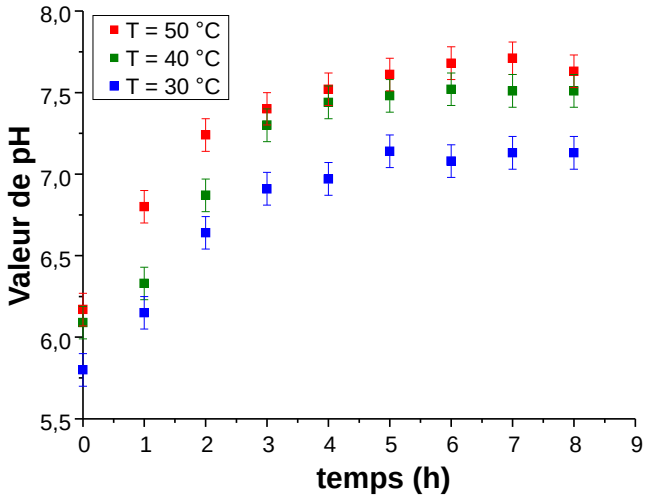
Figure A7 *: photos MEB avant (a) et après six jours de lixiviation (b) ; diffractogramme de la poudre P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) à l'issue du test (c)*

Des aiguilles de morphologie comparable à celle d'une hydroxyapatite ou d'une apatite aux iodates (avant lixiviation) ont été observées sur les clichés MEB des grains lixiviés (***Figure A7, b encadré vert***). Notons que pour les mêmes raisons que précédemment, l'analyse de la composition chimique d'un cristal isolé ne peut être effectuée, ce qui empêche notamment la mise en évidence d'éventuelles hétérogénéités de composition.

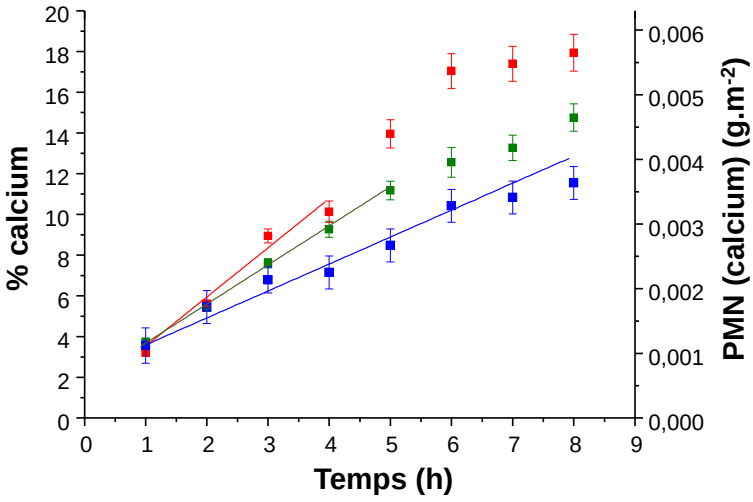
Après lixiviation, la poudre est toujours constituée d'**une seule phase de structure apatitique** [84-1998] (***Figure A7, c***). Par conséquent, soit ces aiguilles observées au MEB présentent un faible de degré de cristallinité, soit leur quantité est trop faible par rapport au seuil de détection de la DRX, soit ils possèdent aussi une structure apatitique ce qui ne permet pas les distinguer aisément de la phase majoritaire d'apatite aux iodates.

Annexe 15 : effet de la température sur le régime initial d'altération d'une apatite aux iodates stœchiométrique P(HA-CaI-5g-lyo)

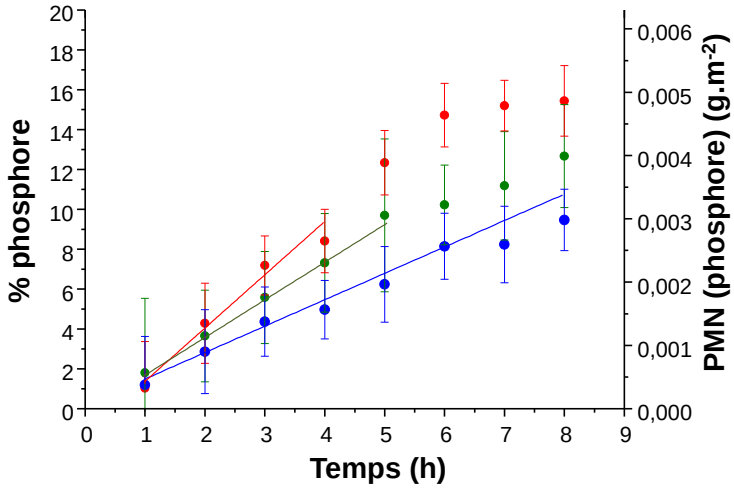
Quelle que soit la température, la valeur de pH augmente lors des premières heures de lixiviation avant de se stabiliser (***Figure A8, a***). En parallèle, la concentration en chaque élément augmente au cours des 8 premières heures (***Figure A8, b, c et d***).



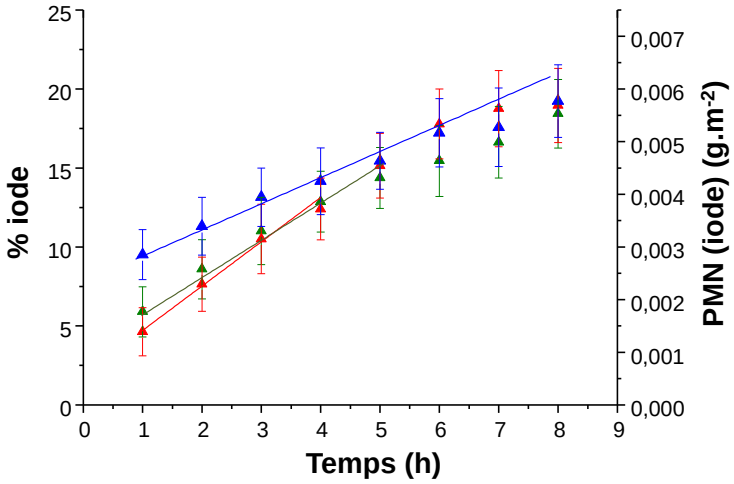
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure A8 *: évolutions de la valeur de pH (a), des pourcentages en élément relâché en solution et des pertes de masse normalisées en calcium (b), en phosphore (c) et en iode (d) pour P(HA-CaI-5g-lyo) au cours des 8 premières heures*

Au bout de six heures de lixiviation à une température de 40 °C, la solubilité apparente (Q) est supérieure à la constante de solubilité de hydroxyapatite (***Figure A9***, **a**), marquant la fin du régime d'altération initial. Dans le cas d'une altération à 30 °C, ce régime initial perdure durant les huit premières heures, avant d'atteindre la même limite de solubilité (***Figure A9, b***). En conclusion**, il existe bien un régime initial dont la vitesse d'altération peut être mesurée sur la gamme de température 30 °C – 50 °C.**

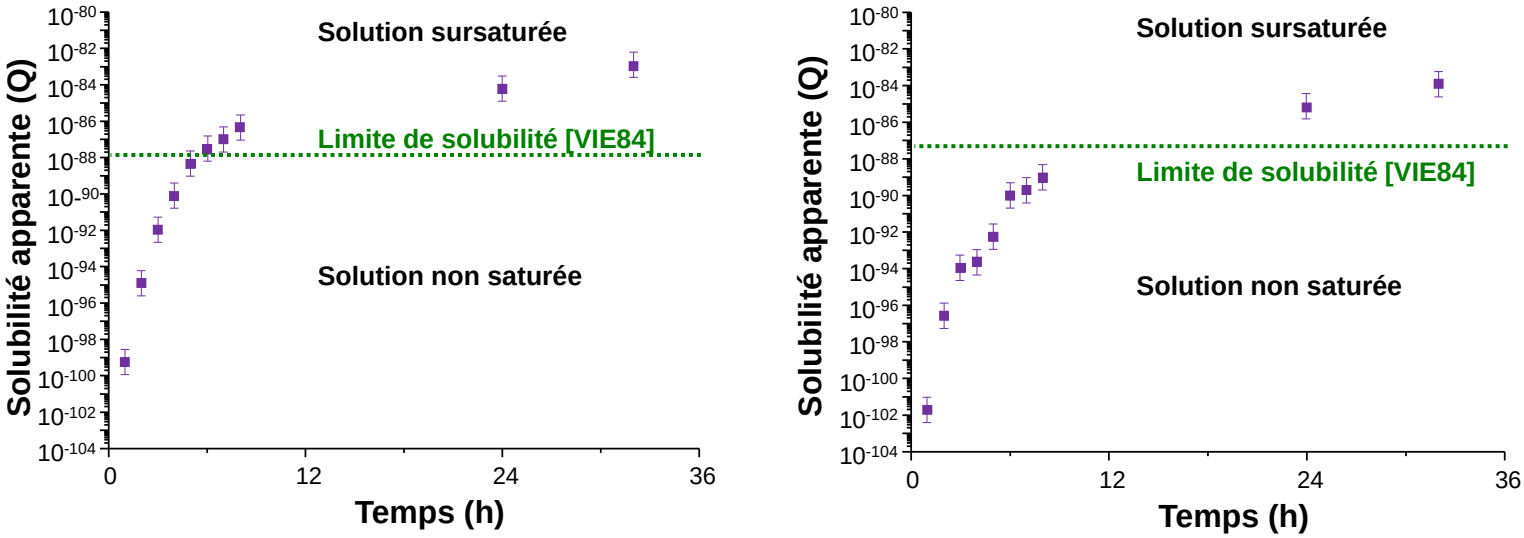


***Figure A9** : solubilité apparente au cours des 32 premières heures à 40 °C (a) et à 30 °C (b) avec en pointillé la limite de solubilité de l'hydroxyapatite à 40 °C (Ks (40°C) = 1,2.10^{-88}) et à 30°C (Ks (30°C) = 4,8.10^{-88}).*

Au cours du régime initial d'altération, les rapports Ca/P et I/P du liquide sont comparables à ceux du solide dans la gamme de température étudiée (***Tableau A13***). Donc, **la dissolution de cette apatite aux iodates est congruente pour toutes les températures**. En conclusion, **le calcium, le phosphore et l'iode peuvent donc être indifféremment utilisés comme traceurs de l'altération**.

***Tableau A13** : rapports élémentaires entre le solide et la solution en fonction de la température pour P(HA-CaI-5g-lyo)*

Température (°C)	Rapport	Solide avant lixiviation	Solution d'altération au cours du régime initial d'altération
50	Ca/P	1,67 +/- 0,01	1,9 +/- 0,3
	I/P	0,16 +/- 0,02	0,19 +/- 0,06
40	Ca/P	1,67 +/- 0,01	1,8 +/- 0,3
	I/P	0,16 +/- 0,02	0,18 +/- 0,04
30	Ca/P	1,67 +/- 0,01	1,9 +/- 0,3
	I/P	0,16 +/- 0,02	0,19 +/- 0,04

Annexe 16 : effet de la température sur le régime initial d'altération d'une apatite aux iodates sous-stœchiométrique P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo)

Quelle que soit la température, les évolutions de la valeur de pH (***Figure A10, a***) et de la quantité d'élément relâchée (***Figure A10, b, c et d***) suivent les mêmes tendances que pour l'apatite stœchiométrique, au détail près qu'un relâchement important d'iode aux premiers instants de lixiviation est observé.

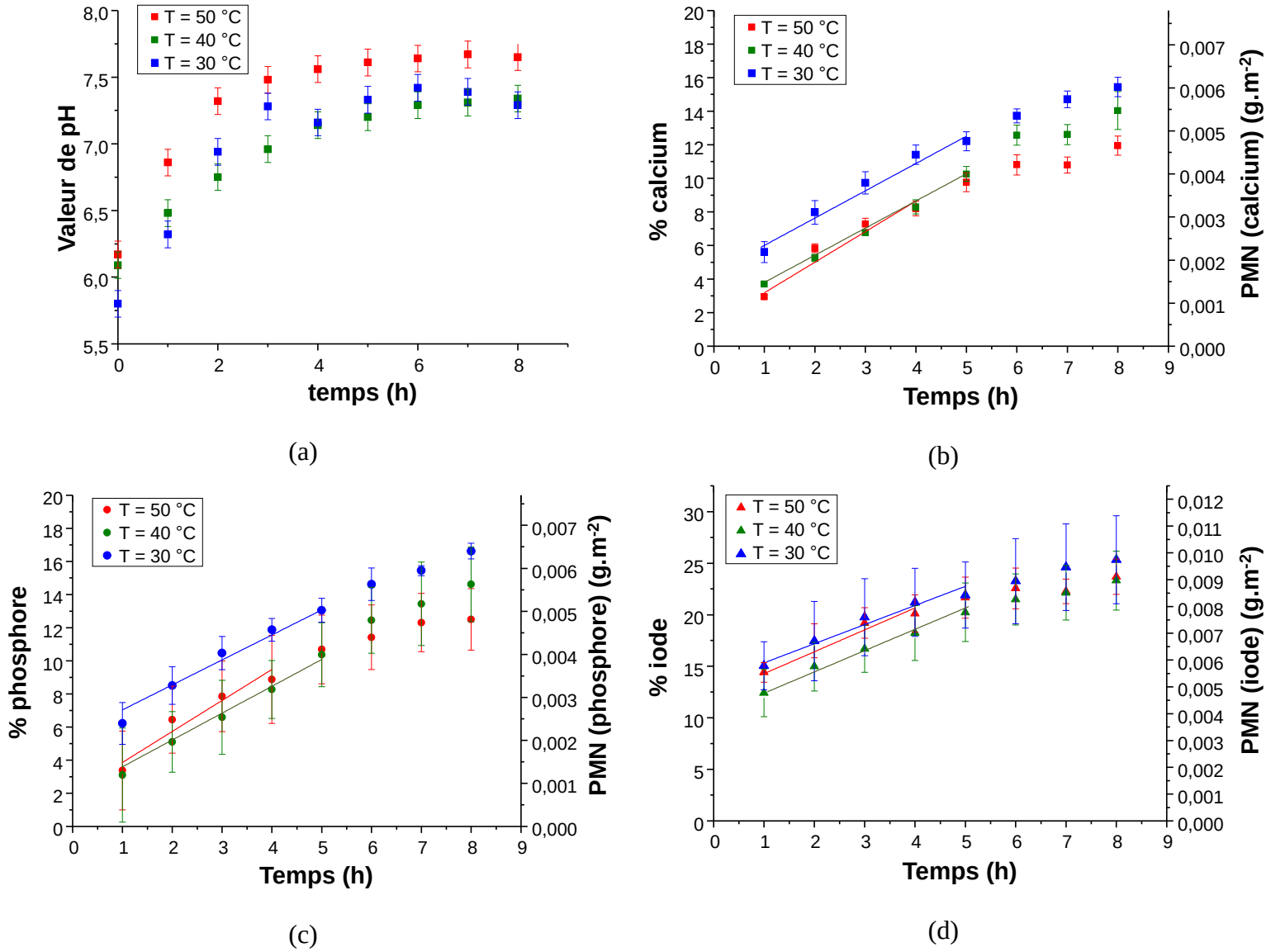


Figure A10 *: évolutions de la valeur de pH (a), des pourcentages en élément relâché en solution et des pertes de masse normalisées en calcium (b), en phosphore (c) et en iode (d) pour P(HA-CaI-Te25°C-g-lyo) au cours des 8 premières heures*

La proportion d'iode relâché avant la première heure est semblable pour toutes les températures (***Figure A10, d***). Ce résultat tend à prouver que la libération d'iode labile est très rapide quelle que soit la température.

Après six heures de lixiviation, la constante de solubilité apparente (Q) est supérieure à la constante de solubilité d'une hydroxyapatite de composition $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (***Figure A11***). Une précipitation d'hydroxyapatite peut donc se produire à partir de ce moment. Ainsi, **le régime initial d'altération est limité aux cinq premières heures de lixiviation pour les deux températures (30 °C et 40 °C)**.

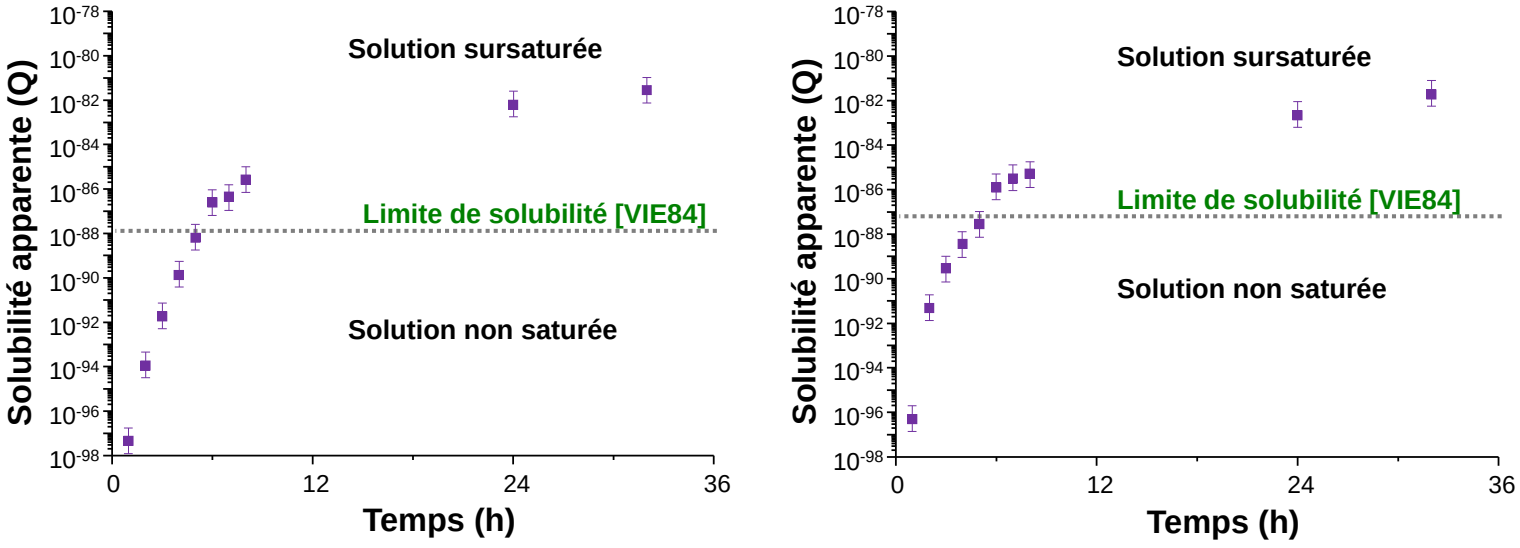


Figure A11 *: solubilité apparente au cours des 32 premières heures à 40 °C (a) et à 30 °C (b)*

Durant le régime initial d'altération, les rapports Ca/P du liquide et du solide sont comparables pour toutes les températures dès la première heure de lixiviation (***Tableau A14***). Ce résultat montre la congruence de la dissolution pour ces deux éléments pendant cette période. **Le calcium et le phosphore peuvent donc être utilisés comme traceurs de l'altération**.

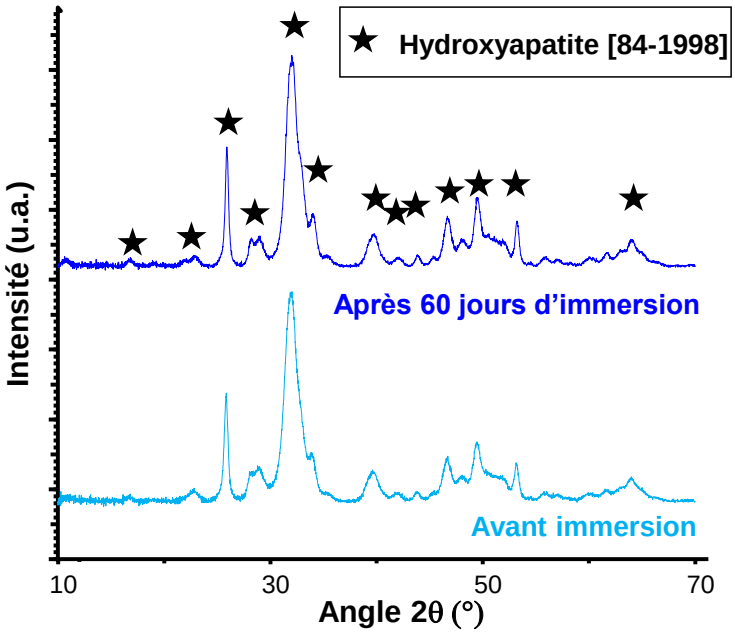
***Tableau A14** : rapports élémentaires dans le solide et dans la solution en fonction de la température pour P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo)*

Température (°C)	Rapport	Solide avant lixiviation	Solution d'altération après une heure de lixiviation	Solution d'altération entre 1 heure et la fin du régime initial d'altération
50	Ca/P	1,54 +/- 0,01	1,3 +/- 0,3	1,5 +/- 0,3
	I/P	0,16 +/- 0,02	0,65 +/- 0,06	0,14 +/- 0,04
40	Ca/P	1,54 +/- 0,01	1,7 +/- 0,3	1,6 +/- 0,2
	I/P	0,16 +/- 0,02	0,60 +/- 0,10	0,13 +/- 0,03
30	Ca/P	1,54 +/- 0,01	1,4 +/- 0,2	1,5 +/- 0,2
	I/P	0,16 +/- 0,02	0,41 +/- 0,09	0,15 +/- 0,02

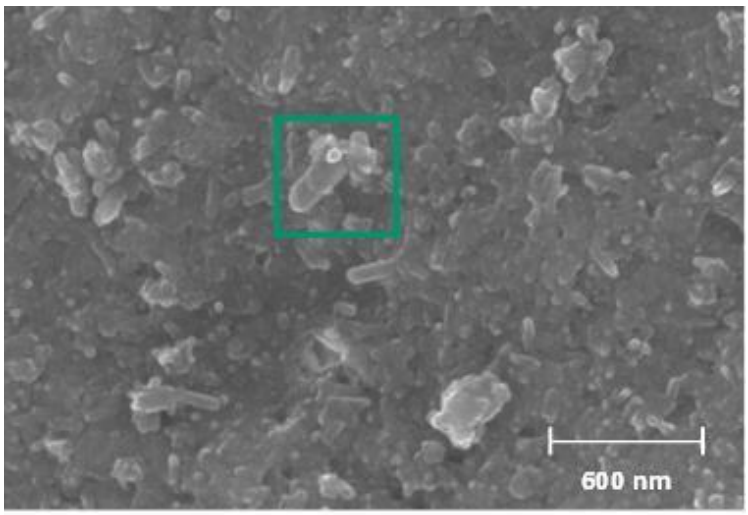
Comme il a été observé sur la ***Figure A10***, ***d***, une quantité importante d'iode labile est relâchée pendant la première heure de lixiviation quelle que soit la température. Le rapport I/P en solution après une heure de lixiviation est très supérieur à celui du solide (***Tableau A14***). Néanmoins, en soustrayant la quantité d'iode relâchée après une heure de lixiviation des taux de relâchement d'iode entre la 2ème heure de lixiviation et la fin du régime initial d'altération, le rapport I/P en solution est équivalent à celui du solide quelle que soit la température (***Tableau A14***). **Ainsi, l'iode est donc également considéré comme traceur de l'altération à partir de la deuxième heure de lixiviation.**

Annexe 17 : caractérisation des poudres de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) après 60 jours d'altération à 50°C en eau pure

Les caractérisations du solide après lixiviation montrent **une absence de phases secondaires cristallisées (autres que la structure apatitique)** (***Figure A12, a***) ainsi que **la présence d'aiguilles en surface des grains altérés dont la morphologie** (***Figure A12***, ***b encadré vert***) **et la composition élémentaire est identique à celles observées sur les poudres avant**.



(a)

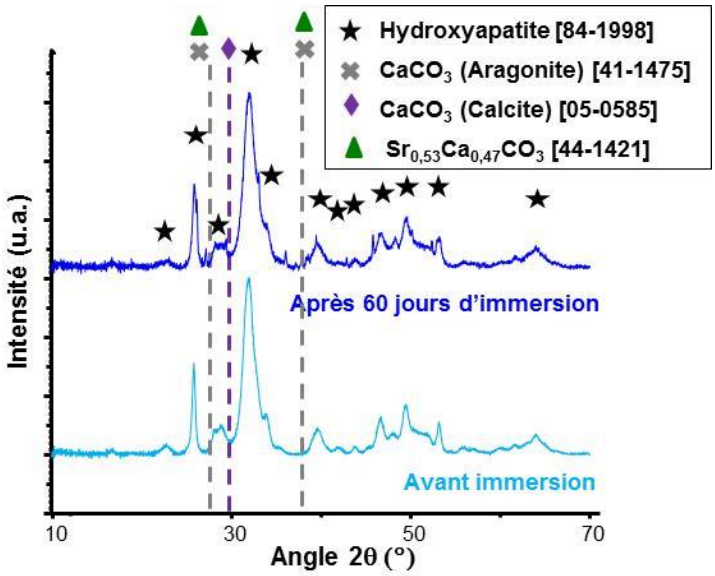


(b)

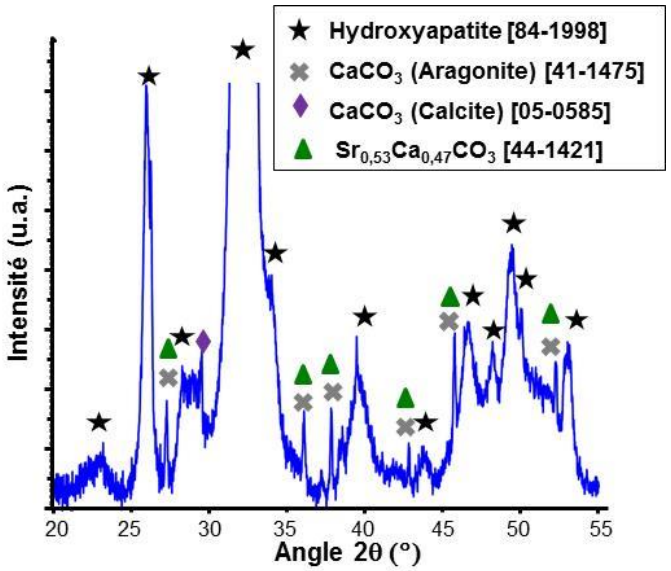
Figure A12 *: DRX (a) et photo MEB (b) de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) après 60 jours d'altération*

Annexe 18 : caractérisation des poudres de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) après 60 jours d'altération à 50°C en eau du COx

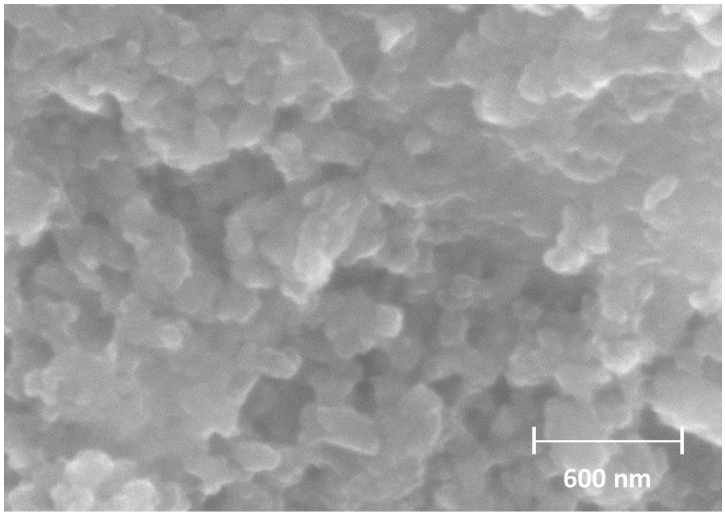
Après altération, **la poudre s'avère constituée des mêmes phases cristallisées que dans le cas précédent** (***Figure A13, a et b***). La **surface de tous les grains est formée d'aiguilles dont la taille et la morphologie est comparable avec celles observées sur les poudres avant lixiviation** (***Figure A13, c***).



(a)



(b)



(c)

Figure A13 *: diffractogramme de rayons X (a) et zoom sur la plage angulaire 20° < 2 θ < 55° de la poudre après altération (b) ; photos MEB de P(HA-CaI-Te25°C-5g-lyo) après altération en eau du COx (c)*

Annexe 19 : choix de l'atmosphère de frittage

La densification par frittage SPS peut être réalisée sous un vide primaire ou sous une atmosphère de gaz neutre. Le comportement de la poudre HA-CaI-Te25°C-5g-lyo avant le début du traitement thermique a été investigué (***Figures A14 et A15***).

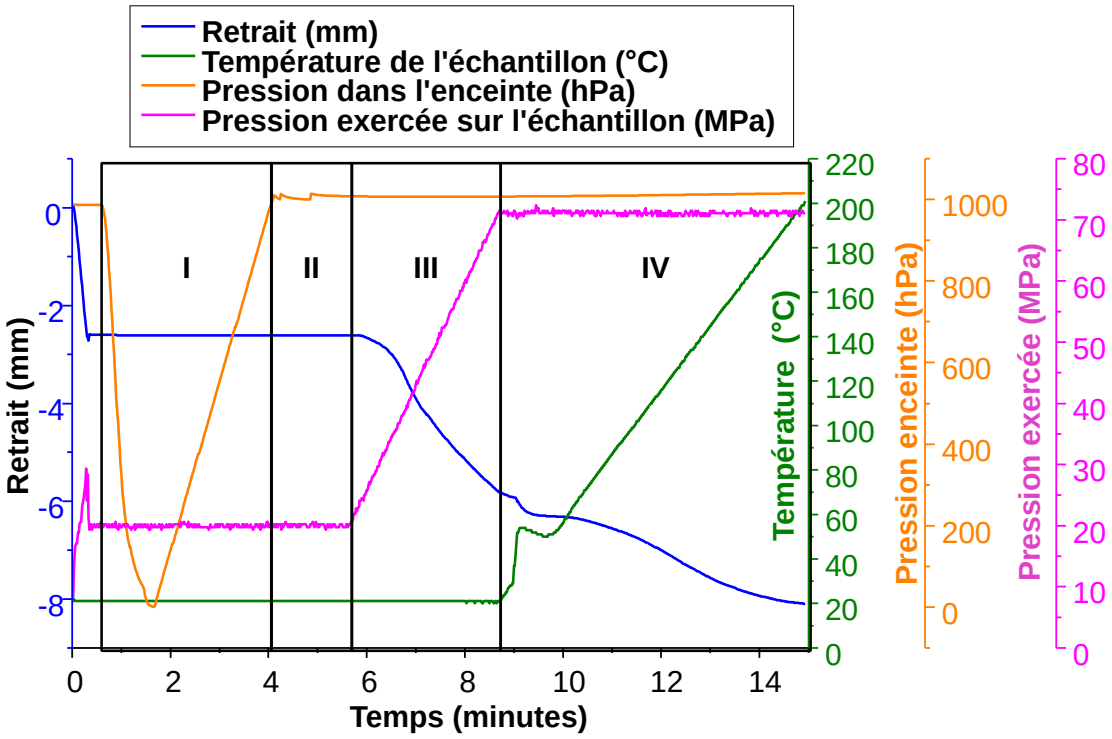


Figure A14 *: mesure du retrait de la poudre avant frittage sous une atmosphère d'argon (1 atm)*

Pour l'essai réalisé sous une atmosphère d'argon, aucun retrait du matériau n'a été observé avant l'application de la pression de 100 MPa (phases I et II sur la ***Figure A14***).

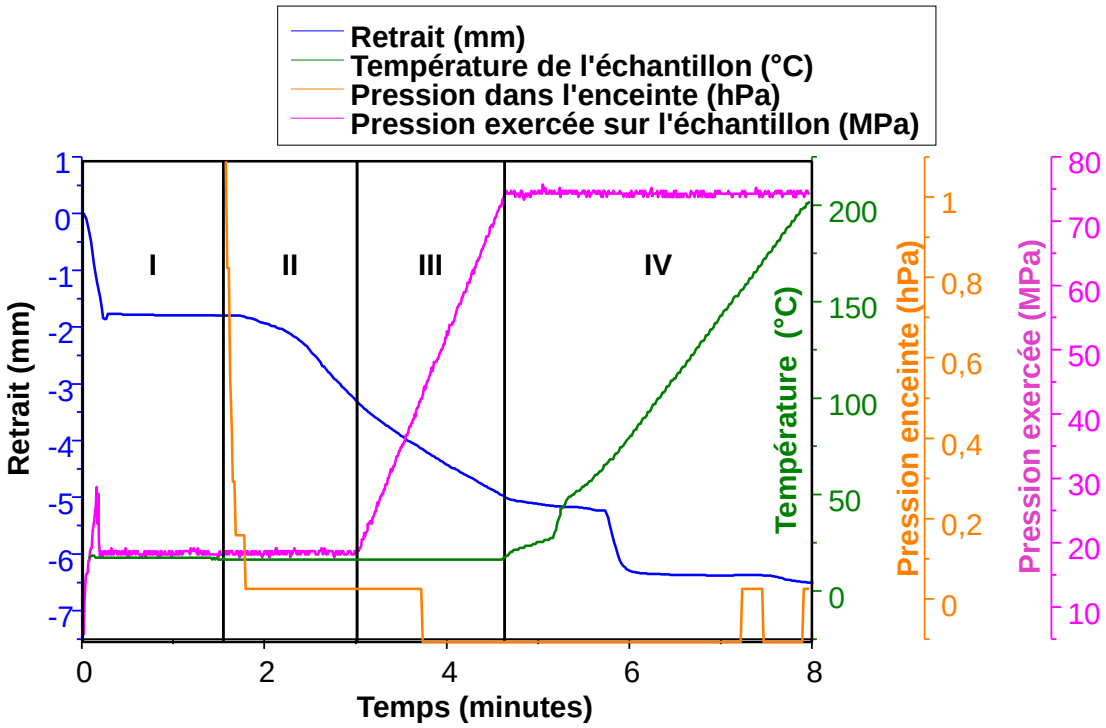


***Figure A15** : mesure du retrait de la poudre avant frittage sous vide*

Pour l'essai réalisé sous vide, un début de retrait du matériau a été observé avant l'application de la pression de 100 MPa (Phase II de la ***Figure A15***) et le début du traitement thermique. Ce retrait montre qu'une réorganisation du compact granulaire se produit sous l'effet du vide primaire (pour une pression exercée par les pistons de 18 MPa). Il est la manifestation indirecte d'un début de destruction de la couche hydratée alors que le traitement thermique n'a pas encore commencé.

Par conséquent, l'ensemble des essais de densification par frittage SPS ont été effectués sous une atmosphère d'argon.

Résumé :

Afin d'éviter le relâchement d'iode 129 (déchet de moyenne activité à vie longue) dans l'environnement, un nouveau matériau incorporant l'iodate dans une hydroxyapatite phosphocalcique a été étudié. Deux méthodes de préparation de ce matériau ont été développées : élaboration par précipitation suivi d'un frittage SPS et élaboration par voie cimentaire. Une quantité pondérale d'iode (taux d'incorporation maximal de $10\%_{mass.}$) est incorporé uniquement sous forme iodate dans la structure apatitique préparée à partir des deux méthodes d'élaboration. Un monolithe ayant un taux de densification de 88,6 % a été obtenu après mise en forme de poudres précipitées par frittage SPS. Ce matériau présente une résistance à la lixiviation satisfaisante, caractérisée par une vitesse d'altération initiale en eau pure à 50 °C de 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$ (comparable à celle d'un verre R7T7 lixivié dans les mêmes conditions) et par une vitesse d'altération résiduelle à 50 °C de 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$ dans l'eau souterraine d'un site potentiel de stockage. Dans l'ensemble, ce matériau est un candidat potentiel pour un conditionnement de l'iode radioactif.

Mots clés : iode, apatite, déchets nucléaires, conditionnement, iodate, frittage SPS, ciment apatitique, lixiviation

Abstract:

In order to avoid the release of ^{129}I (long-lived intermediate-level waste) in the environment, we describe a novel material incorporating iodate in a calcium phosphate based hydroxyapatite. This material is prepared by two synthetic processes: a wet precipitation route followed by a spark plasma sintering and a cementitious route. A high iodine content (with a maximum incorporation rate of 10 wt.%) is reached for both processes, by incorporation of the iodate in the apatitic structure. A monolith with relative density of 88.6% was obtained after shaping of the precipitated powders by spark plasma sintering. This material reveals satisfactory leaching properties, with an initial leaching rate in pure water at 50 °C of 10^{-2} $g.m^{-2}.j^{-1}$, and a residual leaching rate at 50 °C of 10^{-5} $g.m^{-2}.j^{-1}$ in underground water of potential geological repositories. All in all, this material is a potential candidate for the conditioning of radioactive iodine.

Keywords: iodine, apatite, nuclear wastes, conditioning, iodate, Spark plasma sintering, apatitic cement, leaching