



HAL
open science

Synthèse mécano-chimique et réactivité du phosphate bicalcique

Hafid Dehbi

► **To cite this version:**

Hafid Dehbi. Synthèse mécano-chimique et réactivité du phosphate bicalcique. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1986. Français. NNT: . tel-00845668

HAL Id: tel-00845668

<https://theses.hal.science/tel-00845668>

Submitted on 17 Jul 2013

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

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

THESE

présentée par

DEHBI Hafid

Ingénieur des Mines (Rabat)

pour obtenir le titre de DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE ET DE
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Spécialité : Génie des procédés

SYNTHESE MECANOCHIMIQUE ET REACTIVITE DU PHOSPHATE BICALCIQUE

Date de soutenance: 23 juin 1986

Composition du jury:

| | |
|--------------|------------|
| M M.BILLY | Président |
| MM. M.RENAUD | |
| M.SOUSTELLE | |
| G.THOMAS | Examineurs |
| A.VILLARS | |

Thèse préparée au Laboratoire de Chimie-Physique des Processus Industriels de
L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

THESE

présentée par

DEHBI Hafid

Ingénieur des Mines (Rabat)

pour obtenir le titre de DOCTEUR

DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE ET DE
L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Spécialité : Génie des procédés

SYNTHESE MECANOCHIMIQUE ET REACTIVITE DU PHOSPHATE BICALCIQUE

Date de soutenance: 23 juin 1986

Composition du jury:

| | |
|--------------|------------|
| M M.BILLY | Président |
| MM. M.RENAUD | |
| M.SOUSTELLE | |
| G.THOMAS | Examineurs |
| A.VILLARS | |

Thèse préparée au Laboratoire de Chimie-Physique des Processus Industriels de
L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : Daniel BLOCH

Année universitaire 1985-1986

Vice-Présidents: B. BAUDELET
R. CARRE
H. CHERADAME
J.M PIERRARD

Professeurs des Universités

| | | | | | |
|-------------|---------------|----------|--------------|--------------|----------|
| BARIBAUD | Michel | ENSERG | JOUBERT | Jean-Claude | ENSIEG |
| BARRAUD | Alain | ENSIEG | JOURDAIN | Geneviève | ENSIEG |
| BAUDELET | Bernard | ENSIEG | LACOUME | Jean-Louis | ENSIEG |
| BEAUFILS | Jean-Claude | ENSEEG | LESIEUR | Marcel | ENSHG |
| BESSON | Jean | ENSEEG | LESPINARD | Georges | ENSHG |
| BLIMAN | Samuel | ENSEEG | LONGEQUEUE | Jean-Pierre | ENSIEG |
| BLOCH | Daniel | ENSIEG | LOUCHET | François | ENSEEG |
| BOIS | Philippe | ENSHG | MASSELOT | Christian | ENSIEG |
| BONNETAIN | Lucien | ENSEEG | MAZARE | Guy | ENSIMAG |
| BONNIER | Etienne | ENSEEG | MOREAU | René | ENSHG |
| BOUVARD | Maurice | ENSHG | MORET | Roger | ENSIEG |
| BRISSONNEAU | Pierre | ENSIEG | MOSSIERE | Jacques | ENSIMAG |
| BRUNET | Yves | ENSIEG | OBLÉD | Charles | ENSHG |
| BUYLE-BODIN | Maurice | ENSERG | PARIAUD | Jean-Charles | ENSEEG |
| CAILLERIE | Denis | ENSHG | PAUTHENET | René | ENSIEG |
| CAVAIGNAC | Jean-François | ENSIEG | PERRET | René | ENSIEG |
| CHARTIER | Germain | ENSIEG | PERRET | Robert | ENSIEG |
| CHENEVIER | Pierre | ENSERG | PIAU | Jean-Michel | ENSHG |
| CHERADAME | Hervé | UERM CPP | POLOUJADOFF | Michel | ENSIEG |
| CHERUY | Arlette | ENSIEG | POUPOT | Christian | ENSERG |
| CHIAVERINA | Jean | UERM CPP | RAMEAU | Jean-Jacques | ENSEEG |
| COHEN | Joseph | ENSERG | RENAUD | Maurice | UERM CPP |
| COUMES | André | ENSERG | ROBERT | André | UERM CPP |
| DURAND | Francis | ENSEEG | ROBERT | François | ENSIMAG |
| DURAND | Jean-Louis | ENSIEG | SABONNADIERE | Jean-Claude | ENSIEG |
| FONLUPT | Jean | ENSIMAG | SAUCIER | Gabrielle | ENSIMAG |
| FOULARD | Claude | ENSIEG | SCHLENKER | Claire | ENSIEG |
| GANDINI | Alessandro | UERM CPP | SCHLENKER | Michel | ENSIEG |
| GAUBERT | Claude | ENSIEG | SERMET | Pierre | ENSERG |
| GENTIL | Pierre | ENSERG | SILVY | Jacques | UERM CPP |
| GUERIN | Bernard | ENSERG | SOHM | Jean-Claude | ENSEEG |
| GUYOT | Pierre | ENSEEG | SOUQUET | Jean-Louis | ENSEEG |
| IVANES | Marcel | ENSIEG | TROMPETTE | Philippe | ENSHG |
| JAUSSAUD | Pierre | ENSIEG | VEILLON | Gérard | ENSIMAG |

Professeurs Université des Sciences Sociales (Grenoble II)

| | | | |
|---------|-------|----------|-----------|
| BOLLIET | Louis | CHATELIN | Françoise |
|---------|-------|----------|-----------|

Chercheurs du C.N.R.S

| | | | | | |
|----------|----------|------------------------|----------------|--------------|---------------------|
| CARRE | René | Directeur de recherche | DAVID | René | Maître de recherche |
| CAILLET | Marcel | " | DEPORTES | Jacques | " |
| FRUCHART | Robert | " | DRIOLE | Jean | " |
| JORRAND | Philippe | " | EUSTATHOPOULOS | Nicolas | " |
| LANDAU | Ioan | " | GIVORD | Dominique | " |
| ALLIBERT | Colette | Maître de recherche | JOUD | Jean-Charles | " |
| ALLIBERT | Michel | " | KAMARINOS | Georges | " |
| ANSARA | Ibrahim | " | KLEITZ | Michel | " |
| ARMAND | Michel | " | LEJEUNE | Gérard | " |
| BINDER | Gilbert | " | MERMET | Jean | " |
| BONNET | Roland | " | MUNIER | Jacques | " |
| BORNARD | Guy | " | SENATEUR | Jean-Pierre | " |
| CALMET | Jacques | " | SUERY | Michel | " |
| | | | WACK | Bernard | " |

Personnalités agréées à titre permanent à diriger
des travaux de recherche (Décision du conseil scientifique)

E.N.S.E.E.G

| | | | | | |
|-----------|-----------|---------------|------------|----------|-----------|
| BERNARD | Claude | FOSTER | Panayotis | RAVAINE | Denis |
| CAILLET | Marcel | GALERIE | Alain | SAINFORT | Paul |
| CHATILLON | Catherine | HAMMOU | Abdelkader | SARRAZIN | Pierre |
| CHATILLON | Christian | MALMEJAC | Yves | SIMON | Jean-Paul |
| COULON | Michel | MARTIN GARIN | Régina | TOUZAIN | Philippe |
| DIARD | Jean-Paul | NGUYEN TRUONG | Bernadette | URBAIN | Georges |

E.N.S.E.R.G

| | | | | | |
|--------|--------|--|--|----------|-----------|
| BOREL | Joseph | | | DOLMAZON | Jean-Marc |
| CHOVET | Alain | | | HERAULT | Jenny |

E.N.S.I.E.G

| | | | | | |
|-------------|----------|---------|--------|----------|---------|
| BORNARD | Guy | KOFMAN | Walter | MAZUER | Jean |
| DESCHIZEAUX | Pierre | LEJEUNE | Gérard | PERARD | Jacques |
| GLANGEAUD | François | | | REINISCH | Raymond |

E.N.S.H.G

| | | | | | |
|---------|---------|--------|------------|---------|--------|
| ALEMANY | Antoine | DARVE | Félix | ROWE | Alain |
| BOIS | Daniel | MICHEL | Jean-Marie | VAUCLIN | Michel |

E.N.S.I.M.A.G

| | | | | | |
|--------|---------|------------|---------|---------|--------|
| BERT | Didier | COURTIN | Jacques | FONLUPT | Jean |
| CALMET | Jacques | COURTOIS | Bernard | SIFAKIS | Joseph |
| | | DELLA DORA | Jean | | |

U.E.R.M.C.P.P

| | |
|---------|--------|
| CHARUEL | Robert |
|---------|--------|

C.E.N.G

| | | | | | |
|---------|-----------|------------|--------|-----------|-------------|
| CADET | Jean | JOUVE | Hubert | PERROUD | Paul |
| COEURE | Philippe | NICOLAU | Yvan | PEUZIN | Jean-Claude |
| DELHAYE | Jean-Marc | NIFENECKER | Hervé | TAIEB | Maurice |
| DUPUY | Michel | | | VINCENDON | Marc |

Laboratoires extérieurs :

C.N.E.T

| | | | | | |
|----------|------|--------|--------|---------|--------|
| DEMOULIN | Eric | GERBER | Roland | MERCKEL | Gérard |
| DEVINE | | | | PAULEAU | Yves |

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET
Directeur des Etudes et de la formation : M. J. CHEVALIER
Directeur des Recherches : M. MUDRY
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

| | | |
|------------|-------------|--------------------------------------|
| MM. COINDE | Alexandre | Gestion |
| GOUX | Claude | Métallurgie |
| LEVY | Jacques | Métallurgie |
| LOWYS | Jean-Pierre | Physique |
| MATHON | Albert | Gestion |
| RIEU | Jean | Mécanique - Résistance des Matériaux |
| SOUSTELLE | Michel | Chimie |
| FORMERY | Philippe | Mathématiques Appliquées |
| VERCHERY | Georges | Matériaux |

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

| | | |
|-----------|------------|-----------------------|
| MM. HABIB | Michel | Informatique |
| PERRIN | Michel | Géologie |
| PLA | Jean Marie | Mathématiques |
| TOUCHARD | Bernard | Physique Industrielle |

DIRECTEUR DE RECHERCHE

| | | |
|------------|--------|-------------|
| M. LESBATS | Pierre | Métallurgie |
|------------|--------|-------------|

MAITRES DE RECHERCHE

| | | |
|--------------|----------|--------------|
| MM. BISCONDI | Michel | Métallurgie |
| CONRAD | Francis | Informatique |
| DAVOINE | Philippe | Géologie |
| Mle FOURDEUX | Angeline | Métallurgie |
| MM. GUILHOT | Bernard | Chimie |
| KOBYLANSKI | André | Métallurgie |
| LALAUZE | René | Chimie |
| LANCELOT | Francis | Chimie |
| LE COZE | Jean | Matériaux |
| MONTHEILLET | Franck | Matériaux |
| PEROCHE | Bernard | Informatique |
| THEVENOT | François | Chimie |
| TRAN MINH | Canh | Chimie |

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER LES TRAVAUX DE RECHERCHE

| | | |
|------------|---------|-----------|
| MM. CURNIL | Michel | Chimie |
| DRIVER | Julian | Matériaux |
| MAGNIN | Thierry | Matériaux |
| THOMAS | Gérard | Chimie |

PROFESSEUR A L'U.E.R. DE SCIENCES DE SAINT ETIENNE

| | | |
|-------------|------------|----------------------|
| M. VERGNAUD | Jean Marie | Chimie des Matériaux |
|-------------|------------|----------------------|

A ma famille,

à tous ceux qui me sont chers

Cette étude a été réalisée au Département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Que Monsieur le Professeur M. Soustelle, animateur de ce Département, veuille bien trouver ici le témoignage de ma respectueuse reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé et pour la sollicitude qu'il a manifestée à mon égard.

Je remercie très vivement Monsieur G. Thomas pour l'aide efficace et les conseils avisés qu'il m'a toujours apportés et pour le dynamisme et l'ouverture d'esprit avec lesquels il a dirigé ces travaux.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur M. Billy de l'Université de Limoges pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger et de présider le Jury de cette thèse.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur M. Renaud de l'I.N.P.G. qui a bien voulu juger ce travail.

Monsieur A. Villars, Ingénieur à la Société CdF Chimie, nous a apporté la dimension industrielle du sujet étudié. Nous le remercions de nous avoir fait profiter, à travers de nombreuses discussions, de ses compétences dans l'industrie des engrais.

Mes remerciements vont également à tous les membres du personnel du Département pour leur gentillesse et l'esprit d'entraide dont ils ont toujours fait preuve.

Ma gratitude va à tous qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire, en particulier Madame Roger, Madame Gibert, Madame Blanc et Madame Le Thiesse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

Première partie : SYNTHÈSE MECANOCHIMIQUE DU PHOSPHATE BICALCIQUE

Chapitre I : MISE AU POINT SUR LA MECANOCHIMIE

INTRODUCTION

1.1 - CHANGEMENTS INDUITS PAR L'ACTIVATION MECANIQUE

1.1.1 - Changements structuraux

1.1.2 - Changements physiques

1.1.3 - Caractérisation thermodynamique des solides activés

1.2 - ASPECTS CINÉTIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS MECANOCHIMIQUES

1.2.1 - Modèle d'excitation

1.2.2 - Application de la thermodynamique des processus irréversibles
aux réactions mécano-chimiques

1.2.3 - Influences de conditions de traitement

1.3 - EFFICACITÉ DU COBROYAGE DES RÉACTANTS

CONCLUSION

Chapitre II : CARACTERISATION DES PRODUITS

2.1 - METHODES D'ANALYSE

2.2 - CARACTERISATION DU PHOSPHATE MONOCALCIQUE

2.3 - CARACTERISATION DU PHOSPHATE TRICALCIQUE

2.4 - CARACTERISATION DU PHOSPHATE BICALCIQUE

- Modes de préparation par voie aqueuse
- Déshydratation

Chapitre III : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION DE SYNTHESE

3.1 - PARAMETRES DU SYSTEME

3.2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE OPERATOIRE

3.3 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES

- Durée de broyage
- Température
- Pression de vapeur d'eau

3.4 - ETUDE COMPLEMENTAIRE

- 3.4.1 - Influence d'ajout de brushite
- 3.4.2 - Influence du prétraitement du mélange
- 3.4.3 - Vieillissement du mélange après activation

Chapitre IV : MECANISMES DE LA SYNTHESE

4.1 - MECANISME A L'ETAT SOLIDE S

4.2 - MECANISME EN PHASE LIQUIDE L

4.3 - DISCUSSION DES RESULTATS

4.3.1 - Rôle de l'activation mécanique

4.3.2 - Rôle de la vapeur d'eau

4.3.3 - Influence d'un ajout de brushite

Deuxième partie : REACTIVITE DU PHOSPHATE BICALCIQUE

Chapitre V : ETUDE EXPERIMENTALE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DE LA DISSOLUTION DU PHOSPHATE BICALCIQUE

INTRODUCTION

5.1 - METHODES D'ANALYSE

5.1.1 - L'analyse du phosphore

5.1.2 - L'analyse du calcium

5.2 - ETUDE THERMODYNAMIQUE

5.2.1 - Paramètres du système

5.2.2 - Aspect théorique

5.2.3 - Aspect expérimental

- Dissolution dans l'eau

- Dissolution dans le citrate d'ammonium neutre

5.3 - ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOLUTION DANS L'EAU

5.3.1 - Protocole opératoire

5.3.2 - Influence du procédé de synthèse

5.3.3 - Influence des paramètres de préparation mécano-chimique

- Pression de vapeur d'eau
- Température
- Temps de broyage

5.3.4 - Influence de la granulométrie

5.4 - ETUDE MORPHOLOGIQUE

CONCLUSION

Chapitre VI : INTERPRETATION DES RESULTATS
MODELISATION DE LA DISSOLUTION D'UN AMAS GRANULAIRE :
Lois cinétiques - Cas du système $\text{CaHPO}_4/\text{H}_2\text{O}$

INTRODUCTION

6.1 - MECANISME DE DISSOLUTION DES CRISTAUX EN GEOMETRIE PLANE

- 6.1.1 - Description du mécanisme
- 6.1.2 - Expression des vitesses : cas purs

6.2 - DISSOLUTION D'AMAS GRANULAIRE POREUX

- 6.2.1 - Hypothèses
- 6.2.2 - Paramètres géométriques de l'amas
- 6.2.3 - Expression de la vitesse globale de dissolution
 - 6.2.3.1 - Loi d'interface externe
 - 6.2.3.2 - Expression du flux sortant des pores
 - 6.2.3.3 - Etude d'un cas pur de solvatation ou de désorption
 - a) Régime de diffusion très rapide à l'intérieur des pores
 - b) Régime de diffusion lente
 - 6.2.3.4 - Autres régimes limitants

6.3 - APPLICATION DU MODELE A LA DISSOLUTION DU PHOSPHATE BICALCIQUE DANS L'EAU

6.3.1 - Recherche de la loi cinétique

6.3.2 - Discussion

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le phosphate naturel est un minerai constitué principalement de phosphate tricalcique, de fluorapatite et d'hydroxyapatite ; c'est la matière première de l'industrie des engrais phosphatés. Il est rarement utilisé tel quel à cause de sa faible assimilabilité par les plantes. Fabriquer un engrais phosphaté consiste à transformer le phosphate naturel en phosphate directement et facilement assimilable. Cette transformation, effectuée par des attaques acides du minerai, s'accompagne de la formation du phosphate monocalcique ou d'acide phosphorique.

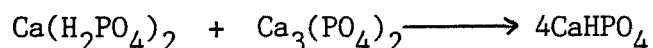
Le phosphate bicalcique, tout comme le monocalcique, est un composé dont le phosphore est le plus facilement assimilable. Il est connu à l'état anhydre CaHPO_4 (monétite) et à l'état de dihydrate $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (brushite). Ce composé existe dans les superphosphates et les engrais complexes à base d'azote, phosphore et potassium (engrais N.P.K.). A l'état pur, le phosphate bicalcique est utilisé dans la préparation d'aliments pour bétail et les pâtes dentifrices.

L'étude bibliographique de la synthèse du phosphate bicalcique montre que la plupart des recherches ont été axées sur la réaction de synthèse par voie humide. Cette voie demeure problématique car des difficultés technico-économiques sont liées à sa préparation. Son prix de revient élevé, dû au procédé de fabrication, a entravé son développement, malgré les qualités agro-alimentaires du produit.

La préparation du phosphate bicalcique par réaction solide-solide semble également possible : le procédé hongrois (1) consiste essentiellement à cobroyer le phosphate naturel d'origine minérale et le phosphate monocalcique. Il permet théoriquement l'obtention d'un engrais contenant du phosphate bicalcique. L'intérêt industriel du procédé correspond à un gain de valorisation en terme P_2O_5

assimilable par les plantes. Ce procédé n'a cependant jamais été appliqué : le rendement dans les conditions opératoires choisies et avec des produits impurs est très faible.

L'objectif de cette étude est la préparation du phosphate bicalcique par voie solide, selon la réaction :



Afin de comprendre le mécanisme de cette réaction, nous proposons de la réaliser en contrôlant les paramètres principaux, et en partant de produits purs, aux caractéristiques bien définies. Comme ceux-ci sont en fait des hydrates cristallins, nous devons opérer sous pression de vapeur d'eau contrôlée. Par ailleurs, cette réaction sera effectuée à basse température (20 - 60°C). Comme dans la plupart des réactions solide-solide, l'étape limitante doit être probablement l'étape de diffusion. Aussi l'évolution poussée d'un tel système à température ambiante n'est concevable que si un moyen d'activation efficace est utilisé. La méthode d'activation choisie est le cobroyage des produits.

Cette étude comportera deux parties :

- la première partie concerne l'étude de la réaction de la synthèse mécano-chimique du phosphate bicalcique : après une revue bibliographique sur la mécano-chimie, montrant les différents phénomènes qui accompagnent l'activation mécanique, nous caractériserons les produits purs et leur comportement au cours de broyage. Puis nous étudierons l'influence de la température, de la pression de vapeur d'eau sur l'évolution des courbes liant le taux de phosphate bicalcique obtenu et le temps de broyage. Enfin, nous essaierons d'interpréter nos résultats à l'aide de schémas réactionnels.
- la deuxième partie sera consacrée à la réactivité du produit ainsi synthétisé. Dans un premier temps, nous étudierons expérimentalement la thermodynamique et la cinétique de la dissolution dans l'eau du phosphate bicalcique. Puis nous tenterons d'interpréter les résultats à l'aide d'un modèle de dissolution d'amas granulaire.

Première Partie

**SYNTHESE MECANOCHIMIQUE
DU PHOSPHATE BICALCIQUE**

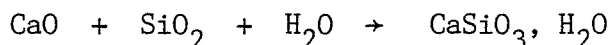
Chapitre I

MISE AU POINT SUR LA MECANOCHIMIE

Dans le domaine de la chimie-physique les branches scientifiques d'étude sont réparties selon le type d'énergie mise en jeu pour l'initiation des réactions chimiques. Il y a les disciplines : thermochimie, électrochimie, magnétochimie, photochimie et radio-chimie. Au début de ce siècle W. Ostwald a montré l'effet de l'énergie mécanique sur les réactions chimiques. Depuis cette date, les chercheurs s'intéressent aux influences que peut avoir le traitement mécanique sur la réactivité des solides : ainsi une véritable branche scientifique appelée "mécanochimie" est née.

La mécanochimie s'intéresse à des disciplines très variées, comme la corrosion des pièces des machines dans les solutions : la dissolution des matériaux constituant ces pièces est grandement accélérée par l'action de friction de la surface du matériau (2). En géologie, il a été prouvé (3) que la transformation du feldspath en mica ("la micatisation") est due essentiellement aux mouvements géotectoniques de l'écorce terrestre. En matière de fertilisation des sols, l'assimilabilité du phosphate naturel par les plantes est nettement améliorée par activation mécanique intensive du produit. Dans la fabrication du ciment et des matériaux céramiques, les traitements mécaniques des matières premières par broyage ou frittage sont des étapes déterminantes des procédés de synthèse.

L'activation mécanique peut aussi entraîner des transformations chimiques tel que la décomposition et la synthèse des carbonates, la déshydratation des sels hydratés comme $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; (4). Par traitement mécanique on peut réaliser les transformations thermodynamiquement impossibles (affinité négative) c'est le cas de : $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (5). Il est également possible de réaliser des réactions solide-solide par activation mécanique, la synthèse du silicate de calcium selon (6) :



est un exemple.

Plusieurs phénomènes accompagnent le traitement mécanique des solides susceptibles de réagir : transformation de l'énergie mécanique en chaleur et augmentation brusque et temporaire de la température, création des défauts dans les réseaux des réactants et le changement des configurations géométriques des particules réagissantes. L'action spécifique d'une contrainte mécanique sur l'initiation des réactions chimiques a été longtemps attribuée à l'augmentation locale de la température due aux chocs que subissent les réactants. Cette dualité énergie mécanique - énergie thermique ne permet pas d'expliquer l'évolution de tels systèmes après interruption du traitement mécanique. La prise en compte de toutes les perturbations induites par le traitement, s'impose pour mieux cerner le phénomène d'activation.

1.1 - CHANGEMENTS INDUITS PAR L'ACTIVATION MECANIQUE

1.1.1 - Changements structuraux

La structure réelle d'un solide est un facteur important pour sa réactivité. L'effet des contraintes mécaniques transmises au solide via le broyage par exemple, peut se mesurer par l'évolution de cette structure par rapport à la structure du solide parfait. Les contraintes mécaniques imposées au système peuvent conduire aux phénomènes suivants :

- l'amorphisation, qui se traduit au niveau des nouvelles surfaces du solide par l'absence de la périodicité de l'arrangement de la maille élémentaire ;
- la réduction de tailles de cristallites ;
- les contraintes intracristallines provoquées par les distorsions du réseau ;
- des dislocations ;
- des défauts ponctuels de type Wagner pour les solides non stoechiométriques et Frenkel ou Schottky pour les solides stoechiométriques.

Outre ces aspects structuraux, l'activation mécanique peut conférer aux solides des propriétés physiques à ne pas négliger.

1.1.2 - Changements physiques

Nous retrouvons certains aspects induits par la rupture fragile, c'est-à-dire : déformation élastique, plastique et augmentation de la température.

L'accroissement de la température, ΔT , résultant de la collision d'une charge broyante, de masse m et de rayon r avec un solide est donné par (7,9)

$$\Delta T = \frac{\mu m g \cdot v}{2 \pi r} \sqrt{\frac{1}{2\beta \cdot k r}} \quad (1.1)$$

- où μ : coefficient de friction,
 g : accélération de la pesanteur,
 β : coefficient de transfert de chaleur,
 v : vitesse du corps broyant,
 k : conductivité thermique du solide.

Pour la collision d'un cylindre ($r = 1$ mm, $m = 200$ g) en constantan avec un morceau d'acier : $v = 200$ cm/s, $\mu = 0,3$, $\beta = 0,004$ J/cm².K, $k = 0,25$ J/cm.s.K, $\Delta T = 200^\circ\text{K}$. Des mesures directes sur des rubis par thermocouple ou infra-rouge montrent une élévation de température entre 600 et 1000°K durant un laps de temps inférieur à 10⁻⁴ s.

Le broyage des solides entraîne d'autres phénomènes physiques faisant depuis quelques années l'objet de nombreuses recherches (7,8). Ce sont principalement des phénomènes de :

- 1 - triboluminescence : ceci réunit tous les aspects lumineux produits lors de la friction, la fracture ou la compression des matériaux par broyage, sans application de champ électrique ni irradiation extérieure ;
- 2 - triboémission : c'est l'émission des particules chargées provoquée lors du broyage, ou après celui-ci par activation thermique ;

- 3 - charges électriques : elles sont liées parfois à la formation des lacunes, et aux mouvements de dislocations dans les solides alcalins. Elles peuvent aussi apparaître par effet piézoélectrique, par frottement des grains les uns sur les autres, ou par cassures de liaisons lors de l'ouverture de nouvelles surfaces.

L'association de tous les défauts énumérés ci-dessus confère au solide mécaniquement activé un état énergétique dont dépend essentiellement sa réactivité (dissolution, déshydratation, pouvoir catalytique, etc). Cet état, comparé à l'état énergétique du solide précurseur permet de définir l'enthalpie libre d'excès (ΔG^e) qui caractérise le comportement thermodynamique ultérieur du solide.

1.1.3 - Caractérisation thermodynamique des solides activés

Dans le but de décrire l'évolution des solides activés, par les lois de la thermodynamique réversible, la notion d'enthalpie libre d'excès est introduite. Cette grandeur ΔG^e représente l'excédent d'enthalpie libre que possède la substance activée par rapport à son état initial (produit stable non activé). Cet excès (ΔG^e) est aussi reliée à l'activité du solide. On a :

$$\Delta G^e = G_T^* - G_T \quad (1.2)$$

où G_T^* : enthalpie libre du solide activé,

G_T : enthalpie libre du solide dans l'état initial à la température T.

ΔG^e peut aussi être défini comme l'affinité chimique de la transformation :

solide initial → solide activé

$$\Delta G^e = - A^e \quad (1.3)$$

Pour les métaux, ΔG^e peut être déterminée directement par la mesure de la f.e.m E' d'une pile ayant pour électrodes le métal initial et le métal activé. Dans ce cas ΔG^e est donnée par :

$$\Delta G^e = - 96513 n E' \quad (1.4)$$

où n : valence du métal.

Une autre méthode de détermination de ΔG^e , qui ne se limite pas aux métaux, consiste à évaluer la constante d'équilibre K d'une réaction faisant intervenir le solide dont on veut calculer ΔG^e . Par exemple, l'enthalpie libre d'excès du nickel activé mécaniquement peut être calculée, en considérant l'équilibre chimique suivant (10) :



avec Ni non activé cet équilibre est atteint si :

$$\Delta G_T^\circ = - RT \ln K_p$$

avec Ni activé l'équilibre est atteint si :

$$\Delta G_T^{\circ*} = - RT \ln K_p'$$

$$\Delta G_T^e = \Delta G_T^\circ - \Delta G_T^{\circ*} = RT \ln \frac{K_p'}{K_p} \quad (1.6)$$

$$\text{donc } \Delta G_T^e = A_T^{\circ*} - A_T^\circ \quad (1.7)$$

où $A_T^{\circ*}$: affinité de la réaction chimique réalisée avec le solide activé,
 A_T° : affinité de la réaction chimique réalisée avec le solide initial.

De façon analogue, on peut déterminer ΔG^e par dissolution dans un solvant approprié du solide initial et activé.

Par analyse thermique (calorimétrie, A.T.D.), on peut mesurer l'enthalpie d'excès ΔH^e ce qui permet de calculer ΔG^e par la relation (10) :

$$\Delta G_T^e = (H_T^* - H_T) - T(S_T^* - S_T) \quad (1.8)$$

où H_T^* , S_T^* : enthalpie et entropie du solide activé :

H_T , S_T : enthalpie et entropie du solide précurseur à la température T .

Pour les solides cristallins faiblement perturbés la relation $\Delta G_T^e = \Delta H_T^e$ est valable en première approximation à température ambiante. Par contre, à haute température et pour des solides très perturbés, ΔS_T^e n'est pas négligeable :

$$\Delta G_T^e = \Delta H_T^e - T \Delta S_T^e$$

avec
$$\Delta S_T^e = S_0^* + \int_0^T \frac{C_p^* - C_p}{T} dT \quad (1.9)$$

où S_0^* : entropie du solide activé à $T = 0^\circ\text{K}$,

C_p^* , C_p : chaleur spécifique du solide activé et du même produit à l'état initial.

L'enthalpie d'excès ΔH^e d'un solide activé est donnée théoriquement (7) par la somme des contributions énergétiques de tous les défauts :

$$\Delta H^e = \Delta H_A + \Delta H_K + \Delta H_V + \Delta H_P \quad (1.10)$$

avec ΔH_A : enthalpie molaire de surface,

ΔH_K : enthalpie molaire des joints des grains,

ΔH_V : enthalpie molaire des dislocations,

ΔH_P : enthalpie molaire de formation des autres états.

Des approximations ont été développées pour le calcul de l'enthalpie et de la concentration de chaque défaut. Ceux-ci permettent de calculer ΔH_{Th}^e par la relation (1.10) la valeur ainsi trouvée est à comparer avec l'enthalpie d'excès ΔH_{exp}^e déterminée expérimentalement. Dans le tableau 1.1 sont rassemblées les valeurs ΔH_{Th}^e et ΔH_{exp}^e déterminées par Heinicke (7) pour les solides SiO_2 , MgO , CaCO_3 et Fe .

Hormis la substance SiO_2 , les valeurs théoriques (ΔH_{Th}^e) sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

En outre, on constate d'après ce tableau que la proportion importante de ΔH est prise, dans chacune des substances, par différents défauts. Pour le quartz (SiO_2) l'augmentation d'enthalpie est principalement produite par

l'amorphisation de sa structure, dans de tel cas l'enthalpie d'excès ΔH^e est inversement proportionnelle à la fraction de la phase cristallisée dans le solide (11). Par contre, pour MgO, CaCO₃ et Fe, ΔH^e est fonction essentiellement de l'état de division des particules de la poudre engendrant la multiplication des joints de grains.

Tableau 1.1 : Calcul de ΔH_{Th}^e et valeurs de ΔH_{exp}^e (kJ/mole).

| Substance | ΔH_A | ΔH_K | ΔH_V | ΔH_P | $\Delta H_{Th}^e = \sum_i \Delta H_i$ | ΔH_{exp}^e |
|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------------------------------|--------------------|
| SiO ₂ | 0,71 | 0,42 | 0 | 7,10 | 8,23 | 21,0 |
| MgO | 2,54 | 6,20 | 0,15 | 0 | 8,89 | 5,1 |
| CaCO ₃ | 0,76 | 5,06 | 0 | 0 | 5,82 | 5,0 |
| Fe | 0,06 | 0,53 | 0,025 | 0 | 0,62 | 0 |

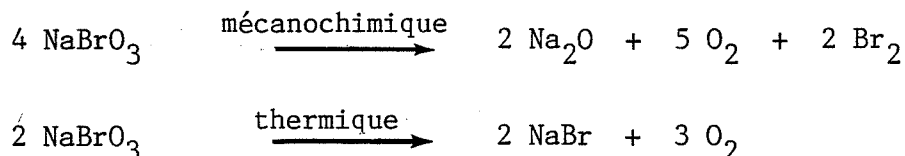
1.2 - ASPECTS CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DES REACTIONS MECANOCHIMIQUES

1.2.1 - Modèle d'excitation

En 1960, Peters (12) a examiné plusieurs réactions inorganiques conduites par activation mécanique, comme la synthèse et la décomposition des carbonates ainsi que les réactions d'oxydation et de réduction. Cet auteur attribua la cause d'initiation de ces réactions à l'augmentation brève et brusque de la température sous l'influence des chocs des réactants. Il considère que de telles réactions ne peuvent avoir lieu que si les conditions thermodynamiques sont favorables. Cependant, selon Heinicke et Boldyrev ce point de vue est incompatible avec la réalité, ainsi de nombreux travaux montrent que les

les réactions mécano-chimiques adoptent des comportements cinétiques et thermodynamiques, différents des mêmes systèmes évoluant sous contraintes thermiques. Les exemples suivants illustrent ce propos :

- 1 - la décomposition du bromate de sodium donne des produits différents selon qu'elle est réalisée par activation mécanique ou traitement purement thermique (13) on a :

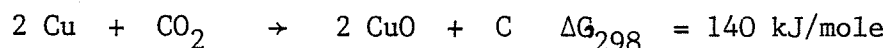
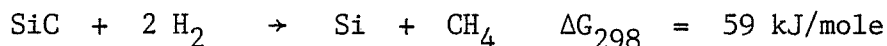


- 2 - l'oxydation de l'or selon :

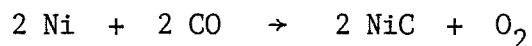


est réalisable mécaniquement sans qu'elle soit possible thermiquement (14) en effet $\Delta G_{298} = 377 \text{ kJ/mole}$ et $\Delta G_{2000} = 615 \text{ kJ/mole}$.

- 3 - des réactions thermodynamiquement impossibles, peuvent être conduites aisément par activation mécanique à température ambiante. C'est le cas des réactions (15,16) :



- 4 - la vitesse de la réaction mécano-chimique :



est le double de celle effectuée par voie thermique (7).

Afin de préciser les actions spécifiques de l'activation mécanique, P. Thiessen (17) développa un modèle appelé "modèle du magma-plasma" ou modèle d'excitation. Il est fondé sur la création des états hautement excités, de

durée de vie très brève, lors de la collision entre les solides et le corps broyant. Thiessen distingue alors entre les réactions produites par les états plasmatiques et celles ayant lieu sur la surface du solide. Il résulte de ces considérations que la réaction mécano-chimique globale est la résultante de plusieurs mécanismes mettant en jeu des énergies différentes.

Le modèle d'excitation prend en compte l'énergie mise en oeuvre lors du traitement mécanique. La dissipation de cette énergie suivant une séquence hiérarchique des états énergétiques est de grande importance pour l'initiation des réactions mécano-chimiques. Selon ce modèle on peut distinguer trois types de réactions :

- 1er type : réactions aléatoires réalisées par les combinaisons des états hautement énergétiques (ex : plasma) de courte durée qui ne sont pas en équilibre thermique ;
- le deuxième type de réactions produites par des états moyennement activés appelés "états post-plasmatiques". Dans la plupart des processus de dissipation énergétique, ces états ont des durées de vie plus longues ; ce qui conduit généralement à l'établissement local d'une distribution énergétique de Maxwell - Boltzmann. Par conséquent, il est possible d'utiliser la thermodynamique des processus irréversibles pour décrire l'évolution de ces réactions en liaison avec les processus physiques élémentaires comme la variation locale de la température, propagation des dislocations, émission des électrons et des photons etc...
- le troisième type de réactions enfin concerne les processus chimiques initiés et/ou accélérés par l'énergie accumulée dans le solide sous forme des défauts de réseau dus à la dissipation de l'énergie mécanique. Si la vitesse de disparition de ces défauts est plus lente que celle du processus chimique, alors la thermodynamique des processus réversibles peut être appliquée pour la description des présentes réactions, en utilisant des fonctions supplémentaires, l'enthalpie libre d'excès (§ 1.2.3) par exemple.

Le modèle d'excitation peut être alors représenté par le schéma synoptique suivant :

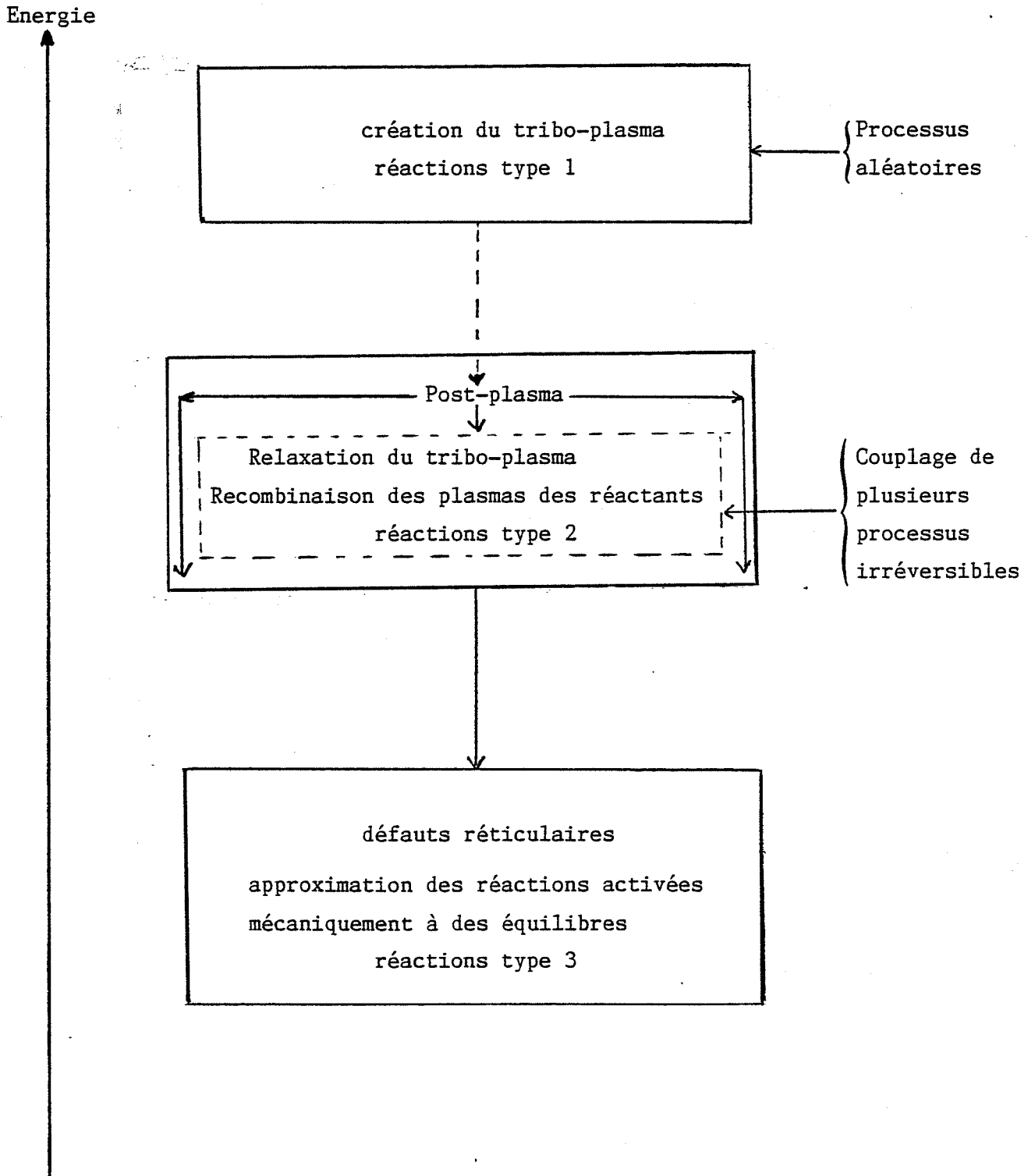


Schéma de la dissipation d'énergie des solides activés mécaniquement

1.2.2 - Application de la thermodynamique des processus irréversibles aux réactions mécano-chimiques

Comme nous avons vu (§ 1.1.3) les relations de la thermodynamique réversible peuvent être utilisées pour la description des réactions mécano-chimiques en tenant compte de l'enthalpie libre d'excès des solides traités. Cependant les réactions qui se déroulent directement lors de l'activation mécanique (réactions type 2) sont loin d'équilibre. Ces réactions sont souvent couplées à plusieurs processus physiques irréversibles.

Ces couplages entraînent une augmentation d'entropie du système. L'évolution de l'entropie est représentée par la fonction de dissipation ϕ donnée par (7,17) :

$$\phi = T \frac{dS_i}{dt} = \sum_{k=1}^n J_k X_k \geq 0 \quad (1.11)$$

où $\frac{dS_i}{dt}$: entropie créée par unité de temps,

J_k : flux généralisé,

X_k : force généralisée.

Si on considère que tous les flux et forces scalaires et vectoriels peuvent apparaître, l'équation (1.11) devient :

$$\phi = T \frac{dS_i}{dt} = \sum_{i=1}^{n_1} J_i X_i + \sum_{k=1}^{n_2} J_k X_k \quad (1.12)$$

Dans cette expression :

J_i, X_i : désignent flux et forces scalaires généralisés respectivement

J_k, X_k : désignent flux et forces vectoriels généralisés respectivement

$$n = n_1 + n_2$$

La somme $\sum_{i=1}^{n_1} J_i X_i$ est appelée "le terme chimique" de ϕ et comprend le couplage des quantités scalaires : vitesses de réaction (v) - affinités chimiques A , flux de chaleur - différence de température etc ... Ces couplages se passent plus particulièrement lors des recombinaisons des tribo-plasmas.

La somme $\sum_k^{n2} J_k X_k$ est nommée "terme électro-mécano-calorifique" et regroupe les couplages suivants : flux de matière - flux de chaleur, flux de dislocation - contraintes macroscopiques et microscopiques, courant électrique - affinité électrochimique et flux de chaleur - gradient de température.

Si le système est le siège d'une seule réaction chimique de vitesse v et d'affinité A , l'équation 1.12) peut s'écrire :

$$\phi = T \frac{dS_i}{dt} = v A + \sum_{i=1}^{n1-1} J_i X_i + \sum_{k=1}^{n2} J_k X_k \quad (1.13)$$

Les processus représentés par les 2 termes décrits ci-dessus, sont indépendants et ne se couplent pas, donc chacun d'eux doit être défini positivement, d'où :

$$(v A + \sum_{i=1}^{n1-1} J_i X_i) > 0 \quad \text{et} \quad \sum_{k=1}^{n2} J_k X_k > 0 \quad (1.14)$$

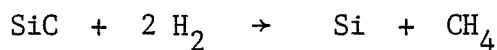
Même pour des réactions chimiques où $A < 0$, la condition d'évolution du système :

$$(v A + \sum_{i=1}^{n1-1} J_i X_i) > 0$$

est vérifiée si :

$$|v A| < \sum_{i=1}^{n1-1} J_i X_i$$

Cette inégalité a été largement vérifiée pour plusieurs réactions mécano-chimiques (10), par exemple :



L'application des équations phénoménologiques de la thermodynamique des processus irréversibles dans le domaine linéaire permet de relier la vitesse de la réaction à son affinité chimique A (pour de faibles variations de A). Il en résulte que :

$$v = L_{11} A + \sum_{i=1}^{n1} L_{1i} X_i \quad (1.15)$$

où L_{11} , L_{1i} sont des coefficients de linéarité.

A l'état stationnaire, la quantité $\sum_{i=1}^{n1} L_{1i} X_i$ est constante, d'où :

$$v = a A + b \quad a, b = \text{cte} \quad (1.16)$$

Si l'on admet que A croît avec la durée du traitement mécanique, alors la vitesse de la réaction augmente constamment avec la durée du traitement. Ce qui est physiquement concevable en absence des inhibiteurs cinétiques de la réaction.

En réalité, il est difficile de prouver la validité de la relation, car des problèmes de répartition de phase peuvent apparaître : la croissance d'une couche couvrante du produit final (S_i) dès le début de la réaction empêche le broyage du produit initial (S_iC). Mais si la couche en question subit une érosion continue, permettant le renouvellement du contact des réactants, l'évolution prévue par la loi (1.16) serait approximativement respectée.

1.2.3.- Influence des conditions du traitement

Influence de l'intensité du traitement

Les moyens d'activation mécanique des solides sont divers, et nous pouvons les classer en trois catégories :

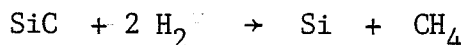
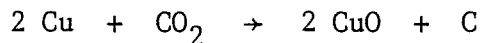
- ceux qui transmettent directement les contraintes aux solides de façon permanente et avec une intensité constante. Ce mode d'activation est généralement réalisé par des presses. Et il s'agit d'une activation statique ;
- ceux qui transmettent directement les contraintes aux solides par l'intermédiaire des corps broyants (billes, boulets, barres, galets) de façon intermittente. Ce sont des broyeurs les plus fréquemment employés dans l'industrie ;
- ceux qui transmettent les contraintes indirectement aux solides, peu usités hors des laboratoires. Ce mode de traitement utilisé pour l'activation des solides séparément, est effectué soit par

ultrasons ou chocs thermiques ou par effet centrifuge dans un champ électrique.

Les imperfections induites par les sollicitations mécaniques des solides dépendent largement, en nature et en grandeur, du moyen utilisé. Ainsi des différences remarquables (18) peuvent être obtenues en utilisant diverses sortes de broyeurs : la valeur de l'enthalpie d'excès (ΔH^e) est six fois plus grande avec un vibrobroyeur qu'avec un broyeur désintégrateur. Aussi ΔH^e est plus grande avec un vibrobroyeur qu'avec un broyeur à boulets. Avec le même broyeur, ΔH^e varie en fonction des conditions de marche de ceci : amplitude de vibration (a), charge broyante, fréquence (f).

La détermination explicite d'une relation entre la vitesse v du processus mécano-chimique et l'énergie mécanique mise en oeuvre lors de l'opération est difficile à établir. Néanmoins si les contraintes d'impacts sont effectuées dans une jarre animée d'un mouvement d'amplitude (a) et de fréquence (f), l'énergie mécanique E_m est approximativement proportionnelle à $a^2 f^2$. La vitesse de la réaction mécano-chimique a la même tendance c'est-à-dire : $v \sim E_m \sim a^2 f^2$, cette équation est souvent connue sous le nom de "relation d'énergie tribochimique". D'autre part l'énergie E_m dépend de la conception de la jarre qui limite la hauteur de chute (h) du corps broyant (de masse m). E_m est donnée par : $E_m = m g h$. La vitesse de la réaction mécano-chimique est sensiblement proportionnelle à la puissance du broyeur (N).

Toutes ces tendances de variation de v avec les paramètres de broyage sont établies pour les réactions mécano-chimiques solide-gaz simples telles que :



Pour les systèmes complexes tels que la décomposition de la pyrite, v est donnée par la relation (19) :

$$v = C \exp \frac{E_{def}}{\alpha^n \cdot \tau_{rel} \cdot N} \quad (1.17)$$

- où C : une constante,
Edef : énergie cinétique apportée par la charge broyante,
 α'' : coefficient,
 t_{rel} : temps de relaxation des contraintes.

Influence de la température

La concentration et la durée de vie des défauts créés par l'activation mécanique dépendent non seulement des propriétés du matériau mais aussi des paramètres extérieurs, pression du gaz environnant et température.

L'influence de la température sur la cinétique des réactions activées thermiquement, est décrite le plus souvent par la relation d'Arrhénus :

$$k = k_0 \exp \left(\frac{-EA}{RT} \right) \quad (1.18)$$

- où k : constante de vitesse,
k₀ : une constante,
EA : énergie d'activation de la réaction.

Cependant, dans cette relation on suppose que l'énergie d'activation nécessaire au déroulement de la réaction est de l'énergie thermique prélevée de l'environnement du système.

Dans le cas des réactions mécano-chimiques solide/gaz, la loi (1.18) n'est pas suivie et on adopte plutôt la relation empirique suivante (20) :

$$k = k_0 \exp \left(- \frac{U_0 - \sigma \gamma}{RT} \right) \quad (1.19)$$

- où σ : contrainte élastique du matériau.
 U_0, γ : sont des constantes caractéristiques du système solide/gaz envisagé.

Pour les réactions mécano-chimiques, réalisables aussi thermiquement, U_0 est très proche de EA.

Influence de l'atmosphère gazeuse

L'environnement gazeux peut intervenir de plusieurs manières sur la cinétique réactionnelle ; il peut modifier :

- la stoechiométrie des solides en présence (équilibres avec les défauts de structure) ;
- les équilibres d'adsorption sur les solides ;
- les transferts de matière ou de chaleur accompagnant la réaction.

Dans le cas des réactions mécano-chimiques, l'atmosphère gazeuse joue un rôle important dans l'initiation du processus, car elle fixe, le plus souvent la nature et la durée de vie des états hautement excités (triboplasma) résultants du traitement. Pour les systèmes gaz-solide, la présence du gaz lors de l'activation mécanique permet sa combinaison quasi-instantanée avec le triboplasma. Ceci entraîne l'amorçage immédiat de la réaction.

L'activation mécanique des solides sous atmosphère de gaz conduit généralement à une quantité accrue de gaz "adsorbé" dans le solide. Ce phénomène appelé "tribosorption" est le résultat de deux processus :

- la tribo-adsorption : c'est l'adsorption du gaz induite par l'activation mécanique via la création de nouvelles surfaces de haut pouvoir adsorptif ;
- la tribo-absorption : c'est l'insertion du gaz dans le réseau du solide perturbé mécaniquement. Ce processus est caractéristique de l'activation mécanique et entraîne parfois des situations catastrophiques. Ainsi la fragilisation par l'hydrogène de l'acier est due à l'absorption de l'hydrogène, lors de la mise en forme du matériau, dans la matrice et formation du méthane selon la réaction (22,23) :



La présence de ces gaz au sein du matériau conduit à la création des contraintes internes intenses qui provoquent l'initiation des fissures.

L'atmosphère gazeuse, qui règne dans l'enceinte de broyage, peut influencer sur la cinétique de broyage des solides. En effet, l'adsorption du gaz sur les grains du solide réduit leur charge superficielle et limite leur tendance à s'agglomérer, c'est le cas du broyage de SiC dans une atmosphère d'hydrogène. En s'adsorbant dans les microfissures le gaz accélère la propagation des fissures et par conséquent la cinétique de la comminution.

1.3 - EFFICACITE DU COBROYAGE DES REACTANTS

Comme nous avons vu auparavant, l'activation mécanique intensive d'un solide est accompagnée de plusieurs processus élémentaires résultants de la dissipation de l'énergie mécanique reçue. Ces processus conduisent à des états excités de durée de vie variable comme l'indique le tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Temps de relaxation des divers phénomènes physiques dans les solides activés mécaniquement (7).

| Nature du phénomène | Durée ou vitesse de relaxation |
|--|---|
| Triboplasma | $< 10^{-7}$ s |
| Augmentation de la température | $10^{-3} - 10^{-4}$ s |
| Charge électrostatique | $10^2 - 10^5$ s |
| Emission exoélectronique | $10^{-6} - 10^5$ s |
| Triboluminescence | $10^{-7} - 10^3$ s |
| Défauts ponctuels : "exemple les lacunes dans LiF avec différentes températures" | $10^{-7} - 10^6$ s |
| Mouvement de dislocation | $v < 10^5$ cm/s |
| Propagation de la fissure | $10 - 10^3$ cm/s |
| Vibrations anormales du réseau | $10^{-10} - 10^{-9}$ s (à 0°K) |
| Création de nouveaux sites superficiels | 1 - 10 s (sous $1.3 \cdot 10^{-4}$ Pa) < 10 s (sous 10^5 Pa) |

Le tableau 1.2 montre que la durée de vie des états excités résultant de l'action mécanique dépend des conditions extérieures : pression et température notamment.

Si le traitement mécanique est séparé dans le temps du processus chimique par ajout d'un des réactants après le traitement, alors certains états hautement excités disparaissent et l'efficacité du moyen d'activation est moindre. Le fait de co-activer l'ensemble des réactants présente l'avantage certain de pouvoir coupler tous les processus élémentaires induits par l'activation de chacun des réactants. Le cobroyage de deux produits solides susceptibles de réagir, peut entraîner l'interpénétration de leur réseau créant ainsi des amorces de réaction solide-solide.

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les phénomènes qui résultent de l'activation mécanique des solides. La réactivité remarquable de ces solides au cours ou après l'activation peut être attribuée à la multitude des imperfections créées lors de la dissipation de l'énergie mécanique transférée aux solides. La création des états très excités - qui en s'accouplant permettent l'évolution des réactions chimiques même si de telles réactions ne sont pas réalisables thermiquement - est à l'origine de l'initiation des processus mécano-chimiques.

Nous avons enfin montré l'intérêt de la co-activation des réactants susceptibles de réagir. Ce mode d'activation a été choisi pour réaliser la synthèse du phosphate bicalcique par cobroyage des phosphates mono et tricalciques.

Chapitre II

CARACTERISATION DES PRODUITS

2.1 - METHODES D'ANALYSE

L'analyse chimique élémentaire du calcium présent dans nos produits a été effectuée par complexométrie avec l'EDTA. Le dosage du phosphore a été réalisé par potentiométrie à l'aide d'un potentiomètre METTLER DL40 à électrode de verre combinée.

L'absorption du rayonnement infra-rouge par nos échantillons a été étudiée sur un spectrographe "PERKIN ELMER 683" couplé à un ordinateur Digital PDP 11/23 permettant le tracé des spectres entre 4000 et 200 cm^{-1} . Les produits à analyser sont broyés au mortier et dispersés dans une matrice de bromure de potassium.

Les spectres de diffraction X des produits et des mélanges ont été effectués avec un diffractomètre à compteur "D500 SIEMENS" couplé au ordinateur Digital PDP 11/23. Le générateur des rayons X est un tube à anticathode de cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$). Le ordinateur fournit la position du pic (en 2θ) et son intensité permettant l'identification rapide des phases en présence.

L'analyse thermogravimétrique sous pression de vapeur d'eau contrôlée a été effectuée grâce à une thermobalance "SETARAM MTB 10-8".

Après tamisage de chaque réactant, nous avons procédé à la détermination de la distribution granulométrique, grâce à un granulomètre à laser Hélium Néon "MALVERN AUTOSIZER". Il est équipé d'un porte échantillon constitué d'une cellule fermée par deux lames transparentes à faces parallèles entre lesquelles le produit est mis en suspension dans l'eau ou l'alcool.

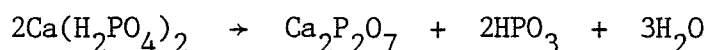
L'analyse de l'intensité des raies de diffraction est effectuée directement sur mini-ordinateur à partir d'un modèle de grains sphériques, conduisant à la répartition granulométrique de l'échantillon.

L'appareil de mesure de surface spécifique est distribué par MICROMERITICS (MODELE 2100 D). Il utilise le principe classique d'adsorption en multicouches d'azote à basse température suivant la méthode B.E.T.

2.2 - CARACTERISATION DU PHOSPHATE MONOCALCIQUE $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$

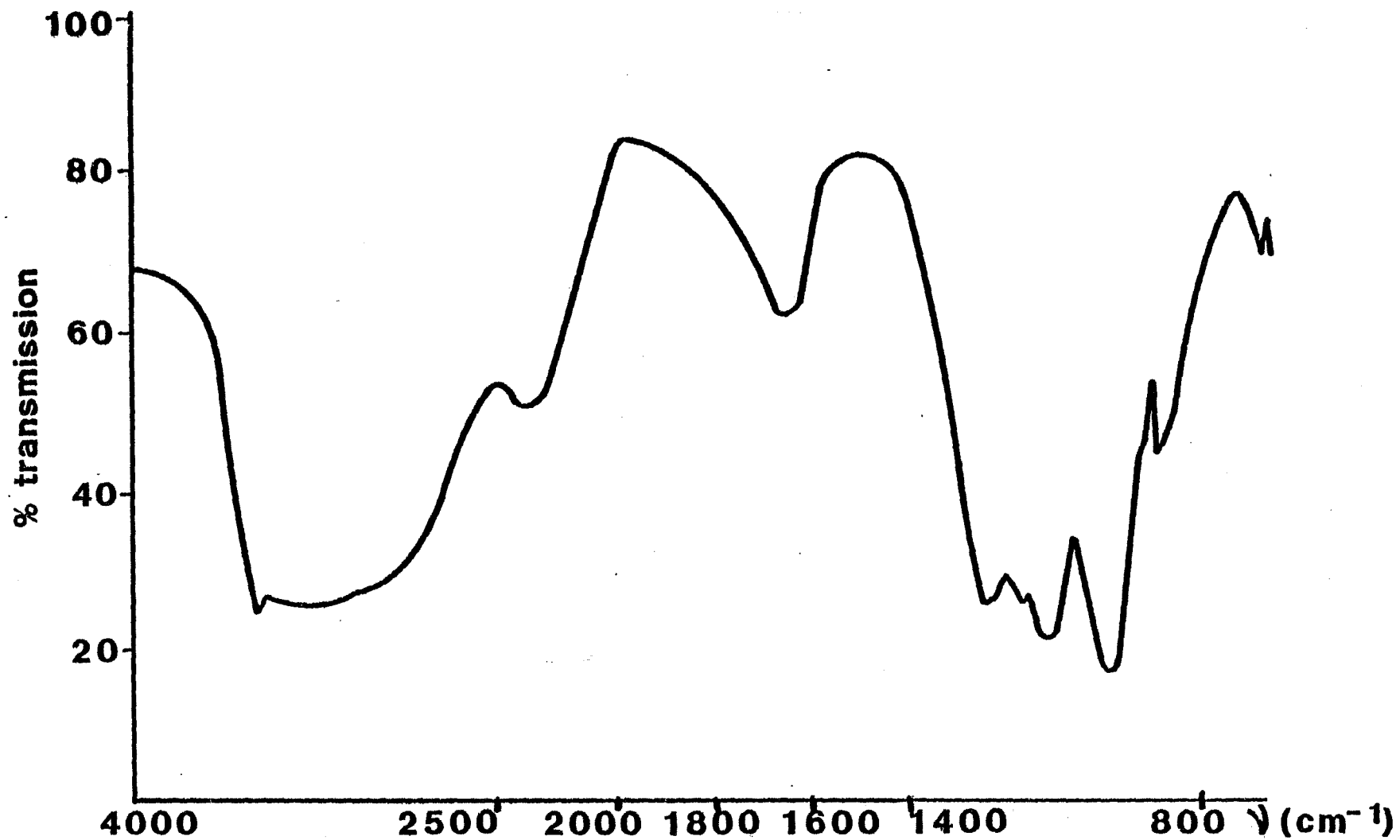
Le phosphate monocalcique existe sous forme anhydre et hydratée. La variété anhydre se présente en prismes brillants tricliniques qui fixent rapidement l'humidité atmosphérique pour donner le monohydrate. Cette transformation s'accompagne d'une variation d'enthalpie : $\Delta H = - 1824 \text{ cal/mol}$ (23).

Le phosphate monocalcique monohydraté se présente en cristaux blancs orthorhombiques stables dans les conditions ambiantes. Par augmentation progressive de la température, le phosphate monocalcique monohydraté perd son eau de cristallisation entre 100°C et 110°C en donnant le sel anhydre. Ce dernier subit à son tour une série de déshydratation lorsqu'on pousse le chauffage. Entre 150°C et 200°C , il se transforme en mélange de pyrophosphate et d'acide métaphosphorique selon la réaction :



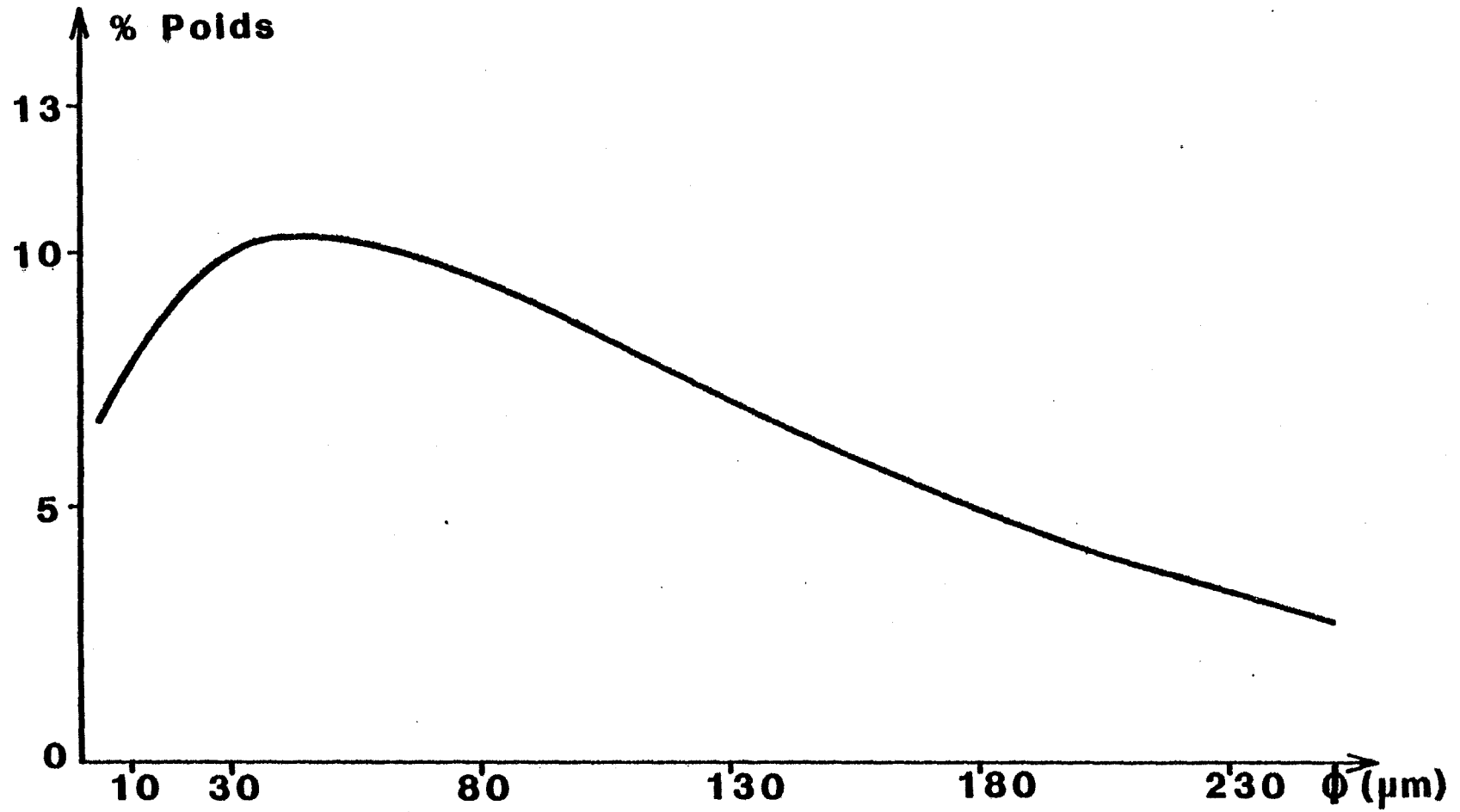
Le phosphate monocalcique hydraté -forme stable à basse température- que nous avons utilisé pour nos expériences, est celui fourni par "PROLABO", de grande pureté. Le rapport Ca/P déterminé par analyse élémentaire, vaut 0,498. L'examen de ce produit par diffraction de rayons X et par absorption infra-rouge (Fig. 1) montre qu'il s'agit bien du phosphate monocalcique monohydraté, de formule chimique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$. Le diamètre moyen des grains, déduit de l'analyse par granulométrie laser, vaut $110 \mu\text{m}$ (Fig. 2). La surface spécifique de la poudre est de $2,1 \text{ m}^2/\text{g}$, sa densité à 15°C est de 2,546. L'évolution du spectre X du phosphate monocalcique en fonction de la durée de broyage (Fig. 3) montre qu'il n'y a pas d'apparition de nouveaux pics, l'allure du spectre est globalement conservée mais nous avons noté des variations de l'intensité de certaines raies (notamment la raie d'indice (010)). L'étude de ces fluctuations a permis de choisir -pour le dosage du phosphate monocalcique- la raie (020), assez intense et la moins sensible aux fluctuations observées lors des traitements mécaniques.

Figure 1



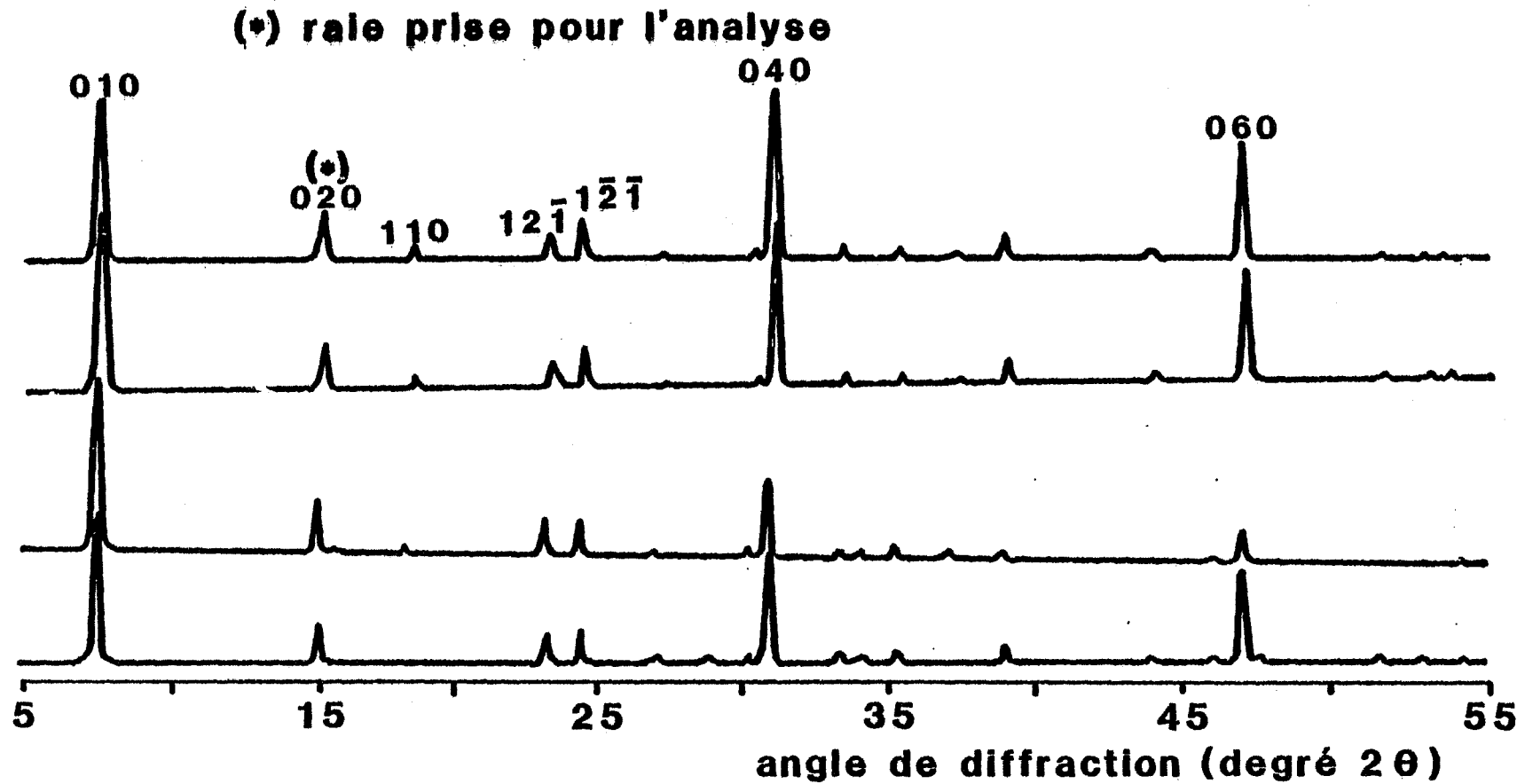
Spectre infra-rouge du phosphate monocalcique

Figure 2



Répartition granulométrique du phosphate monocalcique

Figure 3



Influence de la durée de broyage sur le spectre X
du phosphate monocalcique $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2.3 - LE PHOSPHATE TRICALCIQUE

Trois variétés de phosphate tricalcique sont mentionnées dans la littérature : le phosphate tricalcique hydraté appelé variété α et les phosphates tricalciques β et γ obtenus par réaction à l'état solide à partir du α . La forme hydratée α fut longtemps considérée comme amorphe. D'après Wallaeys (24) il présente la structure apatitique hexagonale avec les paramètres $a = 9,44 \text{ \AA}$, $c = 6,86 \text{ \AA}$.

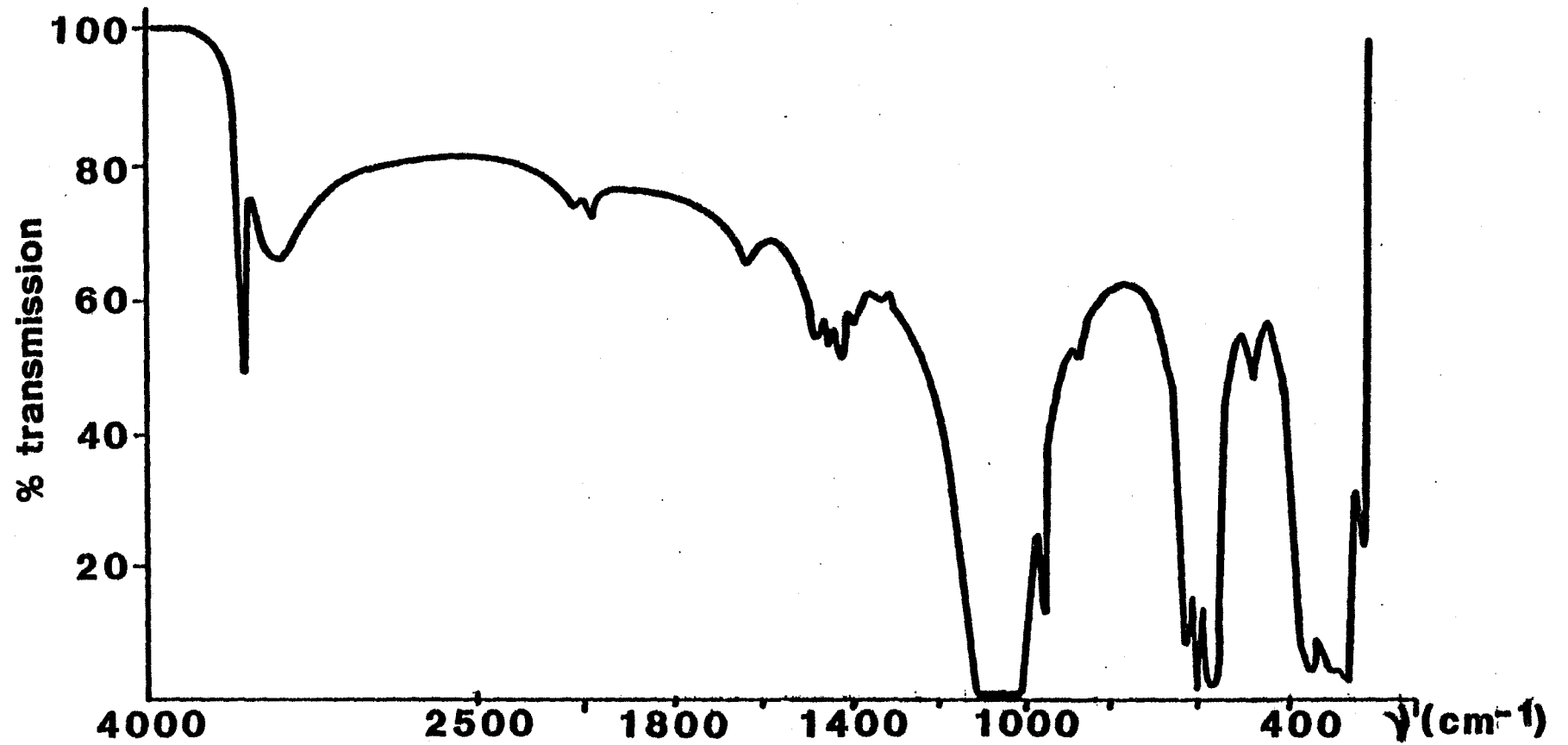
Le produit utilisé pour la synthèse du phosphate bicalcique est celui fourni par "LABOSI" indiquant la formule chimique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. L'identification de son spectre de rayons X grâce aux fiches JCPDS montre qu'il s'agit soit du phosphate tricalcique hydraté $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ soit de l'hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Le spectre infra-rouge (Fig. 4) du produit révèle l'existence de la bande d'absorption de déformation de l'eau (à 1640 cm^{-1}). De plus l'analyse chimique élémentaire nous a permis d'évaluer le rapport $\text{Ca/P} = 1,5$. Le produit a donc pour formule $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. L'étude thermogravimétrique de ce phosphate a été effectuée. Nos résultats confirment les travaux de Chaudron et Wallaeys (24,25,26) : le phosphate tricalcique perd après chauffage à 700°C une molécule d'eau pour six molécules de phosphate tricalcique. La formule chimique du phosphate tricalcique hydraté s'écrit $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) \frac{1}{6} \text{H}_2\text{O}$.

La déshydratation du phosphate tricalcique se passe sans changement de structure jusqu'à 700°C et cela d'une façon irréversible. Au-dessus de 700°C il change de structure en se transformant en phosphate tricalcique β qui subit à son tour une transformation à 1180°C donnant lieu à la forme γ .

Le produit "LABOSI" que nous avons utilisé se présente sous forme d'agglomérats facilement dissociables par agitation dans une cuve à ultrasons ; sa répartition granulométrique s'étale entre 500 et $10 \mu\text{m}$ avec un diamètre moyen de $230 \mu\text{m}$ (Fig. 5). La surface B.E.T. de la poudre est de $3,12 \text{ m}^2/\text{g}$.

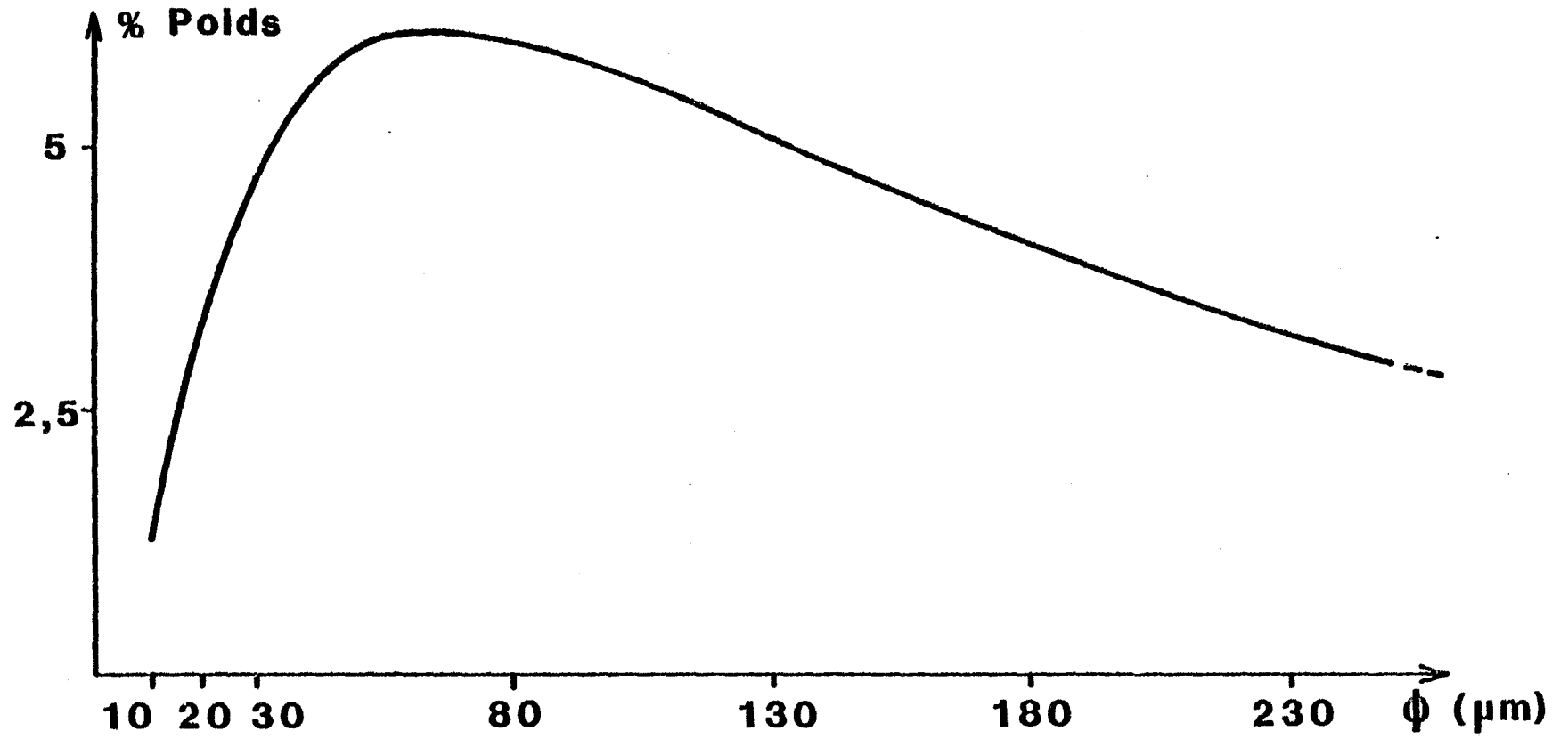
L'évolution du spectre des rayons X du produit en fonction de la durée de broyage est présentée figure 6. Aucune modification notable n'intervient.

Figure 4



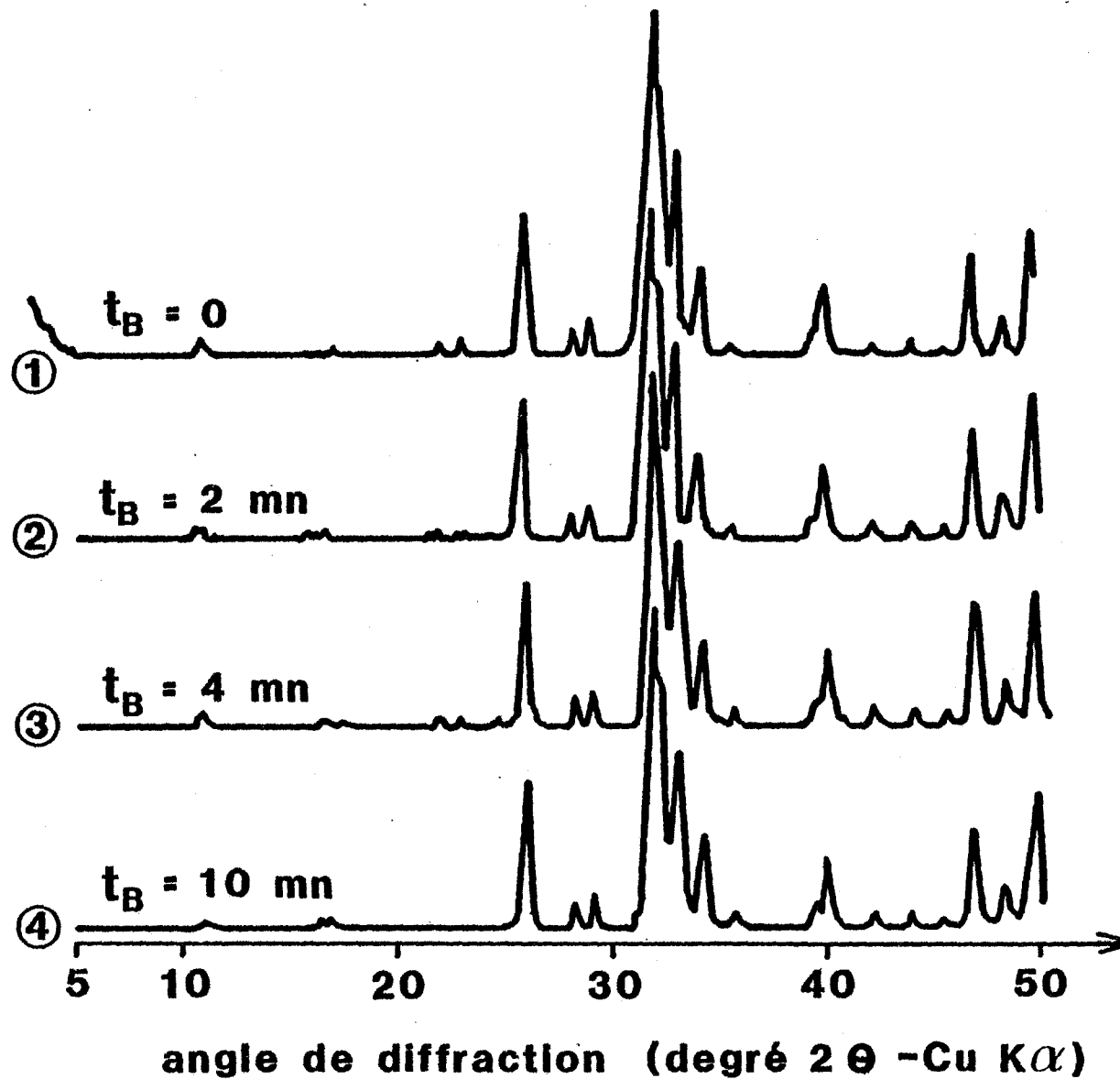
Spectre infra-rouge du phosphate tricalcique

Figure 5



Répartition granulométrique du phosphate tricalcique

Figure 6



Evolution du spectre X du phosphate tricalcique
en fonction de la durée de broyage

2.4 - LE PHOSPHATE BICALCIQUE

Encore nommé phosphate monoacide précipité ou dicalcique, ce phosphate est rarement rencontré à l'état naturel ; son existence a été signalé (27) dans divers guanos, où il se présente sous forme de cristaux incolores, blancs ou jaunâtres.

Le phosphate bicalcique cristallise sous forme anhydre ou à l'état de dihydrate. Ces deux variétés s'appellent respectivement la monétite (CaHPO_4) et la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Cette dernière se présente en cristaux monocliniques de densité 2,317 à 15°C. Les études entreprises par Hill et Hendricks (23) ont montré que la structure de la brushite est identique à celle du gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Beevers et Raistrick lui ont attribué les paramètres suivants (28) :

| <u>Brushite</u> | <u>Gypse</u> |
|-------------------------|-------------------------|
| a = 5,812 Å | a = 5,7 Å |
| b = 15,180 Å | b = 15,17 Å |
| c = 6,239 Å | c = 6,50 Å |
| $\beta = 116^\circ 25'$ | $\beta = 118^\circ 23'$ |

Selon les mêmes auteurs, la structure de la brushite peut être considérée comme résultant de l'empilement de feuilles qui contiennent des chaînes parallèles dans lesquelles les tétraèdres PO_4^{3-} et les ions calcium sont alternés. Les feuilles sont distantes de $b/2$ et les molécules d'eau sont insérées entre elles. La maille est formée de 4 molécules de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La position des atomes d'hydrogène n'est pas connue de façon certaine.

La monécite a la symétrie triclinique (29) et les dimensions de la maille ont été établies par Lehr, Smith et Brown, et par Mac Lennan et Beevers (23) :

| | |
|------------|-------------------------|
| a = 6,90 Å | $\alpha = 96^\circ 21'$ |
| b = 6,65 Å | $\beta = 103^\circ 54'$ |
| c = 7,00 Å | $\gamma = 88^\circ 44'$ |

Elle est constituée comme la brushite de chaînes parallèles $\text{Ca-PO}_4\text{-Ca}$ et l'ion Ca^{2+} est coordonné à 7 ou 8 oxygènes. La maille est aussi formée de 4 molécules de CaHPO_4 . Comme pour la brushite, la position des atomes d'hydrogène n'est pas encore bien définie.

Modes d'obtention du phosphate bicalcique par voie aqueuse

Les préparations de $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont multiples (30) :

- précipitation par l'eau de chaux, l'ammoniaque ou l'acétate de sodium, d'une solution de phosphate monocalcique ;
- attaque et neutralisation d'un lait de chaux par l'acide phosphorique ;
- double décomposition entre :
 - a - le phosphate disodique et le chlorure de calcium (méthode codex) ;
 - b- le phosphate mono ou diammonique et le chlorure de calcium.
- addition de solvants organiques (acétone, dioxane, tétrahydrofurane ...) à une solution de phosphate monocalcique. Le phosphate bicalcique anhydre est préparé par chauffage de l'hydrate.

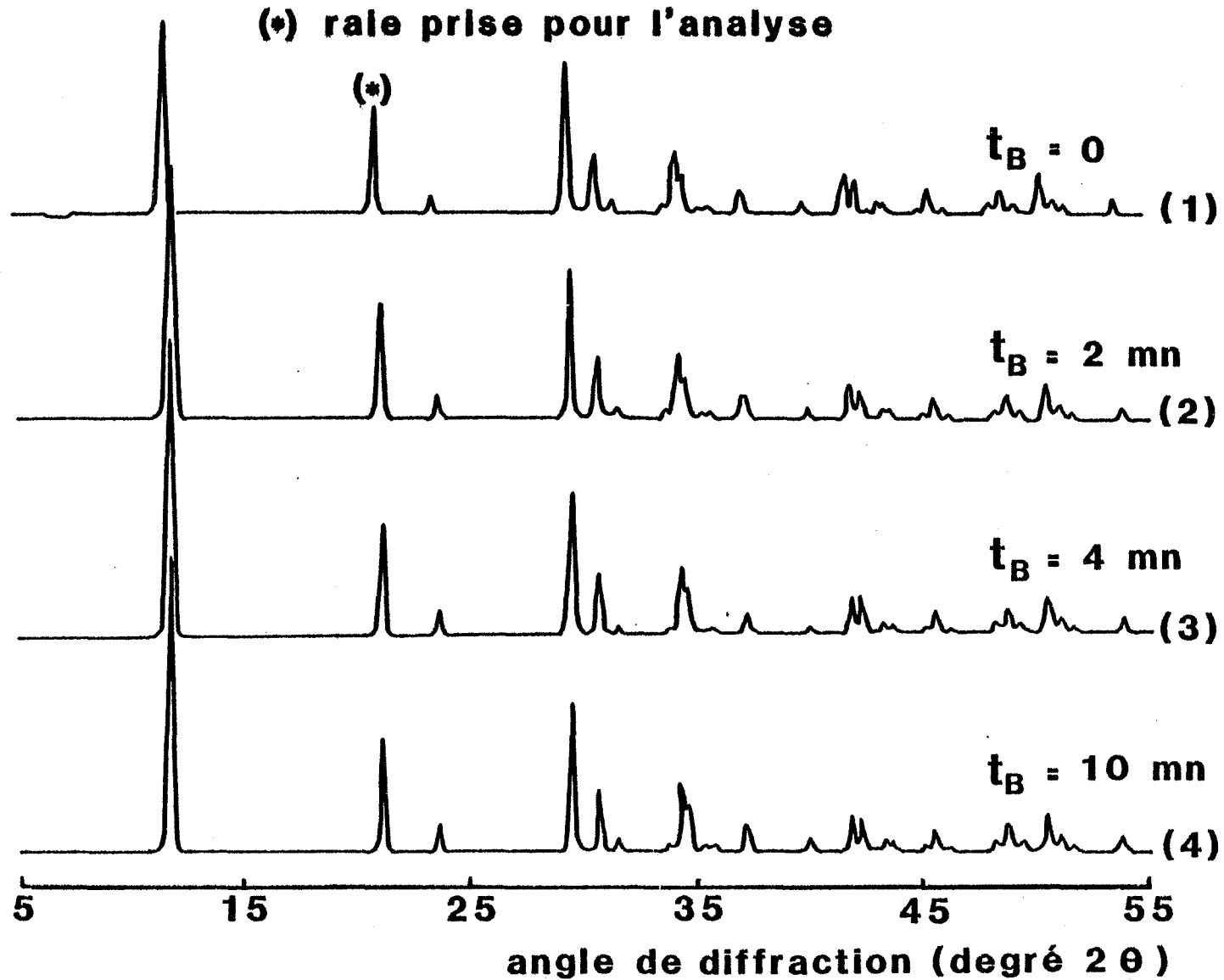
Déshydratation du phosphate bicalcique hydraté

En atmosphère humide, la transformation de l'hydrate en variété anhydre s'effectue en une seule étape à une température voisine de 100°C (31).

Au contraire, sous air sec, sous vide ou sous pression de gaz inerte, la déshydratation se fait par étapes successives entre 100°C et 250°C , au-delà de 250°C commence la décomposition du phosphate bicalcique anhydre en pyrophosphate ($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$).

Enfin Boulle et Mme Lang-Dupont (32) ont constaté que seule la monérite, préparée par chauffage sous vide, est susceptible de se réhydrater partiellement à la température ambiante.

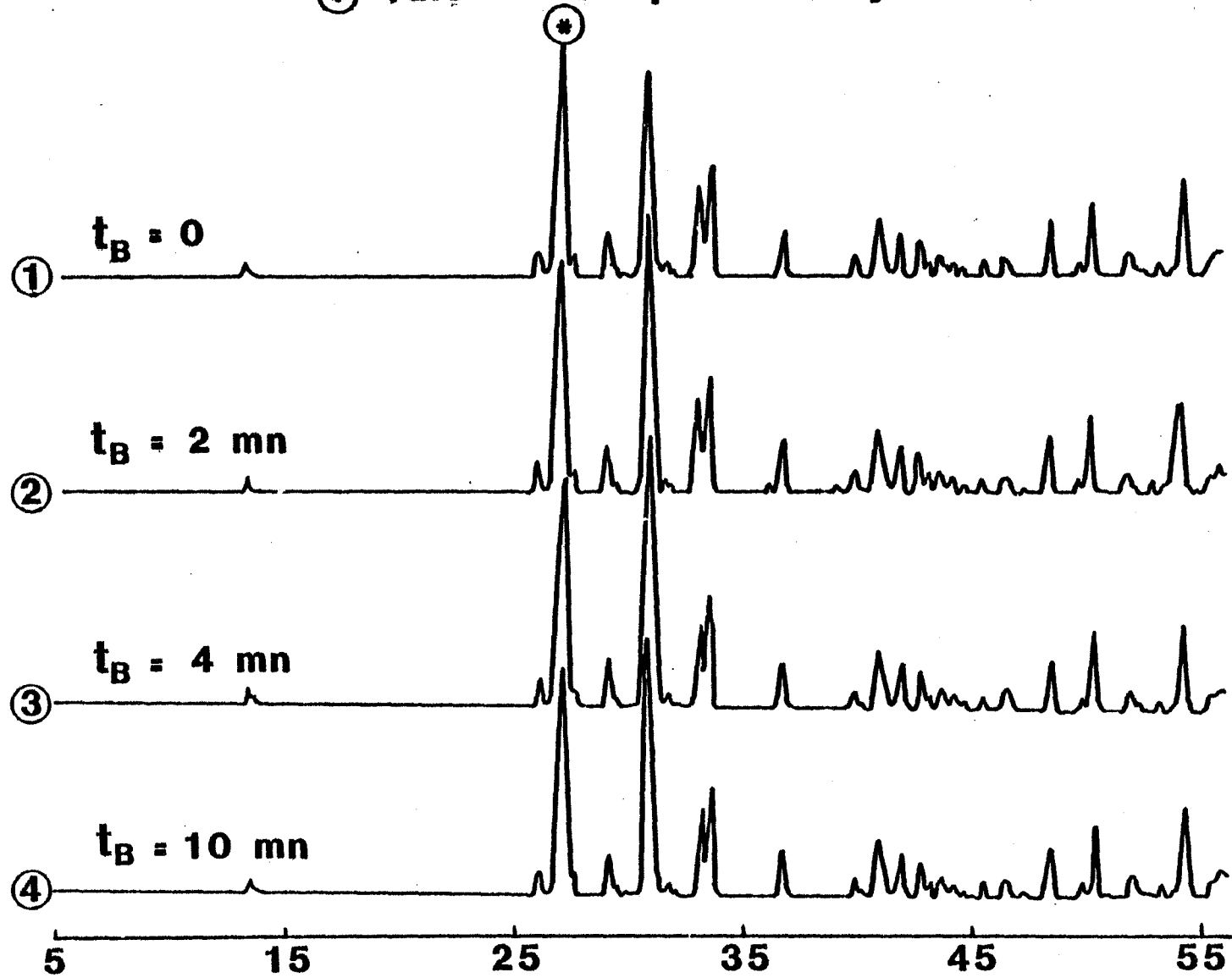
Figure 7



Influence du broyage sur le spectre X de la brushite

Figure 8

⊛ rate choisie pour l'analyse



angle de diffraction (degré 2θ)

Influence du broyage sur le spectre X de la monétite

La brushite et la monétite qui nous ont servi de référence, notamment pour les étalonnages nécessaires au dosage des phases par diffraction X sont des produits "MERCK" Pro analysi. La monétite est très pure, et son spectre X est conforme à celui donné par les fiches JCPDS ; par contre la brushite utilisée contient de la monétite en faible proportion, et son spectre X est légèrement différent de celui donné par Dewolff (33).

Chacun de ces produits pris séparément a été broyé pendant des durées de broyage différentes. Les spectres X obtenus ne présentent pas de modifications lorsque le temps de broyage varie (Figures 7 et 8).

Chapitre III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA REACTION DE SYNTHÈSE

3.1 - PARAMETRES DU SYSTEME

L'étude qui va suivre porte sur la réaction de formation du phosphate bicalcique par activation mécanique, grâce à un cobroyage des phosphates mono et tricalciques à l'état pur.

Comme tout système chimique de ce type, la réaction est tributaire de plusieurs paramètres que nous classons en deux catégories : les paramètres configurationnels et physico-chimiques.

A ces paramètres, s'ajoutent dans le cas de l'activation mécanique, les paramètres relatifs au broyage. Ce sont essentiellement :

- le type de sollicitation mécanique, caractéristique du broyeur utilisé (broyeur à percussion, broyeur à projection ou à écrasement),
- l'énergie mise en jeu, intervenant par :
 - . la durée du traitement ;
 - . la vitesse de l'engin ;
 - . la charge broyante (constituée par l'ensemble du corps broyant) caractérisée par sa nature, sa forme et ses dimensions ;
 - . le rapport charge broyante/matière à broyer.

Le taux de remplissage du broyeur (pour un broyeur en volume donné) est un paramètre défini par les deux variables précédentes.

Nous avons choisi pour cette étude de fixer les paramètres de configuration, en travaillant avec les produits de même origine, de même granulométrie initiale, en disposant du même broyeur et en opérant avec des mélanges équimolaires.

Nous nous proposons d'étudier le comportement du mélange réactionnel lorsqu'on modifie :

- la durée de l'activation mécanique,
- la température de l'enceinte réactionnelle,
- la pression de vapeur d'eau.

Pour cela, nous avons réalisé un montage expérimental permettant de contrôler les paramètres choisis.

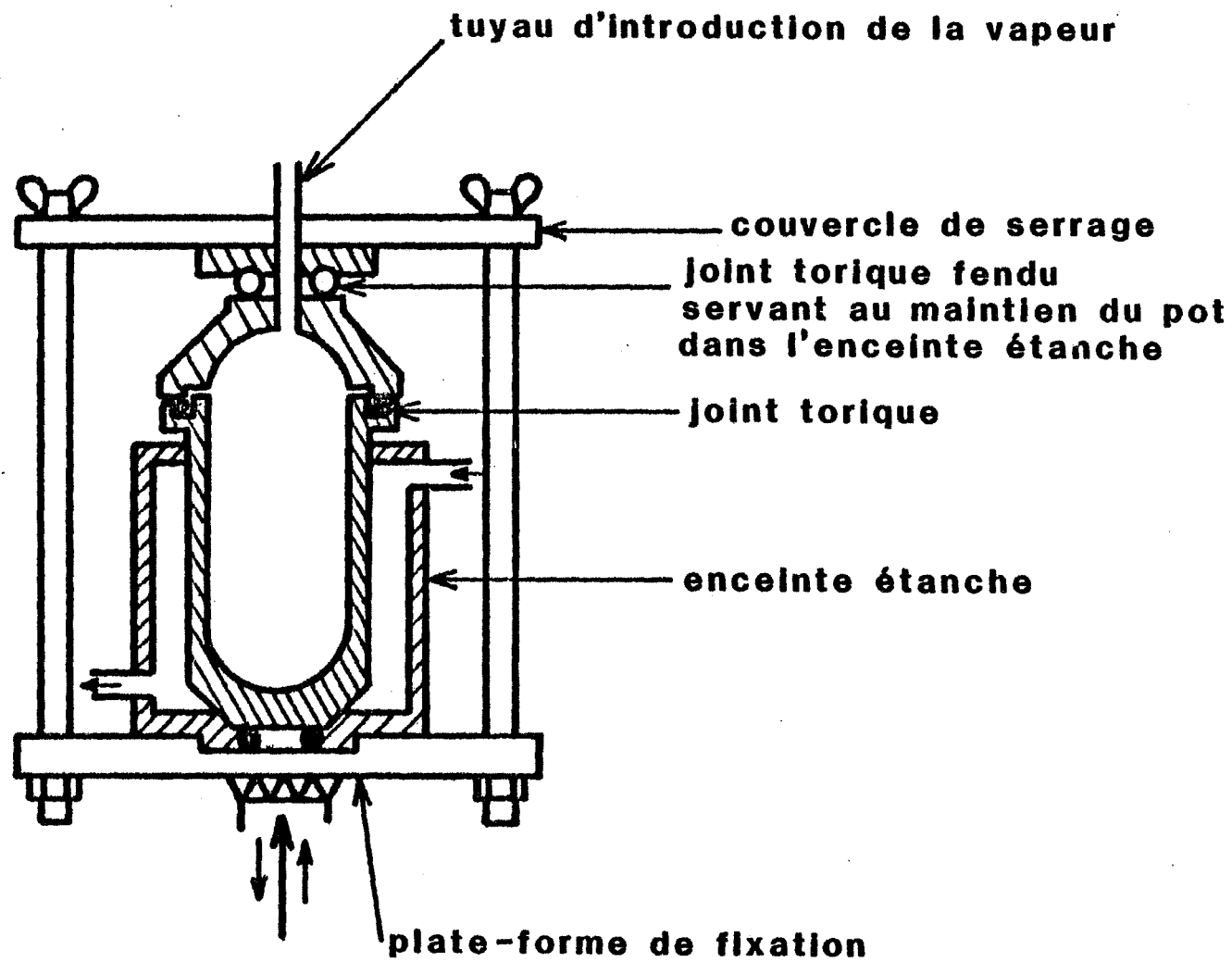
3.2 - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE OPERATOIRE

L'activation mécanique du mélange équimolaire phosphate monocalcique-phosphate tricalcique préalablement homogénéisé a été réalisée dans un broyeur à percussion du type "DANGOUMAU". La jarre du broyeur est un pot cylindrique de 65 ml, dont le fond et le couvercle sont hémisphériques et à l'intérieur duquel on met une ou plusieurs billes dont on peut choisir le diamètre. Le pot et les billes sont en acier inoxydable. Sur le broyeur, est fixée verticalement l'extrémité d'une tige métallique animée d'un mouvement de "va et vient" rapide (700 cycles/mn) suivant l'axe du pot (schéma n°1).

Entraînées par le mouvement, les billes percutent alternativement le fond et le couvercle de la jarre, le matériau à broyer dispersé au fond subit un choc direct dont l'énergie est proportionnelle à l'énergie cinétique acquise par la bille. La jarre est munie d'une double enveloppe pour permettre le refroidissement de la matière en cours de broyage.

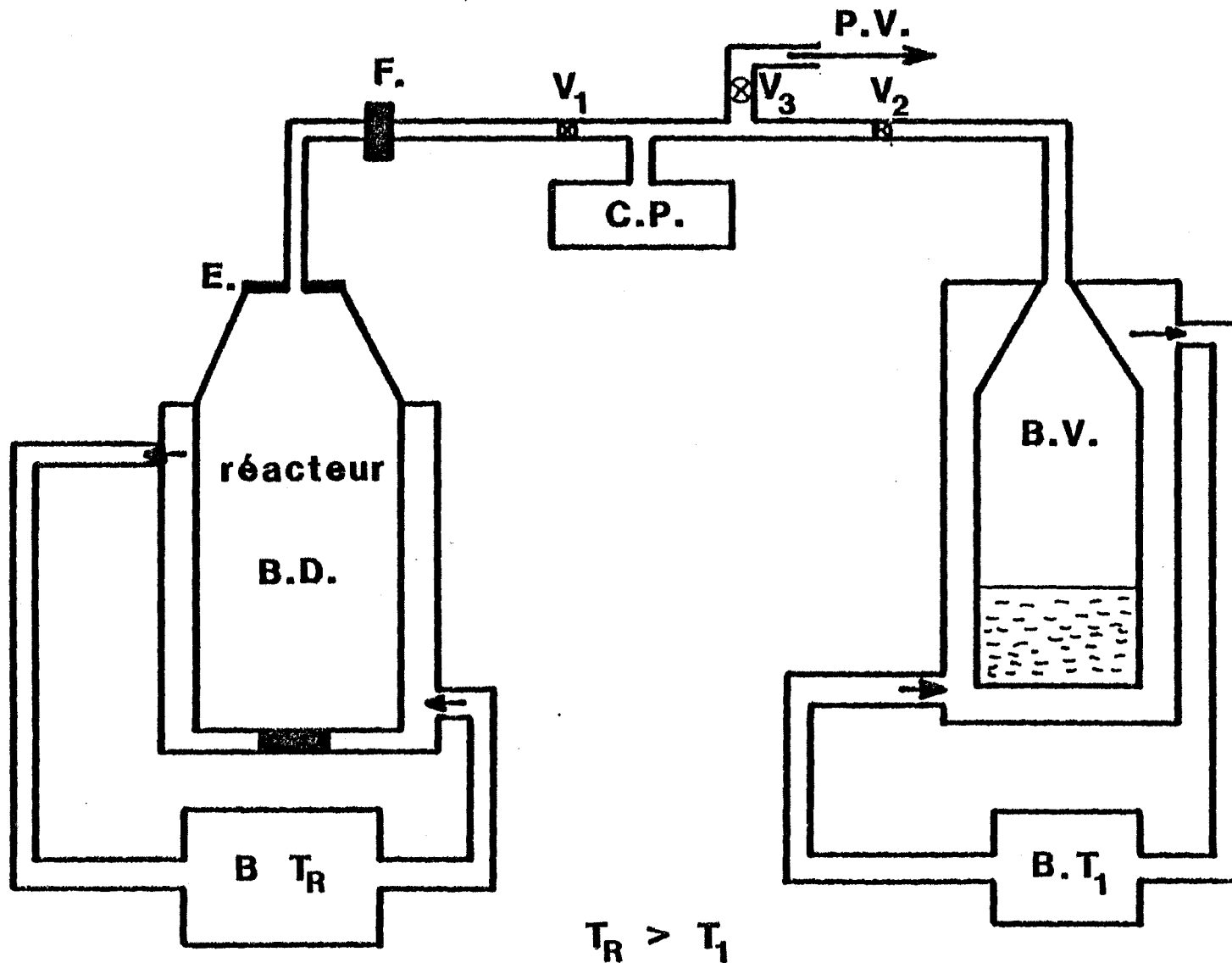
Cette enveloppe contient de l'eau en circulation à la température T_R fixée par un régulateur de température (schéma n°2).

Par ailleurs l'intérieur de la jarre est reliée à un ballon de vapeur d'eau (BV) servant de condensateur, ou à un groupe de pompage. Ce dispositif permet le contrôle de la pression de vapeur d'eau par la méthode classique du point froid (température T_1). Pour éviter les condensations, l'ensemble est placé dans une chambre chauffée à $T = T_R + 5^\circ\text{C}$. Enfin, pour éviter la pollution du



Broyeur DANGOU MAU

Schéma 1



- B.T₁ : bain thermostaté à l'alcool
- B.T_R : bain thermostaté eau ordinaire
- B.V. : ballon à vapeur
- B.D. : broyeur DANGOUMAU
- C.P. : capteur de pression
- P.V. : pompe à vide
- V₁ V₂ V₃ vannes d'isolement
- F. : filtre
- E. : étanchéité

$$T_R > T_1$$

montage réalisé

Schéma 2

circuit par les particules ultra-fines produites au cours du broyage, un fritté a été placé à la sortie de l'enceinte réactionnelle.

Protocole opératoire

Dans toutes les expériences que nous avons effectuées, nous avons mené nos essais dans les conditions suivantes :

- mélange équimolaire (masse : 6 g),
- charge broyante de 12 billes (diamètre : 8 mm),
- le mélange des phosphate mono et tricalcique est homogénéisé au malaxeur "TURBULA" durant 15 mn, puis le mélange est activé au broyeur "DANGOU-MAU" pendant des durées de traitement variables, tout en gardant la pression et la température à l'intérieur du réacteur constantes. Le mélange ainsi activé est réhomogénéisé au "TURBULA" durant 5 mn avant son analyse par diffractométrie des rayons X. Notons enfin que le temps entre l'activation et l'analyse, et aussi la durée du cliché de diffraction X sont gardés constants pour éviter le problème du vieillissement du mélange activé.

Dosage quantitatif en phase solide du mélange des phosphates

L'identification de tous les pics du spectre de rayons X du mélange après activation, montre que le mélange est constitué de quatre phases : les deux réactifs du départ et les deux produits de la réaction : monétite et brushite. Il s'agit donc de doser un mélange quaternaire de phases par une méthode cristallographique.

Principe du dosage

La méthode est fondée sur la relation entre l'intensité I_i d'un pic caractéristique d'une phase sélectionné au préalable et la fraction massique X_i de cette phase dans le mélange (34). Considérons un mélange de n phases ($n = 4$ dans notre cas), pour chacune de ces phases i on a la relation :

$$l_i = \frac{K_i}{\rho_i \mu} \quad X_i = k_i X_i \quad (1)$$

où ρ_i est la masse volumique du constituant i ,

μ est le coefficient d'absorption massique total de l'échantillon,

X_i fraction massique de la phase i .

$$k_i = \frac{K_i}{\rho_i \mu} \text{ est constant pour de faibles variations de } X_i.$$

$$\text{On montre (34) que } k_i/k_j = l_i/l_j = \text{constante.} \quad (2)$$

Pour un mélange de n constituants, nous avons n inconnues (X_i , $i = 1$ à n) lesquelles sont reliées par $n + 1$ équations :

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} k_1 X_1 = l_1 \\ k_2 X_2 = l_2 \\ \vdots \\ k_n X_n = l_n \\ \sum_{i=1}^n X_i = 1 \end{array} \right. \iff \begin{bmatrix} k_1 & & & & \\ & k_2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & k_n & \\ 1 & 1 & \dots & 1 & \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} l_1 \\ l_2 \\ \vdots \\ l_n \\ 1 \end{bmatrix}$$

où sous forme matricielle $(k) (X) = (l)$

La condition d'existence d'une solution unique du système (3) implique une relation entre les k_i et les l_i :

$$\sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^n \frac{l_j}{l_i} \frac{k_i}{k_j} \right)^{-1} = 1 \quad (4)$$

Cette relation permet d'exprimer l'inconnue X_i en fonction des rapports mesurables k_i/k_j et l_i/l_j :

$$X_i^{-1} = \sum_{j=1}^n \frac{l_j}{l_i} \frac{k_i}{k_j} \quad (5)$$

Il suffit d'opérer un étalonnage pour chaque binaire (i-j) dans le but de déterminer les rapports (k_i/k_j) et de vérifier ou d'optimiser la cohérence de ces différents rapports par la relation (4). Le traitement automatique des calculs est fait sur ordinateur : le programme traite le système d'équations et à partir des intensités observées, il délivre les fractions massiques et molaires de chaque phase.

Des échantillons témoins, de composition connue, ont permis de montrer que la précision du dosage est de l'ordre de 5 %. Cette limitation vient du fait que les relations $l_i = f(X_i)$ ne sont pas strictement linéaires.

3.3 - ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES

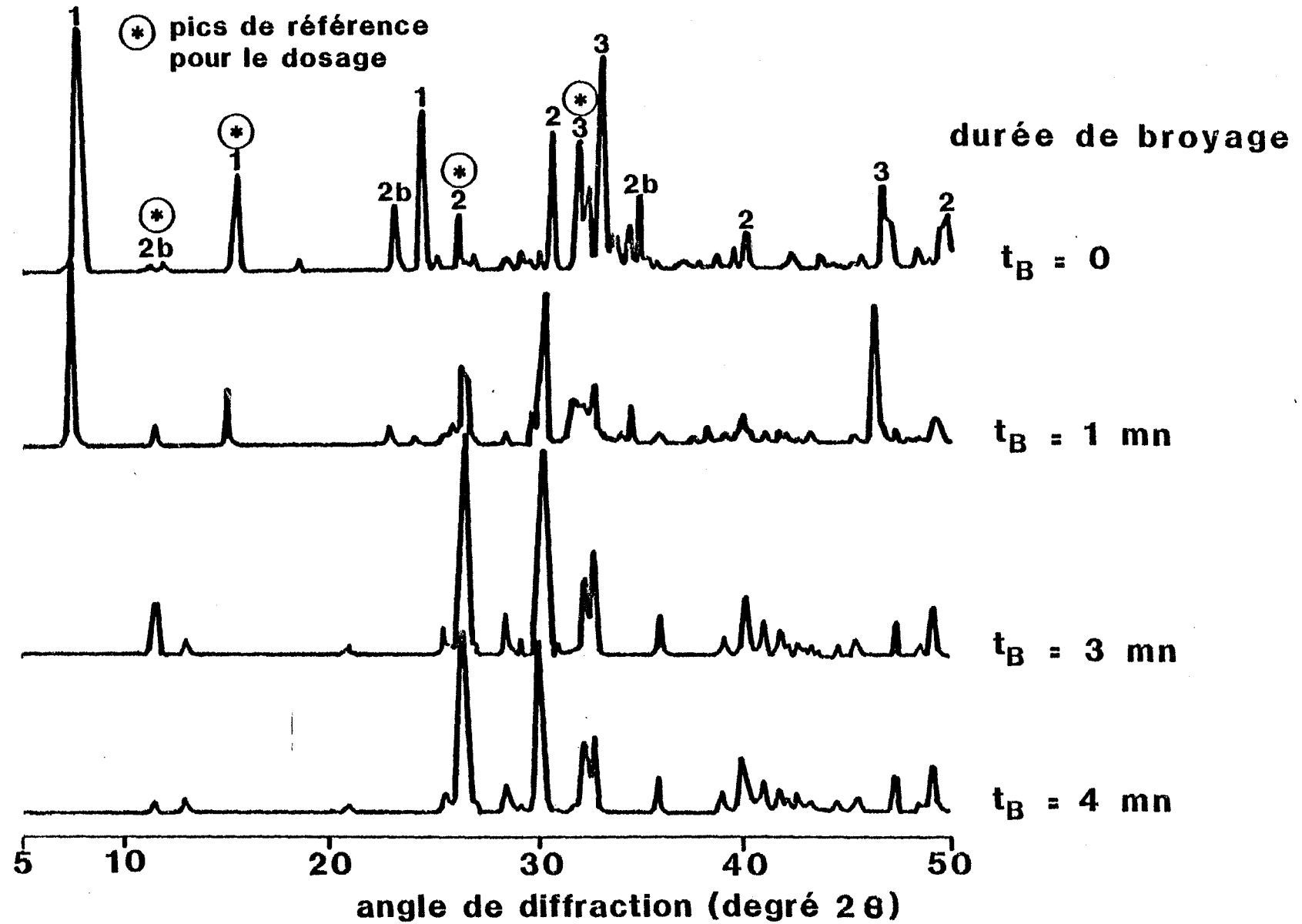
Durée de broyage

L'essai a été conduit sous atmosphère normale, et à la température du réacteur $T_R = 20^\circ\text{C}$. A différents temps de broyage t_B , des échantillons prélevés sont analysés par diffraction X (Fig. 9). Les courbes donnant les fractions molaires x_2 de brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et x_1 de monétite (CaHPO_4), ainsi que le degré d'avancement total $\lambda (= x_1 + x_2)$ en fonction de t_B sont rassemblées figure 10. A $t_B = 0$, on constate que λ vaut déjà 10 %. En effet, avant le broyage, une opération préalable dans un malaxeur "Turbula" consiste à mélanger les phosphates mono et tricalciques. Cette opération ne peut s'effectuer sans choc et elle provoque déjà l'apparition de phosphates bicalciques anhydre et hydraté.

Les courbes obtenues montrent l'efficacité du mode d'activation choisi. Par ailleurs, il apparaît que le produit de réaction au bout de 5 mn de broyage est presque uniquement la monétite ; la brushite obtenue en assez faible quantité en cours de réaction a tendance à se décomposer et à disparaître progressivement après 3 mn de broyage.

$T_R = 20^\circ\text{C}$

sous air



① pic de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

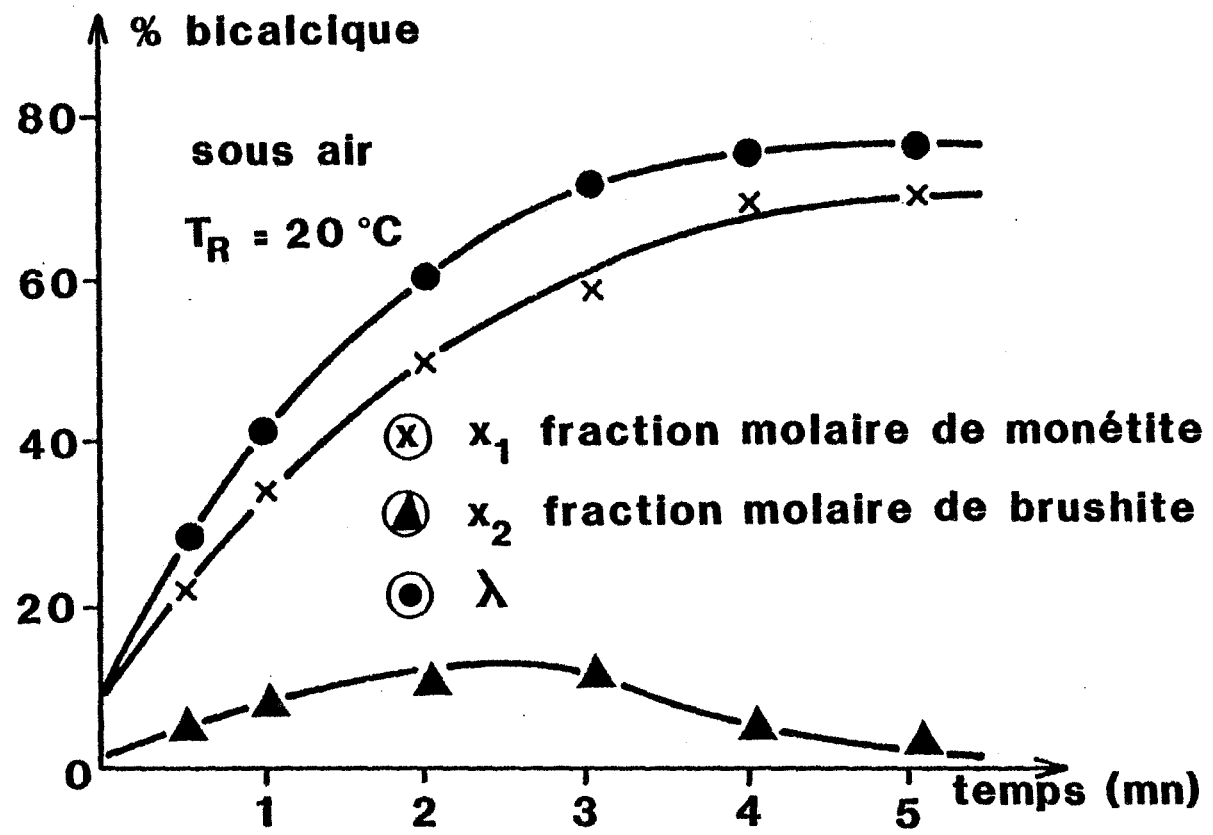
③ pic de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

② pic de monétite CaHPO_4

②b pic de brushite

Influence de la durée de broyage sur l'évolution du mélange

Figure 9



Influence de la durée de broyage sur la phase formée

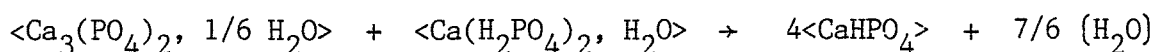
Figure 10

Température

Ces essais ont été conduits sous pression de vapeur d'eau constante $P_{H_2O} = 1700$ Pa et à des températures de 20, 40, 60°C, toute chose égale par ailleurs. Les figures 11 et 12 représentent les résultats de ces expériences : l'augmentation de la température du réacteur défavorise la réaction de formation du phosphate bicalcique. A 60°C, il n'y a plus de formation de brushite et ceci s'accompagne d'une chute du rendement réactionnel en monétite. Enfin malgré une nette modification avec la température de l'allure des courbes $\lambda(t_B)$, le produit final reste toujours la monétite.

Discussion

A partir des résultats obtenus, il est possible d'établir que la réaction observée s'écrit :

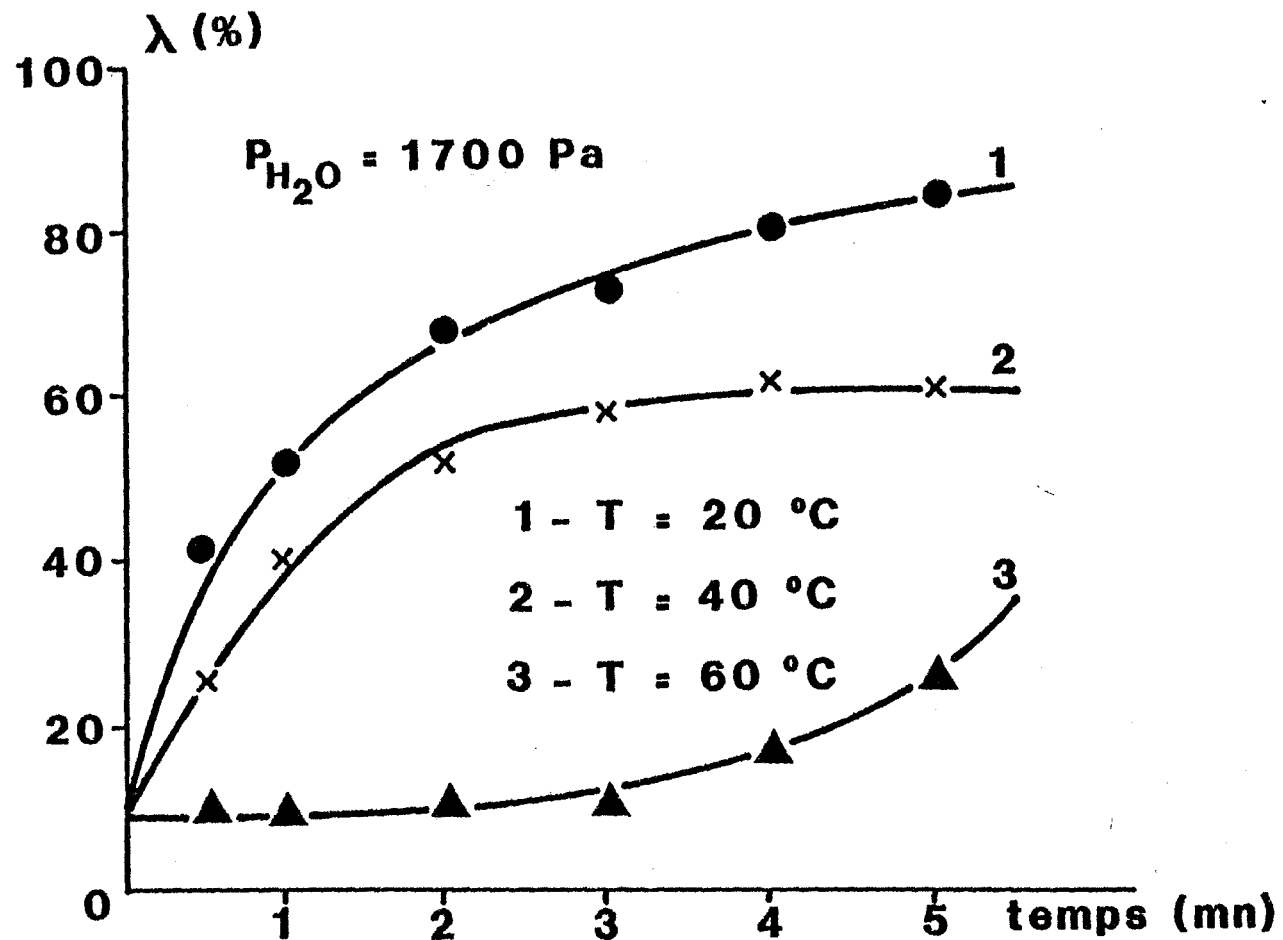


où les composés solides sont écrits entre crochets $\langle \rangle$. Cette réaction émet de la vapeur d'eau, ce qui justifie à posteriori notre étude expérimentale à P_{H_2O} fixée.

Par ailleurs, le maximum observé dans les courbes $x_2(t_B)$, aussi bien à 20°C qu'à 40°C, sous air ou sous $P_{H_2O} = 1700$ Pa, indique que la brushite est un composé intermédiaire. A 60°C, l'absence de brushite est concomitante avec un rendement faible en monétite. Ces deux observations donnent à penser que la brushite doit jouer un rôle "d'activateur" de réaction (on ne peut pas à proprement parler de catalyseur).

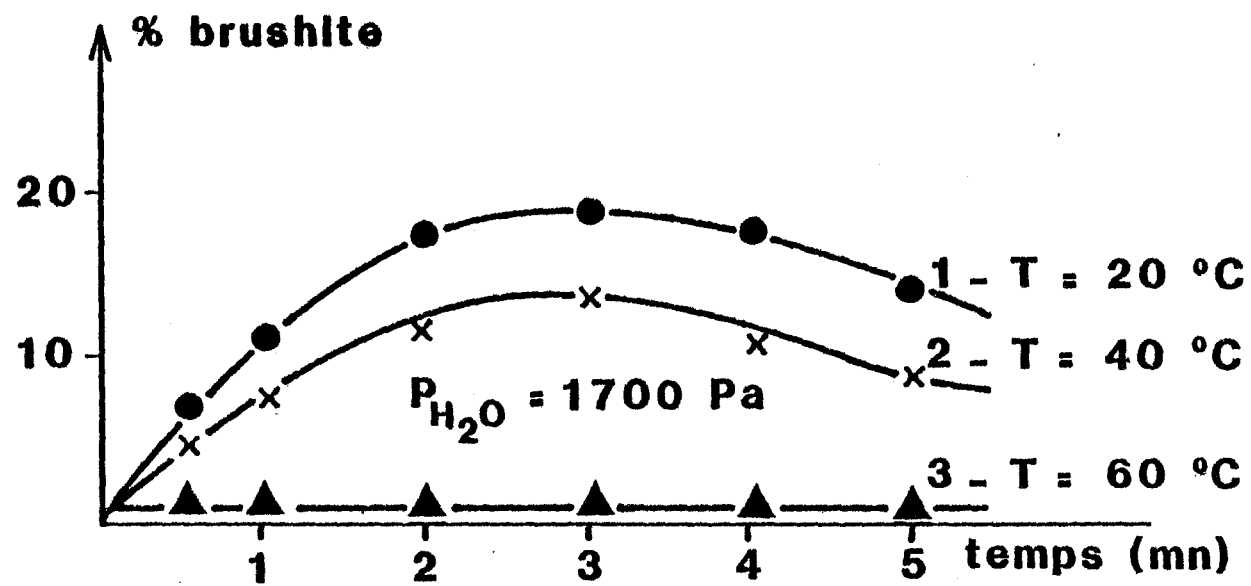
Les modifications des courbes $\lambda(t_B)$ observées quand la température passe de 20 à 60°C, sont inhabituelles ; le rendement de la synthèse diminue quand T augmente, ce qui est rarement rencontré expérimentalement.

L'influence de la température sur l'évolution d'un système solide/gaz est très complexe, car elle joue sur les constantes de vitesse des étapes intermédiaires intervenant dans l'élaboration.



Incidence de la température du réacteur
 sur l'évolution de la réaction

Figure 11



**Incidence de la température du réacteur
sur la formation de la brushite**

Figure 12

Comme l'ont montré Souchon et al. (35), il est possible d'avoir une énergie d'activation apparente E_{app} négative, comme nous l'avons obtenue, si dans une chaîne de réactions successives, l'étape lente j (d'énergie d'activation E_j) vérifie la relation suivante :

$$E_{app} = E_j + \sum_{i=1}^{j-1} \Delta H_i < 0$$

où ΔH_i est la variation de l'enthalpie de l'étape i située avant l'étape j .

$$\text{Si } \Delta H = \sum_{i=1}^{j-1} \Delta H_i$$

ceci implique $\Delta H < -E_j < 0$ (6)

Dans notre cas, comme dans la plupart des réactions solide-solide, l'étape lente est probablement l'étape de diffusion des espèces calcium, phosphore, oxygène, hydrogène dans le produit final. Pour expliquer l'influence de T , d'après la relation (6). Cette diffusion doit être nécessairement précédée d'étapes dont la somme est globalement exothermique ($\Delta H < 0$). Or, parmi ces étapes, il y a une réaction d'hydratation à partir de l'eau vapeur, qui est assez fortement exothermique, la formation de la brushite.

Il est à noter qu'en augmentant la température, on diminue le domaine de stabilité de la brushite (31,36). Quand on réalise l'activation du mélange sous 1700 Pa et à 60°C la brushite susceptible d'apparaître pourrait être fortement métastable, sa formation devient plus difficile et le rendement global de la réaction diminue.

Influence de la pression de vapeur d'eau

L'influence de la température sur le déroulement de la réaction montre que le mécanisme de la synthèse de la monétite est complexe. Il doit notamment faire intervenir une étape de formation de brushite en présence de la vapeur d'eau.

Afin d'approfondir la connaissance des mécanismes, il convient de préciser le rôle joué par la vapeur d'eau :

- Essais à 20°C

Le mode opératoire est identique à celui précédemment décrit.

La figure 13 présente les résultats obtenus : le degré d'avancement λ de la réaction est représenté par la somme des fractions molaires x_1 de monétite et x_2 de brushite. Nous constatons que la pression de vapeur d'eau est un paramètre important : sous vide ($P_{H_2O} < 1$ Pa) la réaction ne peut pas s'effectuer, quelque soit le temps de broyage. L'allure des courbes $x_2(t_B)$ présentées figure 14 montre que la brushite, quel que soit $P_{H_2O} \leq 1700$ Pa, demeure un intermédiaire réactionnel.

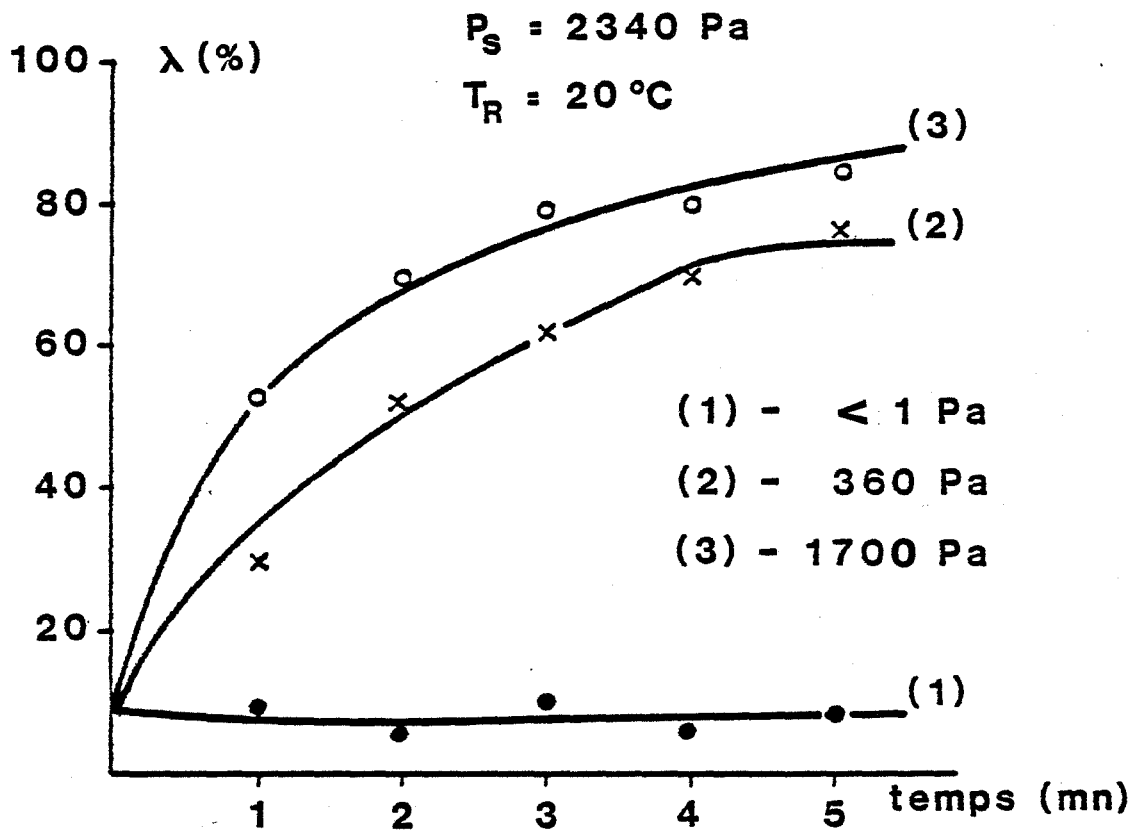
Pour $T_R = 20^\circ\text{C}$, les courbes $\lambda(t_B)$ croissent régulièrement et présentent la même allure quand P_{H_2O} varie. Nous allons maintenant examiner la courbe donnant le degré d'avancement λ en fonction de la pression de vapeur d'eau, pour un temps de broyage donné (1 mn). La figure 15 montre que la courbe $\lambda(P_{H_2O})$ est une fonction monotone croissante jusqu'à $P_{H_2O} = 1860$ Pa, limite imposée à nos mesures pour éviter les problèmes de condensation capillaire (la pression de vapeur saturante à 20°C vaut $P_S = 2340$ Pa).

Ainsi la présence de vapeur d'eau à 20°C favorise largement la formation de la monétite, et l'apparition temporaire de la brushite. Examinons maintenant l'influence de la pression de vapeur d'eau sur la réaction effectuée à la température de 60°C .

L'étude précédente semble en effet indiquer un changement de comportement du système entre les deux températures de 20 et 60°C .

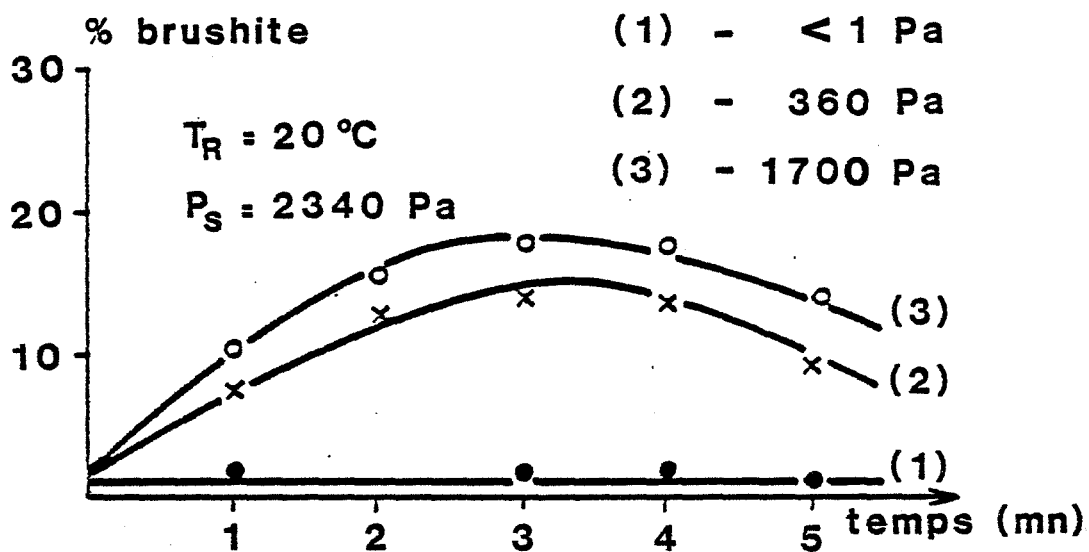
- Essais à 60°C

Les courbes $\lambda(t_B)$ obtenues sous diverses pressions de vapeur d'eau sont rassemblées sur la figure 16. Nous observons que la pression de vapeur d'eau a le même effet qu'à la température ambiante, mais l'allure des courbes avancement - durée de broyage, change. Elles présentent une période "dormante" au cours de laquelle aucune évolution n'est décelée.



Influence de la durée de broyage et de P_{H_2O} sur l'avancement de la réaction

Figure 13



Influence de la durée de broyage et de P_{H_2O} sur la formation de brushite

Figure 14

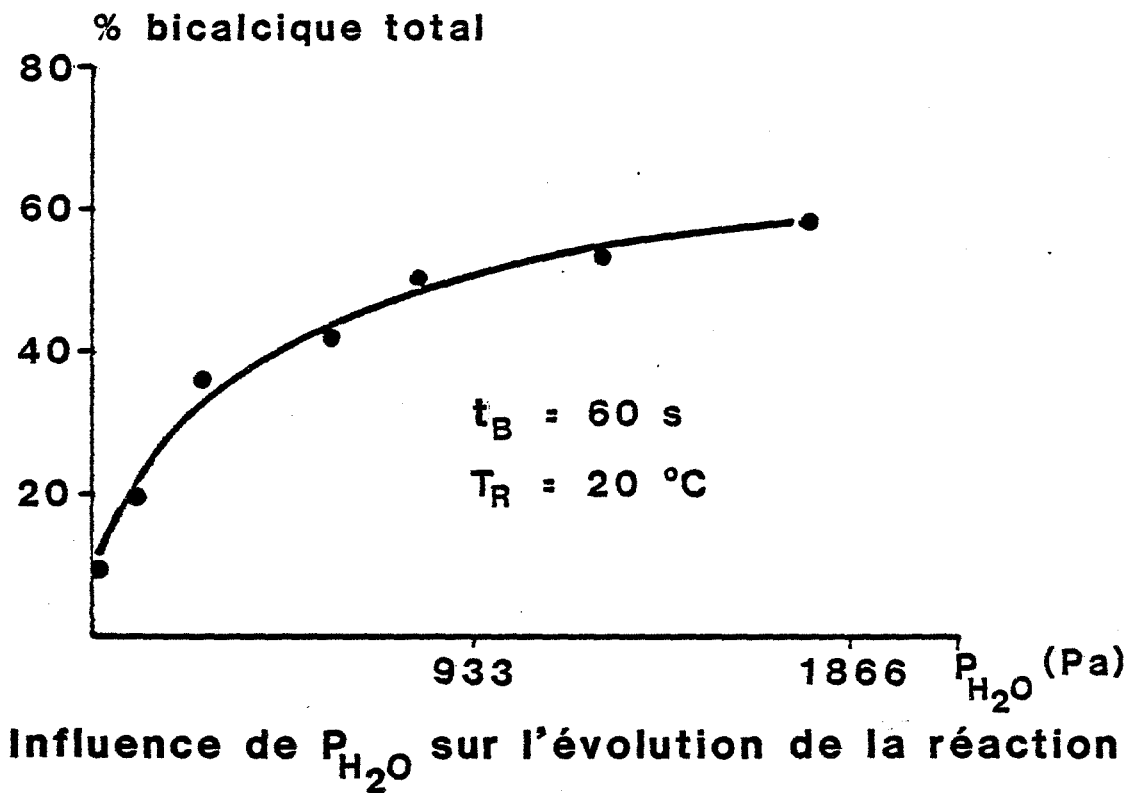


Figure 15

Après cette période, au bout d'un temps t_a que nous appelons durée d'amorçage, la réaction de synthèse du phosphate bicalcique s'effectue de façon quasi-instantanée. La courbe $t_a = f(P_{H_2O})$ à la température de 60°C est donnée par la figure 17. Nous avons aussi représenté le réseau de courbes d'évolution de la synthèse de la brushite en fonction de P_{H_2O} (Fig. 18). Nous observons que pour une durée de traitement mécanique fixée, la fraction molaire x_2 de brushite dans le mélange est assez faible aux très basses pressions. Quand P_{H_2O} augmente, x_2 commence par décroître. Pour des pressions intermédiaires, x_2 croît avec P_{H_2O} , passe par un maximum, et diminue de nouveau.

L'allure de la courbe reste la même quelle que soit la durée de broyage envisagée.

Notons que le pic de la brushite (Fig. 18) est fortement corrélé au minimum de t_a , conditions pour lesquelles la synthèse est le plus aisément réalisée.

Afin de mieux cerner le rôle de la vapeur d'eau et de la brushite, examinons maintenant comment évolue le système si on ajoute ce constituant au mélange initial.

3.4 - ETUDE COMPLEMENTAIRE

3.4.1 - Influence de l'ajout de brushite

Afin de mieux déceler une telle influence, deux séries d'expériences ont été menées, les unes en plaçant l'échantillon sous vide dynamique, les autres en le soumettant à une pression de vapeur d'eau. Pour chaque série, nous avons préparé un mélange initial de composition molaire suivante :

| | |
|--------------------------|--------|
| phosphate monocalcique : | 40,5 % |
| phosphate tricalcique : | 40,5 % |
| brushite : | 19 % |

L'échantillon est ensuite placé dans le broyeur à 60°C, et soumis à une activation mécanique pendant des durées variables.

La première série d'essais a été effectuée sous vide dynamique primaire : la figure 19 montre que dans ces conditions l'ajout de brushite est sans effet sur l'évolution du système, quel que soit le temps de broyage choisi.

Par contre, en présence de vapeur d'eau (figure 20), une différence apparaît : sous pression de 13500 Pa, valeur pour laquelle une anomalie de la courbe $t_a = f(P_{H_2O})$ apparaît, nous observons une amélioration nette de l'avancement de la réaction, avec une période "dormante" réduite de moitié par rapport au même essai sans ajout. Il nous a paru naturel de rechercher si au cours du traitement mécanique sous vide de l'échantillon, celui-ci subissait tout de même une évolution. L'expérience présentée ci-dessous permet de préciser ce point, et montre que la période dormante dépend de "l'histoire" de l'échantillon.

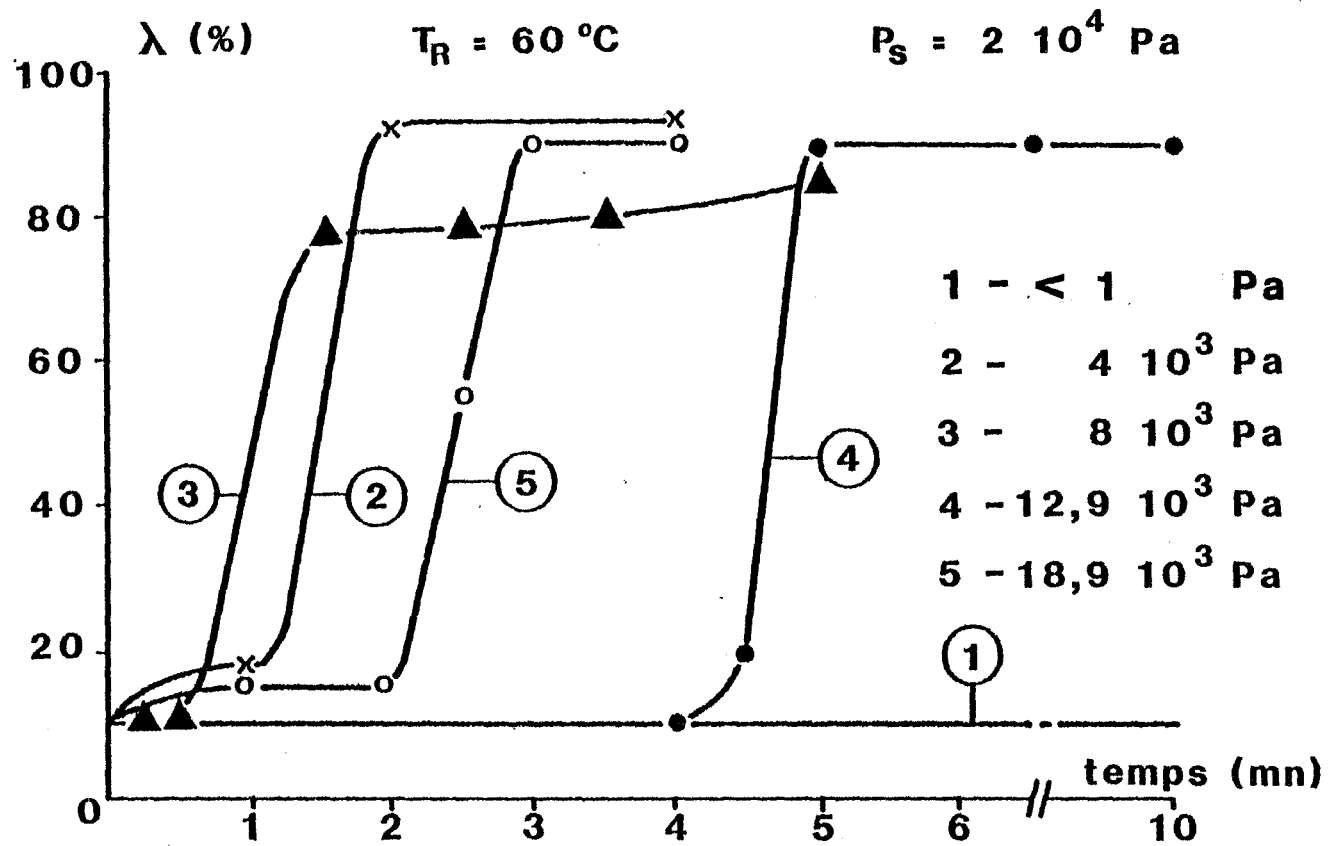
3.4.2 - Influence du prétraitement du mélange

Le prétraitement du mélange équimolaire des phosphates monocalcique et tricalcique a été réalisé sous vide primaire ($P < 1$ Pa), à 60°C et durant quatre minutes de broyage ; puis on a introduit la vapeur d'eau sous une pression de 13500 Pa. Les résultats de cet essai sont indiqués figure 21. On remarque une évolution régulière avec t_p du mélange prétraité. Par ailleurs la réaction s'amorce dès l'introduction de la vapeur d'eau.

Après avoir examiné l'influence de l'atmosphère gazeuse pendant l'activation mécanique, nous proposons de suivre l'évolution du mélange après activation, en présence ou en absence de vapeur d'eau.

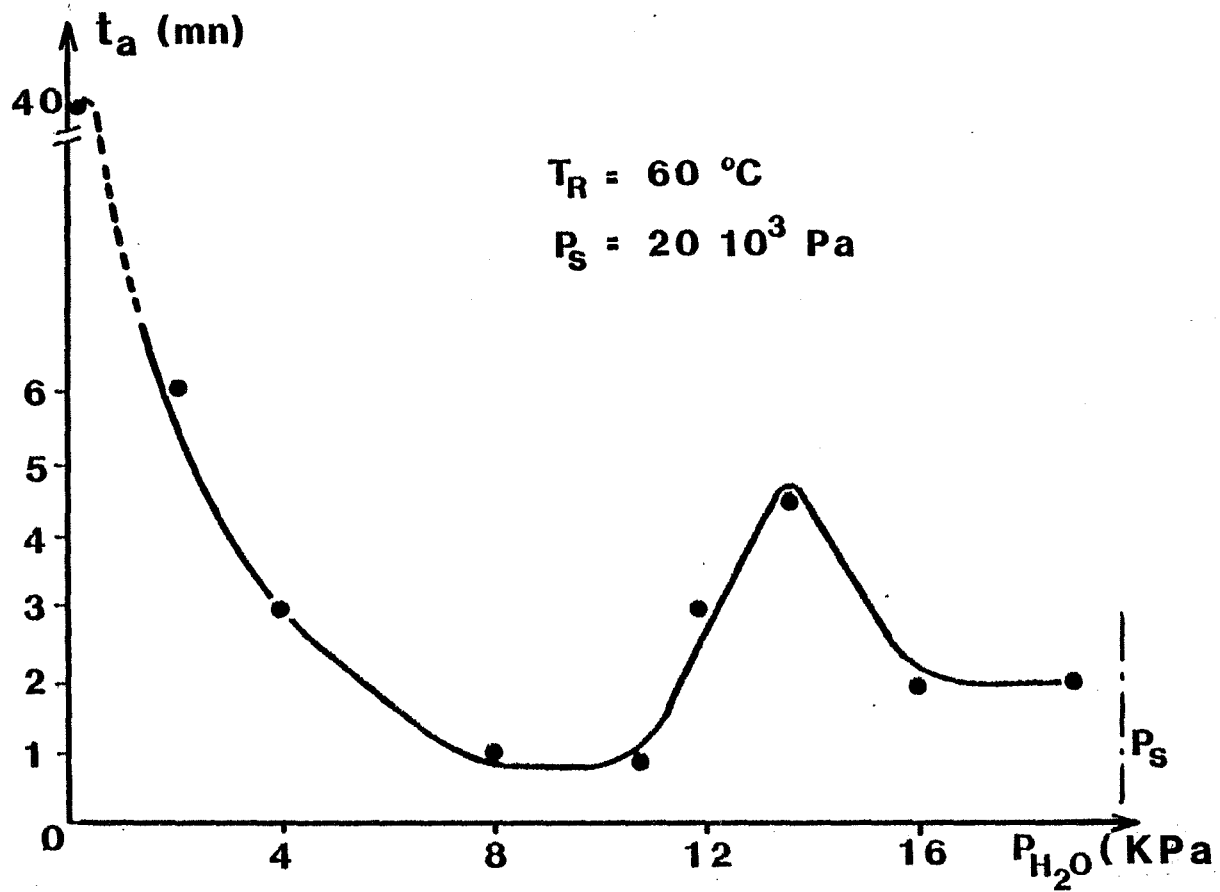
3.4.3 - Vieillissement du mélange après activation

Nous avons remarqué des différences appréciables dans les spectres de diffraction X des mélanges fraîchement activés et les mêmes mélanges après un séjour prolongé dans leur flacon.



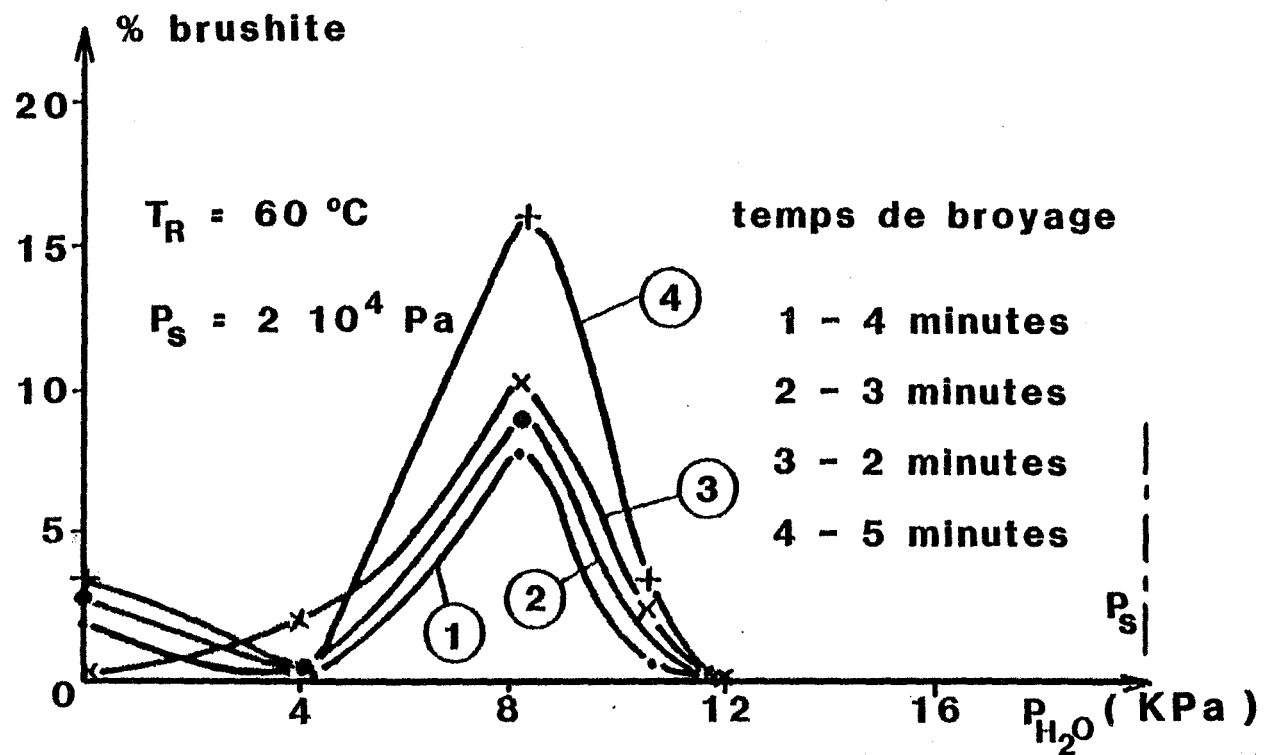
Influence de la durée de broyage et de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ sur l'avancement de la réaction

Figure 16



Influence de P_{H_2O} sur la période dormante

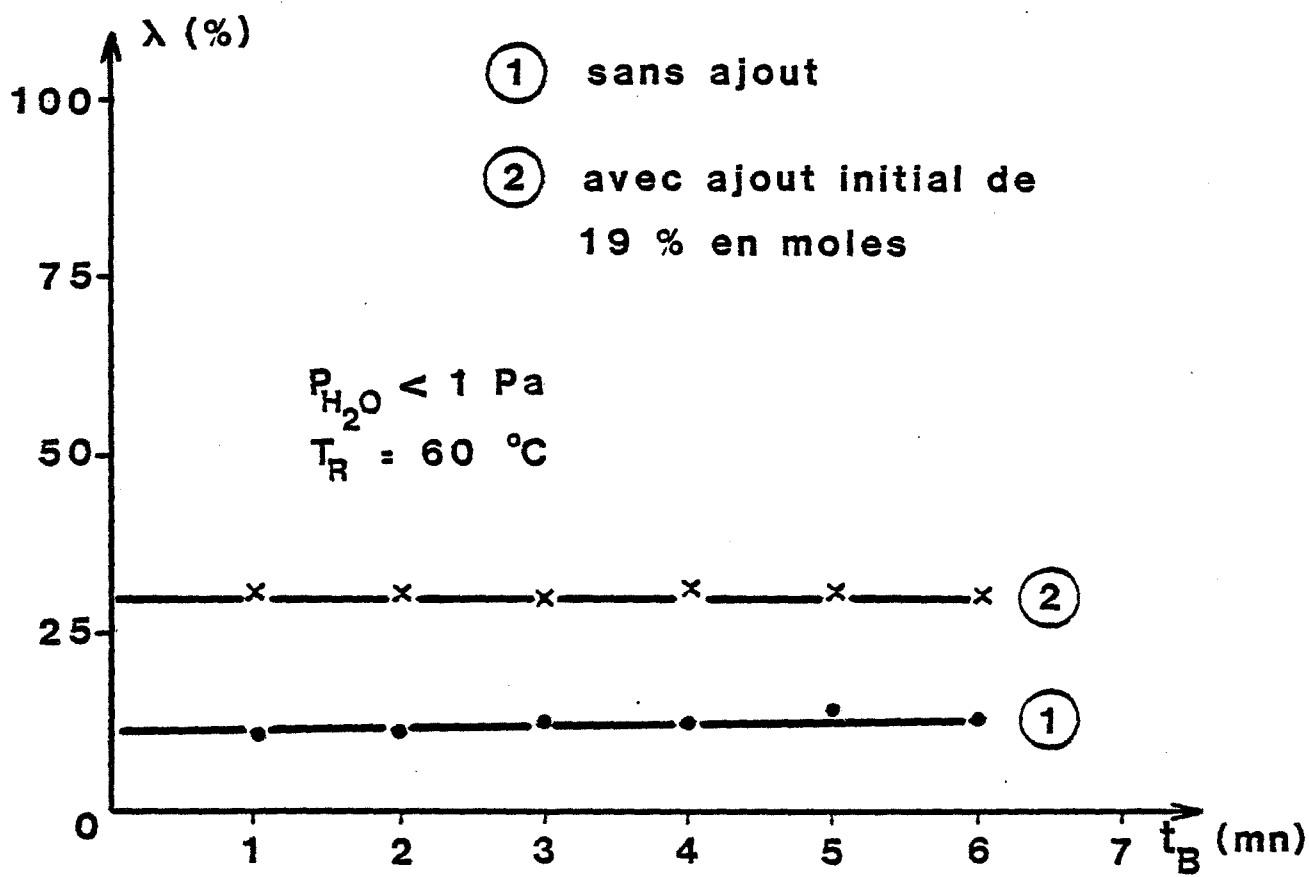
Figure 17



Influence de P_{H_2O} sur l'évolution de la fraction molaire de la brushite

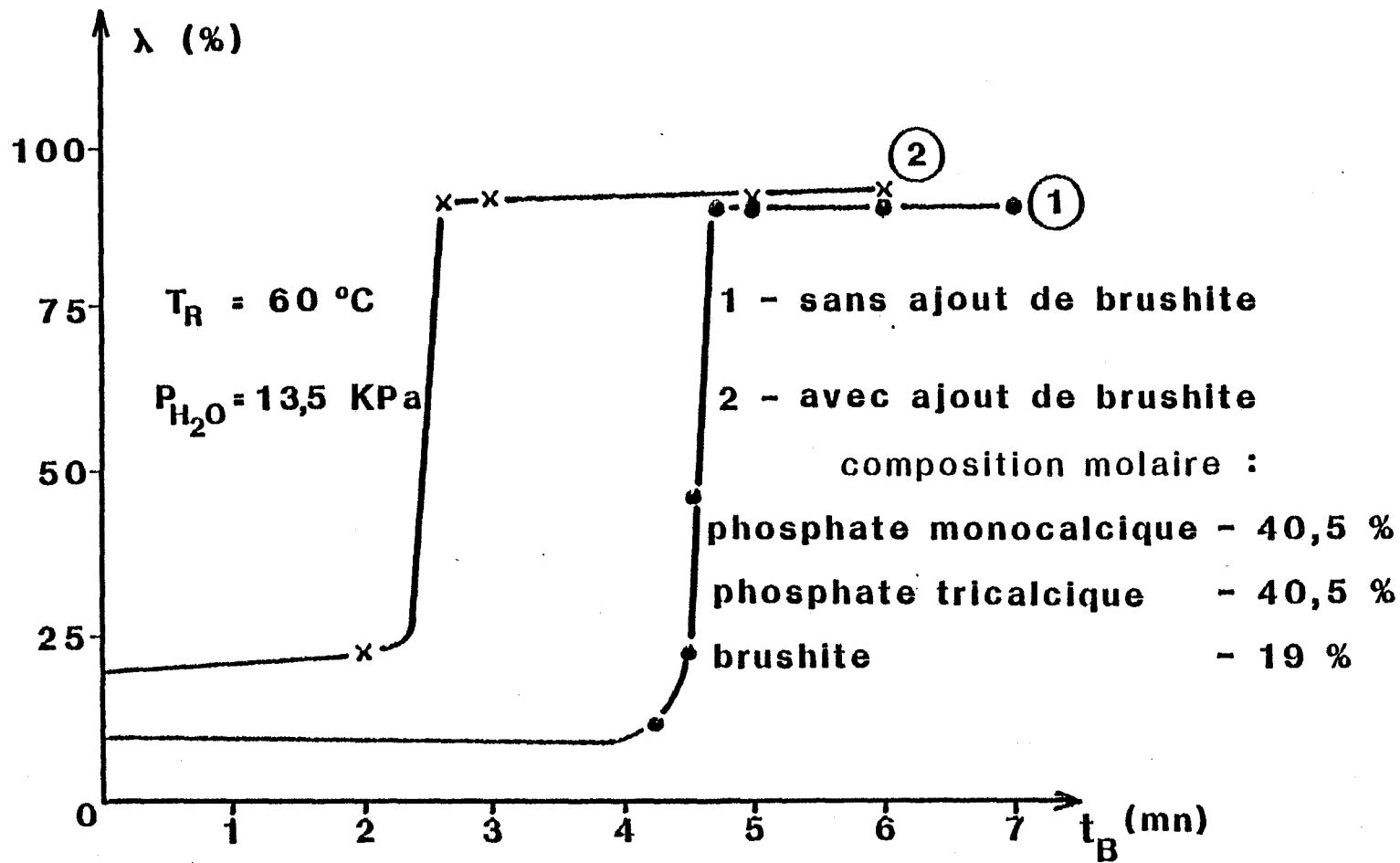
Figure 18

65-



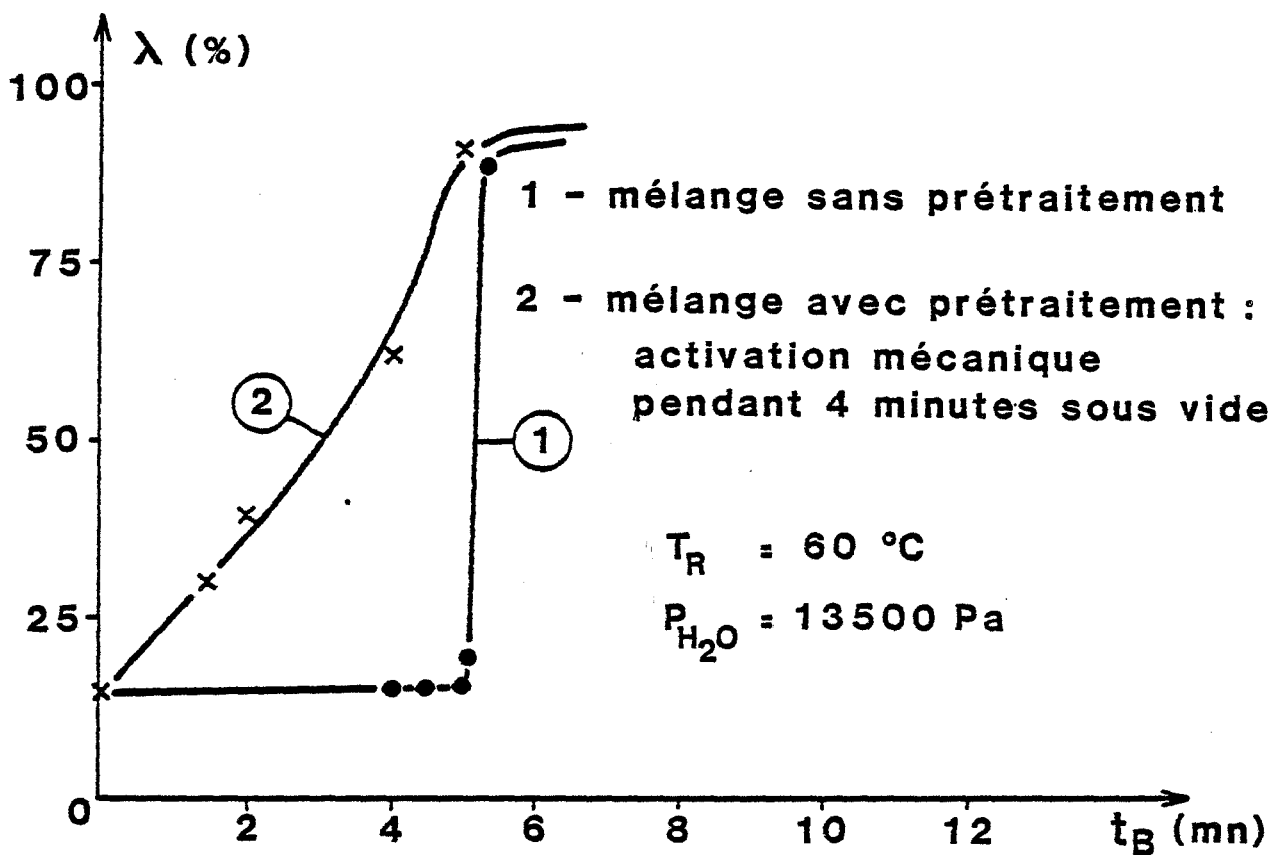
Influence d'ajout de brushite sur l'avancement de la réaction

Figure 19



Influence d'ajout de brushite sur l'avancement de la réaction

Figure 20



Influence du prétraitement des mélanges
sur leurs courbes d'évolution

Figure 21

En particulier le mélange activé sous vide à 60°C, sortant du broyeur avec la même teneur en phosphate bicalcique qu'au départ ($\lambda \approx 10\%$) évolue : après quelques semaines de stockage dans un flacon en contact avec l'atmosphère normale du laboratoire, on observe la disparition des réactifs, et apparition de monétite avec de la brushite en faible proportion.

Le phénomène de vieillissement du mélange préalablement activé est dû essentiellement à la présence de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère comme le montrent également les deux observations suivantes :

- en absence de vapeur d'eau aucun vieillissement n'est décelable : après activation sous vide durant 4 mn, le mélange stocké sous vide à 25°C pendant 170 heures et analysé ensuite immédiatement ne montre aucune évolution de sa composition. Après ce stockage, le mélange évolue sous air.
- le mélange activé sous vide dans les mêmes conditions que précédemment, stocké sous atmosphère de vapeur d'eau ($P_{H_2O} = 8000\text{ Pa}$) durant 14 heures, se transforme en phosphate bicalcique presque totalement.

A l'aide d'une thermobalance "SETARAM MTB 10-8" fonctionnant sous atmosphère de vapeur d'eau contrôlée, nous avons suivi la cinétique d'évolution des mélanges préactives sous vide. La figure 22 donne la courbe cinétique d'évolution d'un de ces mélanges réalisée sous $P_{H_2O} = 1730\text{ Pa}$ et à 30°C. Nous observons une évolution très lente.

La courbe est paralinéaire, ce qui laisse à penser que la réaction de synthèse est limitée par des étapes diffusionnelles au moins au début du processus de la synthèse.

Nous avons examiné l'évolution d'un mélange, activé dans les conditions qu'auparavant, sous $P_{H_2O} = 1730\text{ Pa}$ mais à 60°C. Nous n'avons constaté aucune perte de masse durant 120 heures d'enregistrement. L'analyse par diffraction des rayons X du produit à l'issue de cet essai ne montre aucune modification par rapport au spectre du produit de départ. Par contre, après séjour sous air ambiant, on observe une évolution du spectre du mélange toujours dans le sens de la formation de la monétite.

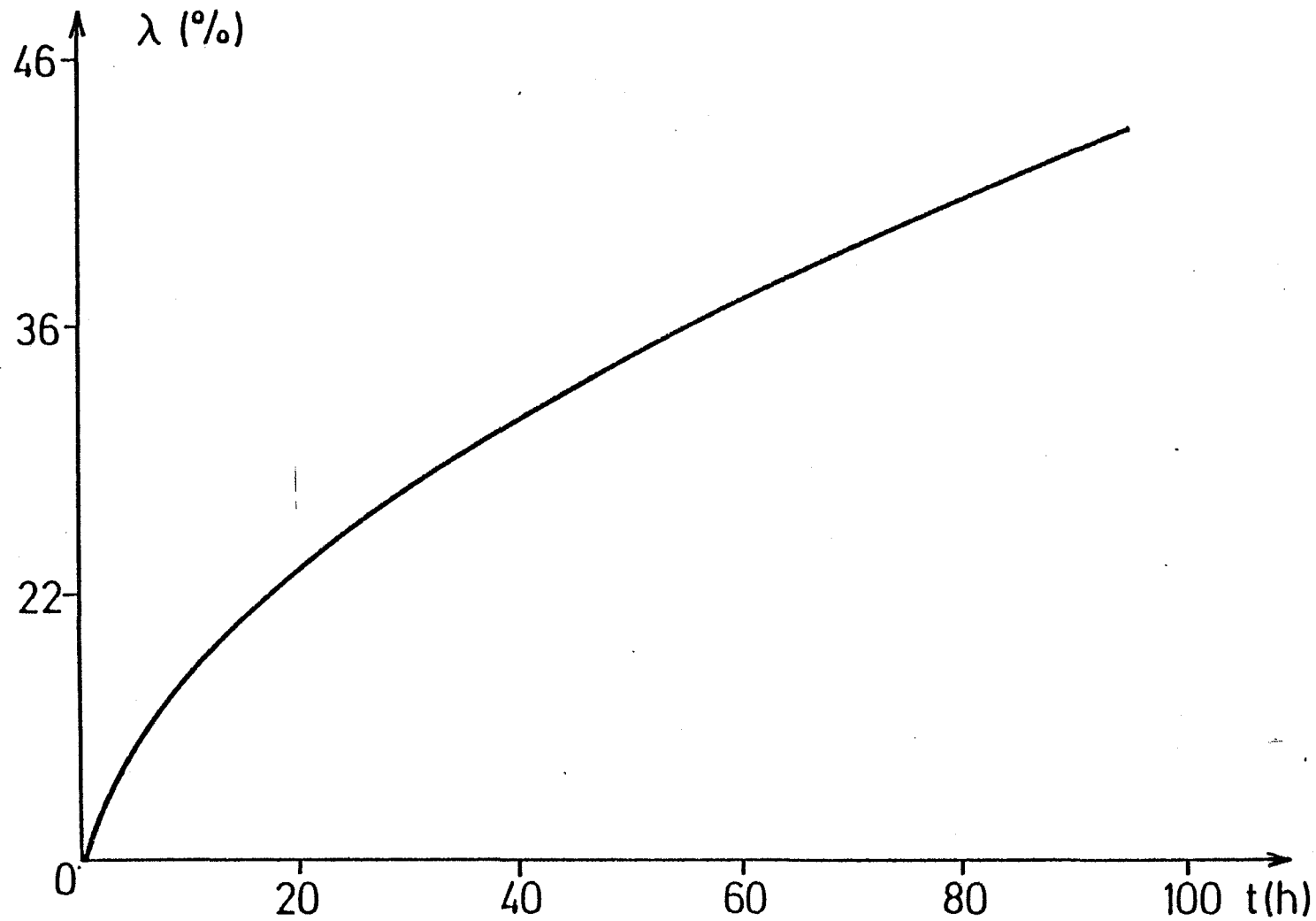


Figure 22 - Vieillissement du mélange préactivé sous vide, suivi par A.T.G. ($P_{H_2O} = 1,73$ kPa, $T = 30$ °C)

En conclusion, l'analyse du phénomène de vieillissement montre que :

- les défauts, initiant le processus chimique et créés lors du cobroyage des réactants, ont une durée de vie supérieure à une semaine ;
- la température et la pression de vapeur d'eau exercent un rôle spécifique sur la mobilité et le mode d'action des défauts initiant la réaction de synthèse.

CHAPITRE IV

Chapitre IV

MECANISMES DE LA SYNTHÈSE

Les mécanismes de formation de la monétite (CaHPO_4) et de la brushite ($\text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$) à l'état solide ne peuvent provenir des décompositions initiales des réactifs seuls. Certes, la décomposition du phosphate tricalcique est très peu probable vu sa grande stabilité mais la décomposition du phosphate monocalcique semble possible (24). Afin d'examiner cette possibilité, nous avons broyé le phosphate monocalcique seul dans les mêmes conditions de pression et de température que les mélanges ayant servi pour la synthèse. Les spectres de diffraction des rayons X du phosphate ainsi activé ne révèle aucun changement par rapport au spectre du produit initial. Par ailleurs sous air à 20°C , le spectre de ce phosphate n'est pas modifié. C'est là une preuve de la stabilité du phosphate monocalcique dans de telles conditions opératoires. Par contre sa dissociation peut être envisagée lors d'une attaque par voie aqueuse.

Deux grands types de mécanismes seront envisagés, l'un pour la réaction en phase solide (S), l'autre pour la réaction en phase liquide (L). Ce dernier peut intervenir quand les conditions opératoires sont telles que le système est très proche du point de condensation de la vapeur d'eau. Pour écrire ces mécanismes nous adopterons les notations suivantes :

- <A> désigne le solide pur A,
- (A) désigne l'espèce A en solution aqueuse,
- (A) désigne la molécule -ou l'atome- A en phase gazeuse.

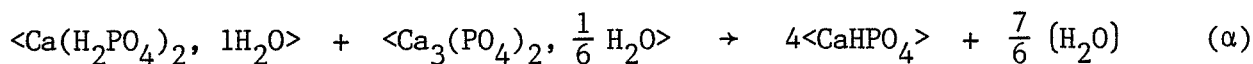
4.1 - MECANISME DE REACTION A L'ETAT SOLIDE S

La large prédominance de la monétite par rapport à la brushite nous amène à considérer deux types de schémas réactionnels : un mécanisme de synthèse

directe (S_1) et un mécanisme faisant apparaître un composé intermédiaire (S_2) :

a - Mécanisme S_1

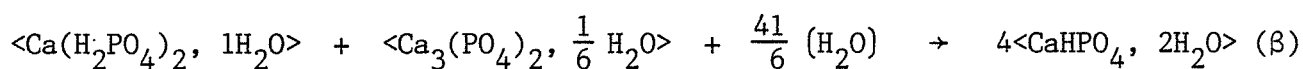
Il suppose la formation de la monétite par voie directe selon la réaction :



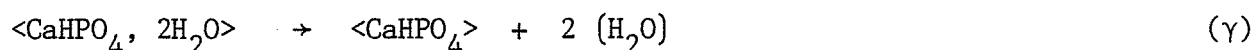
b - Mécanisme S_2

Deux étapes sont envisagées :

- tout d'abord l'étape de formation de la brushite :



- en second lieu la déshydratation de la brushite conduisant à la monétite :



La réaction globale correspond à la réaction α .

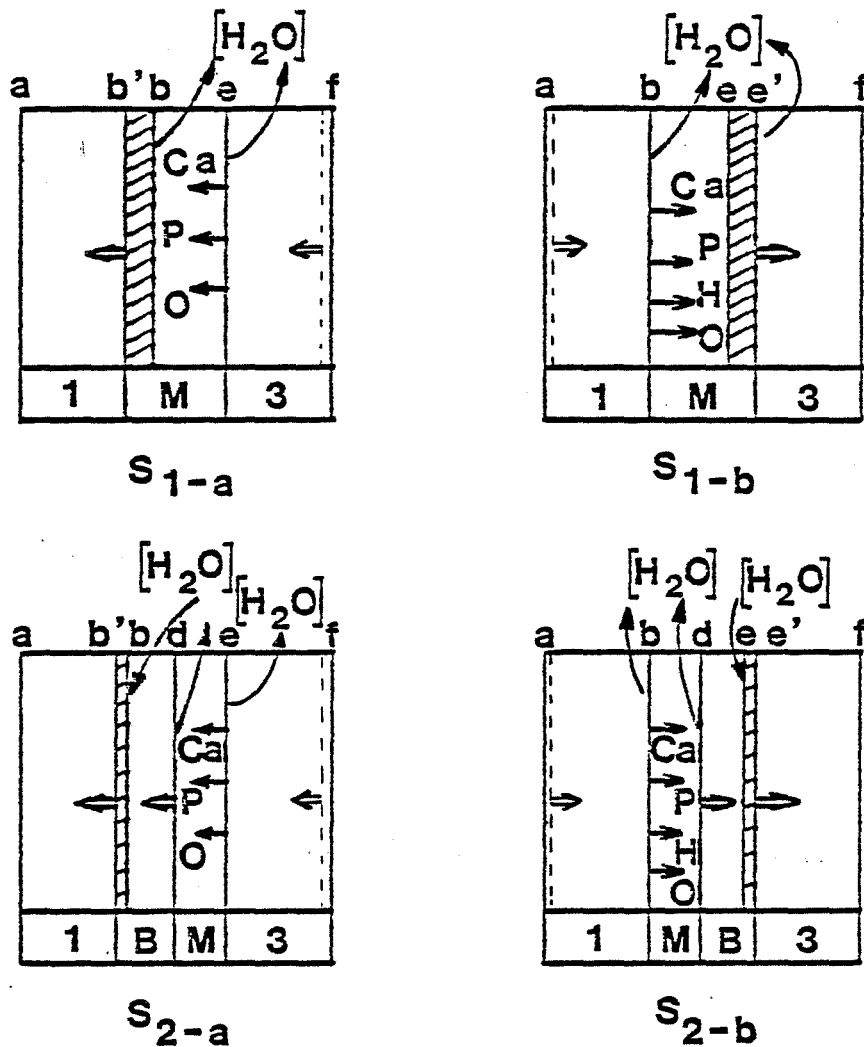
c - Disposition relative des phases

Lors de la courte période de croissance permise entre deux chocs successifs avec les billes au moment du broyage, ou pendant la période de "vieillessement", nous aurons la disposition relative des phases présentée figure 23. Elle est déduite de considérations classiques des mécanismes solide-solide (37, 38,39).

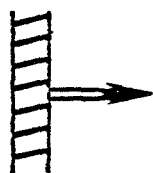
Le mécanisme S_1 de formation directe de monétite peut s'effectuer de 2 façons (S_{1a} et S_{1b}). Le cas S_{1a} met en jeu la diffusion de calcium de phosphore et d'oxygène de l'interface e vers l'interface b où s'élabore le réseau de monétite. Le cas S_{1b} montre que ce réseau peut également être construit à l'interface e.

Le mécanisme S_2 prend en compte la création d'une couche intermédiaire de brushite qui se déshydrate à son tour pour créer une couche de monétite. Les cas S_{2a} et S_{2b} sont analogues aux cas S_{1a} et S_{1b} .

Figure 23



- 1 - $\langle \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2, 1\text{H}_2\text{O} \rangle$
- 3 - $\langle \text{Ca}_3(\text{PO}_4), 1/6\text{H}_2\text{O} \rangle$
- M - Monétite $\langle \text{CaHPO}_4 \rangle$
- B - Brushite $\langle \text{CaHPO}_4, 2\text{H}_2\text{O} \rangle$



élaboration du nouveau réseau de phosphate bicalcique

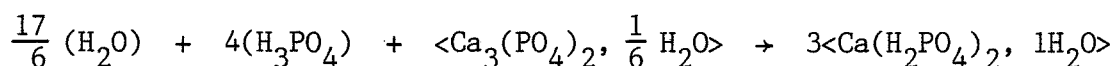
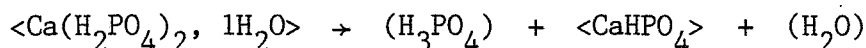
Mécanisme de formation du phosphate bicalcique

Il faut souligner que les 4 cas envisagés ne sont pas exclusifs : les réactions correspondantes peuvent être simultanées. La vitesse globale enregistrée sera la somme des 4 vitesses relatives à l'étape limitante du cas considéré.

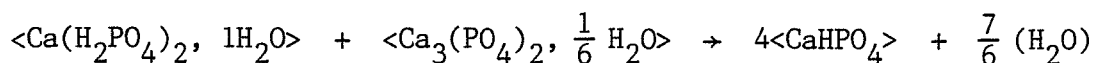
4.2 - MECANISME DE REACTION EN PHASE LIQUIDE : L

Il met en jeu la décomposition en solution aqueuse du phosphate monocalcique en phosphate bicalcique et acide phosphorique. Ce dernier réagirait avec le phosphate tricalcique par la voie classique de formation du phosphate monocalcique contenu dans le superphosphate triple et régénère ainsi le phosphate monocalcique. Selon la variété du phosphate bicalcique formé, deux types de schémas réactionnels sont possibles, appelés L_1 et L_2 .

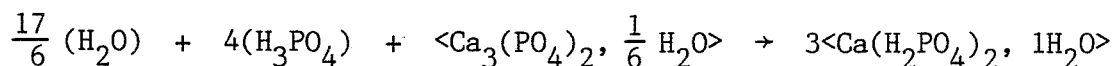
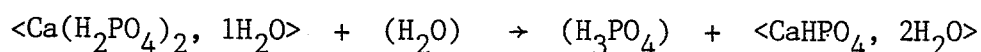
Mécanisme L_1 : synthèse de la monétite M, en deux étapes :



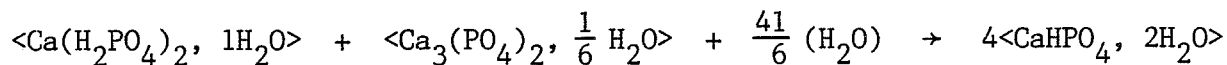
La réaction globale s'écrit :



Mécanisme L_2 : synthèse de la brushite B



La réaction globale est :



La brushite peut éventuellement se décomposer en monétite. Les mécanismes (L) ainsi proposés décrivent l'autoentretien de la réaction de formation du phosphate bicalcique par disparition et apparition successives de monocalcique.

4.3 - DISCUSSION DES RESULTATS

Nous proposons de corréler et discuter nos résultats expérimentaux avec les mécanismes avancés ci-dessus. La première chose à examiner est le rôle particulier joué par l'activation mécanique, sans laquelle aucune réaction n'a lieu.

4.3.1 - Rôles de l'activation mécanique

Le malaxage dans des conditions modérées des phosphates mono et tricalciques entraîne déjà l'apparition de phosphate bicalcique. Cette réaction demeure cependant superficielle, car l'activation mécanique correspondante est très faible, et semble-t-il insuffisante pour modifier la disposition des phases obtenues, présentée figure 23.

Par contre le cobroyage réalisé dans le réacteur-broyeur "DANGOUMAU", en présence de vapeur d'eau, permet l'apparition de germes nombreux de bicalcique anhydre ou hydraté, et le début de la croissance des phases disposées comme précédemment (Fig. 23).

Après l'élaboration du produit final, les réactants 1 et 3 ne sont plus en contact, la croissance de la nouvelle phase implique la diffusion des espèces réagissantes (Ca, P, O, H) à travers elle. Mais au fur et à mesure que la couche s'épaissit la diffusion devient très lente. Le fait de casser cette couche par broyage permet la mise en contact quasi-permanente des deux réactifs

1 et 3. La couche de produit formée ainsi décapée subit elle-même l'effet de broyage. Dans le cas où cette couche est constituée de brushite, le renouvellement continu de sa surface occasionne sa déshydratation à des températures inférieures à celles constatées habituellement.

L'efficacité du cobroyage est due à trois facteurs conjugués :

- l'amorçage de la réaction par mise en contact forcée des réseaux des deux réactifs ;
- la rapidité des transferts de matière, par réduction du chemin diffusif ;
- l'augmentation du nombre de contacts (entre les réactants) à la suite de la diminution de la taille des grains réactifs.

4.3.2 - Rôle de la vapeur d'eau

La vapeur d'eau joue un rôle à part dans beaucoup de réactions chimiques, soit comme réactant, soit comme catalyseur de réaction. La pression de vapeur d'eau est un facteur soit thermodynamique soit cinétique, intervenant dans la germination des hydrates susceptibles d'apparaître (40), ou dans la croissance de ceux-ci : l'effet Smith-Topley (41) est un exemple classique des lois complexes liant cinétique de déshydratation et pression de vapeur d'eau.

Dans notre cas, le rôle de l'eau est fondamental, et nous allons montrer l'influence essentielle de la vapeur d'eau sur la cinétique réactionnelle.

a) Etude de la réaction en absence de vapeur d'eau

Si on active mécaniquement pendant 4 minutes sous vide primaire dynamique le mélange de phosphates (à 20°C ou 60°C) aucune réaction n'intervient. La synthèse ayant lieu en présence de vapeur d'eau, ceci indique que l'eau vapeur est un réactant ou un catalyseur -soit les deux-. Par contre le mélange "activé sous vide" évolue dans l'atmosphère normale du laboratoire légèrement humide. Il conduit à la brushite et à la monétite en forte proportion. L'évolution se produit aussi avec un mélange obtenu par malaxage doux (très peu

activé) mais reste très limitée : on peut conclure à une action spécifique de la vapeur d'eau.

Considérons le mécanisme S_1 en une seule étape (α) ; l'eau apparaît comme un produit de réaction et non comme un réactant. D'un point de vue thermodynamique, cette réaction devrait s'effectuer parfaitement sous vide, ce qui n'est pas le cas. Par ailleurs, des auteurs ont montré que la monétite ne peut s'hydrater en brushite, et que la brushite reste métastable à 20°C et $P_{H_2O} < 2000$ Pa (42,43) ; elle se déshydrate très lentement et partiellement en monétite dans les conditions ordinaires. Notre réaction étant effectuée avec une activation mécanique, on peut s'attendre à ce que cette déshydratation soit cependant facilitée (bien que la brushite du commerce utilisée pour nos étalonnages présente un spectre de diffraction X pratiquement indépendant du temps de broyage).

Le mécanisme S_2 rendrait alors compte des observations effectuées sur le système placé sous vide dynamique : en absence de vapeur d'eau, la brushite ne peut se former, et le système ne peut évoluer.

Le mécanisme S_1 demeure aussi possible si on admet que la vapeur d'eau est un excellent catalyseur de la réaction (α) : en absence de vapeur d'eau, la vitesse est quasi-nulle, et rien ne se passe bien que les conditions thermodynamiques soient les plus favorables.

Le vieillissement à l'air du produit (évolution lente du mélange vers la monétite pure) s'interprète aussi bien par S_1 que par S_2 , la lenteur relative du phénomène s'expliquant simplement par le fait que c'est le régime de diffusion dans les couches qui limite la cinétique.

Ainsi obtient-on de la monétite pure si on stocke le mélange durant 14 h à 60°C et $P_{H_2O} = 8000$ Pa après activation préalable de celui-ci pendant 4 minutes sous vide dynamique. Par contre après la même activation sous vide, et un stockage sous vide durant 170 heures à 60°C, aucune réaction n'a lieu. Dans le cadre du mécanisme S_1 , ceci confirme la lenteur extrême de (α) en absence de vapeur d'eau, et l'impossibilité d'avoir (β).

b) Etude de la réaction sous atmosphère de vapeur d'eau

L'évolution des courbes $\lambda(t_p)$, obtenues à 20°C sous différentes pressions de vapeur d'eau montre une croissance de la vitesse avec la pression de vapeur d'eau. La brushite apparaît toujours comme un composé intermédiaire en cours de réaction, et disparaît à la fin. Ces observations s'interprètent facilement par le mécanisme S_2 : l'augmentation de pression de vapeur d'eau facilite la formation de brushite qui disparaît ensuite pour donner la monétite. Si parallèlement la réaction (α) du mécanisme 1 s'effectue, elle aussi est catalysée par la vapeur d'eau, ceci est valable dans le domaine des basses pressions de vapeur d'eau où le facteur thermodynamique pour chaque mécanisme n'est pas trop important : en effet quand la pression de vapeur d'eau devient forte on peut bloquer la réaction globale (α) = (β) + (γ), de constante :

$$K_{\beta\gamma} = K_{\alpha} = (P_{H_2O})_{eq}^{7/6}$$

A 60°C, les courbes "cinétique" obtenues sont beaucoup plus complexes, et nous étudierons en détail les phénomènes rencontrés.

La figure 18 illustrant l'évolution de la fraction molaire de la brushite en fonction de P_{H_2O} , montre 4 zones de pression à 60°C :

1° - *Domaine 1 - très basse pression ($P_{H_2O} < 4000$ Pa)*

Quand P_{H_2O} augmente, la fraction molaire de la brushite diminue et s'annule pratiquement à la pression limite de 4000 Pa. La diminution de la fraction molaire de la brushite avec P_{H_2O} peut être attribuée à la compétition entre deux phénomènes : la germination - croissance de la brushite, et sa déshydratation. Globalement la vitesse de réaction croît dans cette zone, il faut admettre deux possibilités (mécanismes S_1 et S_2) :

- . l'amélioration du rendement global en monétite quand P_{H_2O} augmente peut être attribuée à la catalyse de la réaction α par la vapeur d'eau ;
- . si le mécanisme S_2 intervient, la vitesse de germination - croissance de la brushite doit moins augmenter que sa vitesse de déshydratation (γ) avec la pression.

2° - *Domaine 2 - basses pressions* ($4 \cdot 10^3 \leq P_{H_2O} \leq 9 \cdot 10^3$ Pa)

Dans ce domaine, la fraction molaire de la brushite croît avec P_{H_2O} , le mécanisme S_2 devient prépondérant. En effet la littérature signale que la déshydratation de la brushite (γ) est catalysée par la vapeur d'eau ; or dans cette zone, le taux de brushite augmente. Cela signifie que la vitesse de germination - croissance de ce dihydrate est devenue beaucoup plus grande que sa vitesse de déshydratation. Globalement la cinétique d'évolution du système réactionnel est améliorée par l'augmentation de P_{H_2O} (ce qui se traduit aussi par une diminution du temps d'amorçage t_a) (Fig. 17).

3° - *Domaine 3 - pressions moyennes* ($9 \cdot 10^3 \leq P_{H_2O} \leq 1,3 \cdot 10^4$ Pa)

Dans ce domaine, t_a croît avec P_{H_2O} et la fraction molaire de brushite à t_B fixé décroît avec P_{H_2O} . L'augmentation du temps d'amorçage (t_a) indique (en supposant S_2 prépondérant) que la vitesse de germination - croissance de la brushite est fortement modifiée. Ceci est sans doute lié au fait que cette vitesse dépend de l'écart entre la pression de vapeur d'eau régnant dans le réacteur et la pression d'équilibre P_{eq} donnée par la relation :

$$K_\alpha(T) = P_{eq}^{7/6}$$

Quand P_{H_2O} augmente, cet écart diminue et la vitesse aussi, ce qui entraîne une augmentation de t_a (Fig. 17).

4° - *Domaine 4 - haute pression* ($P_{H_2O} > 1,4 \cdot 10^4$ Pa)

Dans cette zone, la pression de vapeur d'eau devient très proche de la pression de vapeur saturante ($P_S = 2 \cdot 10^4$ Pa à 60°C), et des phénomènes de condensations capillaires peuvent subvenir, de plus en plus importants quand P_{H_2O} tend vers P_S .

La diminution de t_a constatée pour $P_{H_2O} > 1,4 \cdot 10^4$ Pa peut être expliquée par l'intervention de réactions à l'état liquide (mécanisme L) ayant pour effet de former le phosphate bicalcique par dissolution préalable de phosphate monocalcique dans l'eau liquide condensée dans les espaces intergranulaires de la poudre.

4.3.3 - Influence de l'ajout de brushite

L'ajout de la brushite, produit intermédiaire de la synthèse dans le domaine de pressions moyennes, réduit le temps de latence de moitié. Il s'agit d'un effet original à l'état solide, mais signalé par plusieurs auteurs (44), pour des systèmes liquide-solide ou solide-gaz. L'apport de grains de brushite aux zones de contact constitue une sorte de germination provoquée dans le système solide-solide considéré.

Ces essais montrent que la réaction de formation de brushite (lère étape du mécanisme S_2) se comporte comme une véritable réaction autocatalytique en présence de vapeur d'eau.

Nous avons montré dans cette première partie le rôle des paramètres contrôlant la réaction de synthèse mécano-chimique du phosphate bicalcique.

Nous allons maintenant examiner l'influence sur la dissolution de ce produit de son mode de préparation.

Deuxième Partie

**REACTIVITE DU
PHOSPHATE BICALCIQUE**

Chapitre V

ETUDE EXPERIMENTALE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE

DE LA DISSOLUTION DU PHOSPHATE BICALCIQUE

INTRODUCTION

Le phosphate bicalcique joue un rôle important dans la fertilisation des sols. C'est un produit rencontré dans plusieurs engrais phosphatés et il peut être utilisé efficacement pour l'amendement de tous les sols à cause de sa faible acidité. Pendant des décennies, une relation directe a été admise entre le caractère de solubilité dans le citrate d'ammonium des engrais phosphatés et celui de l'assimilabilité de leur acide phosphorique par les plantes. De nos jours, la solubilité d'un engrais est avant tout un critère spécifique de la quantité de P_2O_5 contenue dans l'engrais. Ce critère dépend du solvant utilisé, et des normes ont dû être imposées (45). Les qualités principales, généralement retenues, pour un engrais phosphaté sont :

- % P_2O_5 soluble dans l'eau,
- % P_2O_5 soluble dans le citrate d'ammonium.

Dans ce travail, nous proposons d'étudier la dissolution du phosphate bicalcique dans le citrate d'ammonium neutre (norme française pour la variété anhydre) et dans l'eau, en fonction du mode d'obtention ; à l'aide de moyens analytiques que nous allons examiner maintenant.

5.1 - METHODES D'ANALYSE

5.1.1 - L'analyse du phosphore : méthode gravimétrique au phosphomolybdate de quinoléine.

Elle s'applique à tous les extraits d'engrais servant à la détermination

des différentes formes du phosphore. le phosphate est mis qualitativement en évidence par la présence d'un résidu jaune quand la solution, résultante de la dissolution, est traitée par une solution de molybdate d'ammonium dans l'acide citrique. la détermination quantitative du phosphate peut être alors effectuée par colorimétrie : mesure de l'absorbance optique de la solution après obtention d'un complexe phosphomolybdovanadique. Pour notre part, nous avons opéré par gravimétrie (précipitation du phosphomolybdate de quinoléine) selon le mode opératoire suivant :

Solution A - 100 g de molybdate d'ammonium pour analyse est dissout, en chauffant doucement et en agitant de temps à autre dans 300 ml d'eau distillée.

Solution B - 120 g d'acide citrique pur monohydraté est dissout dans 200 ml d'eau distillée, puis on ajoute 170 ml d'acide nitrique concentré ($d_{20} = 1,40$).

Solution C - à 70 ml d'acide nitrique concentré on ajoute 10 ml de quinoléine pure fraîchement distillée.

Solution D - on verse lentement, en agitant bien, la solution A dans B. Après homogénéisation, on ajoute C à ce mélange et on complète à 1 l avec de l'eau distillée. La solution ainsi préparée est laissée pendant deux jours à l'obscurité puis filtrée sur un entonnoir à verre fritté présentant des pores de 15 μ m.

On prélève à l'aide d'une pipette de précision une partie aliquote 10 ml de l'extrait du phosphate et on l'introduit dans un erlenmeyer de 500 ml. On ajoute ensuite 15 ml d'acide nitrique concentré et on dilue avec de l'eau jusqu'à 100 ml. La solution acide préparée est chauffée à début d'ébullition, puis on procède à la précipitation du phosphomolybdate de quinoléine en ajoutant goutte à goutte et en agitant continuellement 40 ml de la solution D. Le précipité résultant est filtré sous vide puis soigneusement lavé, séché à 250°C et enfin pesé.

Cette méthode demande beaucoup de temps et la mise en oeuvre de diverses opérations (pipettage, transvasement, pesage ...). Elle est ainsi peu

adaptée au suivi de la dissolution des phosphates. Aussi avons nous cherché à mettre au point une méthode de dosage en continu : la faible variation du pH de la suspension enregistrée en cours de la dissolution nous a obligé à abandonner la pHmétrie comme méthode de mesure. Par contre, nous avons pu mettre au point un test efficace de solubilité des phosphates grâce à une électrode spécifique au calcium.

5.1.2 - L'analyse du calcium

Cette analyse a été effectuée de façon discontinue par spectrométrie d'absorption atomique (appareil PERKIN-ELMER 303). La dissolution des phosphates a été contrôlée continûment à l'aide d'une électrode spécifique au calcium.

L'électrode (MODEL 93-20 ORION) est constituée d'un module sensible remplaçable contenant un liquide interne en contact avec une membrane en P.V.C. gélifiée. la membrane contient un ion échangeur spécifique au calcium. Quand celui-ci est en contact avec une solution de calcium, un potentiel d'électrode apparaît. Ce potentiel, mesuré par rapport à un potentiel constant (électrode ORION 90-02), dépend de l'activité a des ions Ca^{2+} dans la solution. Le potentiel mesuré E doit suivre la loi de Nernst :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log } a \quad (1)$$

où E_0 est le potentiel de référence (constant).

L'activité est reliée à la concentration C des ions Ca^{2+} libres par : $a = \gamma C$, où γ est le coefficient d'activité des ions Ca^{2+} , qui dépend de la force ionique F de la solution :

$$F = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i z_i^2$$

où C_i = Concentration de l'ion i ,

z_i = Charge de l'ion i .

Si la valeur de F est grande et constante, l'activité a est proportionnelle à la concentration. Une telle condition est réalisée par ajout (avant

la mesure) d'une solution concentrée contenant un sel non interférant avec les ions Ca^{2+} de la solution. Dans le cas de l'électrode spécifique au calcium, on utilise une solution de KCl 4M (à raison de 2 ml par 100 ml de la solution à analyser). Elle est ajoutée à tous les étalons et aux échantillons à analyser. L'étalonnage de l'électrode a été effectuée à partir de solutions connues de chlorure de calcium. On constate que le potentiel de l'électrode varie linéairement avec le logarithme de la concentration en Ca^{2+} conformément à la loi de Nernst pour de faibles concentrations. La pente de la droite vaut 28 mV par décade à 303°K.

Le temps de réponse du modèle sensible est inférieur à une minute pour les concentrations supérieures à 10^{-5} M de calcium, et de 2 mn environ pour les concentrations inférieures.

Dans une solution de chlorure de calcium pur, le maximum de limite de détection est 1M. Quand d'autres ions sont présents dans la solution, la limite détectée est inférieure à 10^{-1} M. A haute concentration en Ca^{2+} , certains sels peuvent interférer sur la mesure causant ainsi une déviation par rapport à la réponse théorique. Pour mesurer les fortes concentrations (entre 10^{-1} et 1 M), on procède par dilution pour ramener la valeur à doser dans la gamme de précision normale de l'électrode.

La reproductibilité de la mesure est affectée par les fluctuations de la température, l'hydrodynamique de l'écoulement près de la membrane, le niveau d'interférence des ions autres que Ca^{2+} et la variation du pH de la suspension. Dans le domaine d'utilisation optimale de l'électrode au Ca^{2+} (pH 6-8, température 0-40°C et avec agitation modérée) la mesure à l'aide de la courbe d'étalonnage est reproductible à 3-5 % près. Les concentrations en calcium mesurées dans nos solutions témoins sont identiques à celles obtenues par spectrophotométrie d'absorption atomique.

5.2 - ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA DISSOLUTION DU PHOSPHATE BICALCIQUE

5.2.1 - Les paramètres du système

La dissolution d'un solide cristallin est un phénomène dont la cinétique est souvent complexe. En effet la vitesse du processus est fortement influencée

par plusieurs facteurs, liés à l'état du solide, à la nature du solvant, et aux conditions physico-chimiques dans lesquelles la suspension est réalisée.

- Paramètres liés au solide

Ce sont essentiellement la structure cristalline, l'état de surface, la dimension et la répartition des particules et la pureté du solide.

- Paramètres inhérents au solvant

Le pouvoir dissolvant d'un liquide est fonction du caractère polaire des molécules constituant le solvant et de leur constante diélectrique. Enfin la pureté du solvant intervient, car la force ionique de la solution en dépend.

- Paramètres liés à la suspension

Le rapport de dilution est défini par le rapport du volume du solvant à la quantité de matière à dissoudre. Ce dernier ainsi que la vitesse d'agitation de la suspension affectent les conditions hydrodynamiques du système et plus particulièrement la nature de l'écoulement du solvant au voisinage des particules et la diffusion des espèces dissoutes.

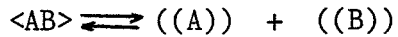
La température du milieu est également un paramètre cinétique et thermodynamique important de la dissolution. L'adsorption de molécules de liquide à la surface du solide (floculant, déprimant, dispersant) peut aussi modifier le phénomène par formation d'amas granulaires ou blocage des sites superficiels du solide.

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'influence de certains de ces paramètres sur la cinétique de dissolution du phosphate bicalcique. Nous commençons cette partie par une approche thermodynamique.

5.2.2 - Aspect théorique

Un solide en cours de dissolution forme avec le liquide qui l'entoure un système hétérogène dont l'état d'équilibre est défini par deux relations :

- l'une exprime la condition d'équilibre thermodynamique entre un solide AB de dimension infinie et les espèces ((A)) et ((B)) dissoutes, d'activité (A) et (B) : l'équilibre s'écrit :



La condition d'équilibre se traduit par :

$$\mathcal{A} = \mu_{\langle AB \rangle} - \mu_{((A))} - \mu_{((B))} = 0$$

soit $\Delta G^\circ + RT \ln (A) (B) = 0$

avec $\Delta G^\circ = \mu^\circ_{((A))} + \mu^\circ_{((B))} - \mu^\circ_{\langle AB \rangle}$

- l'autre précise la condition d'équilibre mécanique de particules solides très fines de surface Ω :

$$(P_S - P_l) dv = \gamma d\Omega$$

et pour des grains sphériques : $P_S - P_l = \frac{2\gamma}{r}$

P_S et P_l désignent les pressions dans le grain solide et dans la solution liquide respectivement, γ la tension superficielle et r le rayon du grain.

Ces deux conditions permettent d'exprimer la relation d'équilibre pour des grains sphériques de rayon faible r :

$$\Delta G^\circ + RT \ln (A) (B) - \frac{2V_M \gamma}{r} = 0$$

V_M = volume molaire du solide.

Cette équation permet de déterminer la solubilité du solide AB, si on connaît toutes les constantes figurant dans l'expression. Dans notre cas, les valeurs de r sont très grandes devant γV_M , et la solubilité peut être évaluée expérimentalement en mesurant (A) ou (B).

5.2.3 - aspect expérimental

Le phosphate bicalcique que nous avons utilisé est préparé :

- soit par la voie chimique (produit Merck),

- soit par la voie "mécanochimique" (cobroyage, sous atmosphère de vapeur d'eau, des phosphates mono et tricalciques) (chapitre III).

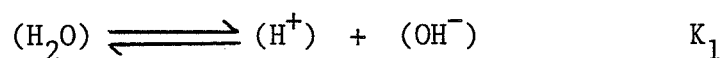
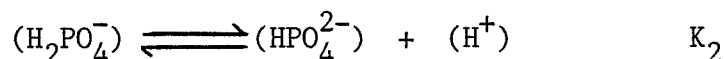
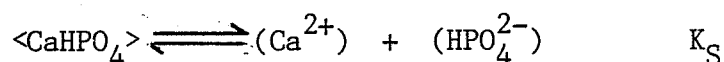
Pour chacune de ces poudres, nous avons séparé par tamisage une tranche granulométrique identique de 36-50 μm . Les grains de cette tranche sont dissous dans le citrate d'ammonium neutre ou dans l'eau. La dissolution dans le citrate a été effectuée selon la norme officielle (45) à 65°C et la quantité de produit dissous a été déterminée par gravimétrie. La dissolution dans l'eau a été conduite en milieu parfaitement agité entre 30 et 65°C ; la quantité de produit dissoute a été déterminée en dosant le calcium passant en solution par spectrométrie d'absorption atomique. Les résultats de ces expériences sont rassemblés dans le tableau 5.1. Nous observons que quels que soient le solvant et la température considérés, la brushite ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est plus soluble que la monétite (CaHPO_4) du commerce (Merck).

La différence est beaucoup plus nette dans l'eau : la solubilité de l'hydrate est le double de celle de l'anhydre. Nous constatons aussi que pour un solvant donné, les solubilités obtenues avec les produits issus de cobroyage sont très supérieures à celle de la monétite "Merck" précédente. Pour la monétite obtenue par voie mécanochimique, l'influence de la pression de vapeur d'eau imposée lors de la synthèse est assez faible. Enfin nous avons vérifié par diffraction de rayons X que quelle que soit la solution utilisée (eau pure, eau contenant du chlorure de potassium) aucune phase solide nouvelle n'apparaît après dissolution dans les conditions opératoires choisies.

Pour expliquer la différence de solubilité du phosphate bicalcique (sous formes anhydre ou dihydraté) dans le citrate et dans l'eau, écrivons les équilibres chimiques qui existent dans chacun des cas.

5.2.3.1 - Dissolution dans l'eau

Quand l'équilibre est atteint, le phosphate bicalcique en présence de l'eau donne lieu aux équilibres chimiques suivants (en négligeant les espèces H_3PO_4 et PO_4^{3-} en solution, toujours en concentration très faible dans les conditions de pH obtenues : $\text{pH} \approx 7$) :



D'où les relations :

$$K_S = (\text{Ca}^{2+}) (\text{HPO}_4^{2-}) \quad (\text{E1})$$

$$K_2 = \frac{(\text{HPO}_4^{2-}) (\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} \quad (\text{E2})$$

$$K_1 = (\text{OH}^-) (\text{H}^+) \quad (\text{E3})$$

Cherchons maintenant à calculer la constante de solubilité K_S dans l'eau pure à une température donnée. L'écriture des trois constantes d'équilibres (K_S , K_2 et K_1), de l'électroneutralité et de la conservation du rapport Ca/P dans la solution conduit à un système de 5 équations à 6 inconnues K_S , (Ca^{2+}) , (H^+) , (OH^-) , (HPO_4^{2-}) et $(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$.

Les constantes K_2 et K_1 étant connues à 30°C, la mesure du pH, ou de la concentration en (Ca^{2+}) à l'équilibre permet de résoudre le système d'équations (E1), (E2), (E3), (E4) et (E5).

$$2(\text{Ca}^{2+}) + (\text{H}^+) = (\text{OH}^-) + (\text{H}_2\text{PO}_4^-) + 2(\text{HPO}_4^{2-}) \quad (\text{E4})$$

$$(\text{Ca}^{2+}) = (\text{H}_2\text{PO}_4^-) + (\text{HPO}_4^{2-}) \quad (\text{E5})$$

$$\text{On obtient } K_S = (\text{Ca}^{2+}) \left[(\text{Ca}^{2+}) + (\text{H}^+) - \frac{K_1}{(\text{H}^+)} \right] \quad (1)$$

Il est plus précis d'utiliser les mesures donnant les concentrations en (Ca^{2+}) que les mesures de pH qui restent expérimentalement voisines de 7 : nous avons déterminé les solubilités s_e dans l'eau pure des diverses poudres par spectrométrie d'absorption atomique (Tableau 5.1).

Tableau 5.1

Solubilité(s) du phosphate bicalcique de diverses origines
dans l'eau pure et dans le citrate d'ammonium neutre

| Origine du produit | Solvant | Citrate d'ammonium neutre | Eau pure | | | | | Eau (avec KCl 8.10^{-2} M) |
|---|------------------------|---------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|---------|---------------------------------|
| | Température | | s_e (mole/l) . 10^3 | | | | | s (mole/l) . 10^{+3} |
| | | 338°K | 338°K | 333°K | 323°K | 313°K | 303°K | 303°K |
| Monétite "Merck" | | 76,4 | 0,6 | 0,56 | 0,58 | 0,54 | 0,50 | 1,4 |
| Brushite "Merck" | | 83,5 | 1,4 | 1,29 | 1,18 | 0,98 | 0,96(*) | |
| Monétite mécanique $t_B = 4$ mm, $T_R = 333^\circ\text{K}$ | $P_{H_2O} = 40$ Pa | 78,1 | 1,4 | 1,30 | 0,94 | 0,68 | 0,57 | |
| | $P_{H_2O} = 4000$ Pa | 84,2 | 1,5 | 1,41 | 0,91 | 0,69 | 0,62 | |
| | $P_{H_2O} = 8000$ Pa | 83,7 | 1,6 | 1,52 | 0,89 | 0,85 | 0,63 | 2 |
| | $P_{H_2O} = 1910^3$ Pa | 78,6 | 1,6 | 1,36 | 0,98 | 0,68 | 0,62 | |

(*) à 298°K $s = 0,47 \cdot 10^{-3}$ mole/l (47)
 $s = 1,2 \cdot 10^{-3}$ mole/l (48, 49)
 $s = 2,8 \cdot 10^{-3}$ mole/l (50)

Afin d'affiner le calcul de K_S , nous avons déterminé le coefficient d'activation γ_e des ions (Ca^{2+}) par la formule simplifiée de Debye-Huckel (46), valable aux faibles concentrations :

$$\log \gamma_e = - B z^2 \sqrt{F_e} \quad (2)$$

B : constante dépendant de la constante diélectrique du solvant et de T :
pour l'eau $B = 0,504 (293/T)^{3/2}$,

z : charge ionique (= 2 pour le calcium).

La force ionique de la solution de sel dissous dans l'eau pure, F_e , est voisine de 4 s en prenant (Ca^{2+}) \approx (HPO_4^{2-}).

Nous avons $K_S \approx (\gamma_e s_e)^2 \quad (3)$

Les valeurs de K_S obtenues avec les poudres analysées sont reportées dans le tableau 5.2. les variations de K_S avec T sont données par :

$$K_S = \exp(+\Delta S^\circ/R) \exp(-\Delta H^\circ/RT) = \exp(-\Delta G_T^\circ/RT)$$

Le tableau 5.2. indique les valeurs des entropies et enthalpies standard.

Il convient de remarquer la différence très nette des variations d'enthalpie et d'entropie observée entre la monétite "chimique" (produit Merck) et la monétite "mécanochimique". Cela peut paraître surprenant puisqu'on effectue dans les deux cas une réaction partant à priori du même réseau et conduisant aux mêmes espèces dissoutes. Mais ceci revient à faire abstraction des états de surface des deux produits. Ceux-ci doivent être en fait très différents, vu la nature des procédés de fabrication mis en jeu. De plus la faible solubilité obtenue implique que ce sont toujours les couches superficielles des réseaux solides qui seront dissoutes. Ces couches sont aussi les plus perturbées dans le cas des grains de monétite synthétisée par le procédé mécanochimique.

5.2.3.2 - Dissolution dans le citrate d'ammonium neutre

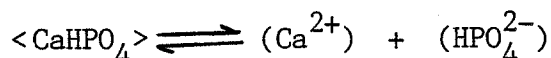
Ce solvant adopté officiellement pour extraire le phosphore assimilable par les plantes est une solution tampon à pH 7, contenant de l'ammoniaque

Tableau 5.2

Variation avec T du produit de solubilité K_S du phosphate
bicalcique de diverses origines. Détermination des ΔH° , ΔS° , ΔG .

| Origine du produit | $K_S \cdot 10^7$ (mole ² /l ²) | | | | ΔH° (Kj mole ⁻¹) | ΔS° (Kj mole ⁻¹ K ⁻¹) | ΔG_{303}° (Kj.mole ⁻¹) | |
|---|---|-------|-------|-------|--|--|--|------|
| | 303°K | 313°K | 323°K | 333°K | | | | |
| Monétite "Merck" | 1,68 | 2,01 | 2,31 | 2,18 | 7,80 | - 0,104 | 39,3 | |
| Brushite "Merck" | 5,33 | 5,65 | 8,07 | 9,60 | 17,7 | - 0,062 | 36,5 | |
| Monétite "Mécanique" $t_B = 4$ mm, $T_R = 333^\circ K$ | $P_{H_2O} = 40$ Pa | 2,13 | 2,97 | 5,43 | 9,76 | 43,3 | 0,014 | 39 |
| | $P_{H_2O} = 4 \cdot 10^3$ Pa | 2,46 | 3,05 | 5,07 | 11,2 | 42,1 | 0,011 | 38,7 |
| | $P_{H_2O} = 8 \cdot 10^3$ Pa | 2,54 | 4,44 | 4,96 | 12,7 | 41,3 | 0,009 | 38,5 |
| | $P_{H_2O} = 19 \cdot 10^3$ Pa | 3,25 | 2,97 | 5,89 | 10,5 | 34,8 | - 0,011 | 38,2 |

libre et du citrate triammonique. La molécule d'ammoniaque est plus polarisable que celle de l'eau. Le citrate conduit à des complexes avec l'ion Ca^{2+} . A l'équilibre de dissolution :



s'ajoute le (ou les) équilibre(s) de formation des complexes. La formation des complexes stables du calcium va déplacer l'équilibre global de dissolution vers la droite. Le citrate contribue ainsi à la redissolution du phosphate bicalcique rapidement et en grande quantité que dans l'eau pure.

5.3 - ETUDE CINETIQUE DE LA DISSOLUTION

5.3.1 - Protocole opératoire

A notre connaissance, aucune étude détaillée de la cinétique de la dissolution du phosphate bicalcique n'a été entreprise. La plupart des travaux sur ce sujet, de caractère très technique, se limitent à la détermination de la solubilité du composé dans divers solvants selon des méthodes conventionnelles.

Dans cette partie, nous allons suivre la dissolution du phosphate bicalcique dans l'eau, grâce à la détermination, par électrode spécifique, du calcium passant en solution. Les essais sont effectués sous agitation magnétique dans une cellule étanche à double paroi, de capacité 100 ml, thermorégulée. Pour avoir une meilleure reproductibilité, le suivi de la dissolution par l'électrode impose certaines précautions :

- il convient d'imposer l'agitation minimum nécessaire pour assurer la mise en suspension de la poudre. Ceci permet d'avoir les mêmes conditions hydrodynamiques autour du module sensible de l'électrode, sans perturbations nuisibles (abrasion ...),
- la température de la cellule est maintenue constante à $30 \pm 0,5^\circ\text{C}$,
- la cellule est gardée hermétiquement fermée, ce qui évite l'évaporation de la solution,
- la courbe d'étalonnage de l'électrode est vérifiée fréquemment pour

éviter d'éventuels problèmes liés au vieillissement du modèle sensible,

- la force ionique de la pulpe est maintenue constante par ajout, aux étalons et aux échantillons, de l'ajusteur de force ionique KCl ($C = 8 \cdot 10^{-2}$ mole/l). Lorsque KCl est présent dans la solution, la solubilité des phosphates croît avec la concentration du sel étranger KCl (action d'un sel à ions non commun sur la solubilité). s_e étant la solubilité dans l'eau pure et s la solubilité du sel déterminée en présence de KCl, on a :

$$\log \frac{s}{s_e} = B z^2 (\sqrt{F} - \sqrt{F_e})$$

En prenant : $F_e = 4 s_e$ et $F = 8 \cdot 10^{-2}$ mole/l on obtient pour la température 30°C à l'équilibre : $s/s_e = 2,87$.

C'est bien ce qu'on obtient expérimentalement (Fig. 24) : après mise en contact d'une monétite avec de l'eau contenant KCl (concentration $8 \cdot 10^{-2}$ M) l'électrode au calcium permet de tracer la courbe 2 (Fig. 24) de s en fonction du temps. De même des prélèvements effectués sur une solution contenant de l'eau pure au départ en contact avec la même monétite, après filtration et analyse du calcium par spectrométrie d'absorption atomique ont permis de tracer la courbe de solubilité s_e dans l'eau pure (courbe 1, Fig. 24).

Dans ce qui suit, la dissolution sera toujours suivie à 30°C dans l'eau avec ajout de KCl à la concentration 0,08 M.

5.3.2 - Influence du procédé de synthèse

L'allure de la courbe cinétique de dissolution d'une monétite "mécanique" est donnée par la figure 24 (courbe 2). Nous constatons que la dissolution, très rapide au début de l'expérience, devient de plus en plus lente. On note aussi que le palier de saturation est atteint après douze heures environ de contact liquide-solide.

La figure 25 représente les courbes cinétiques de dissolution de la monétite "Merck" (courbe 1), d'une monétite "mécanique" (courbe 2) et de la brushite

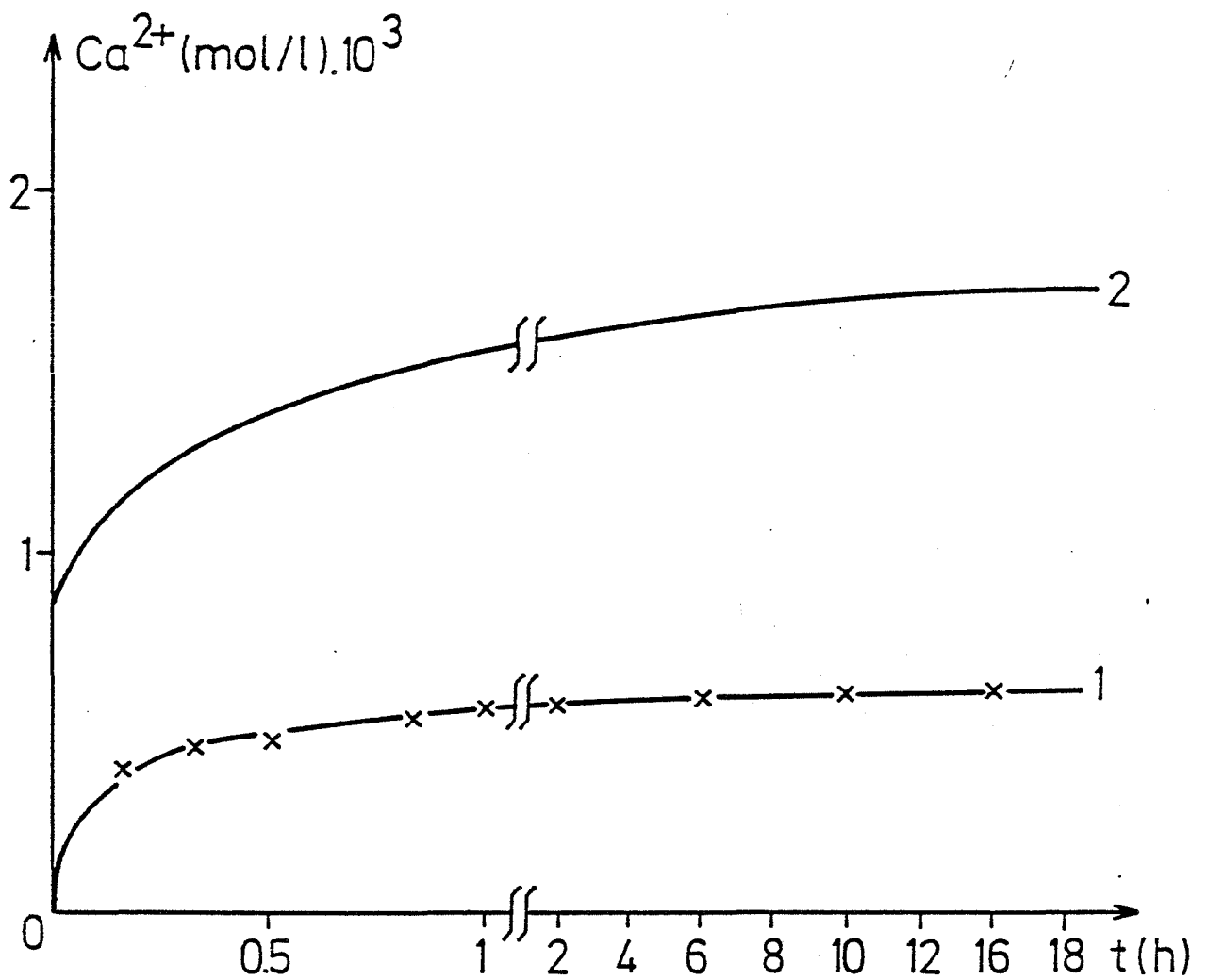


Figure 24 - Courbes cinétiques de la dissolution de la monéite mécanique.

Granulométrie 36-50 microns

Conditions de préparation :

$t_B = 4 \text{ mn}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 4 \text{ KPa}$, $T_R = 60 \text{ °C}$

1 - sans ajout de KCl

2 - avec ajout de KCl ($C = 8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$)

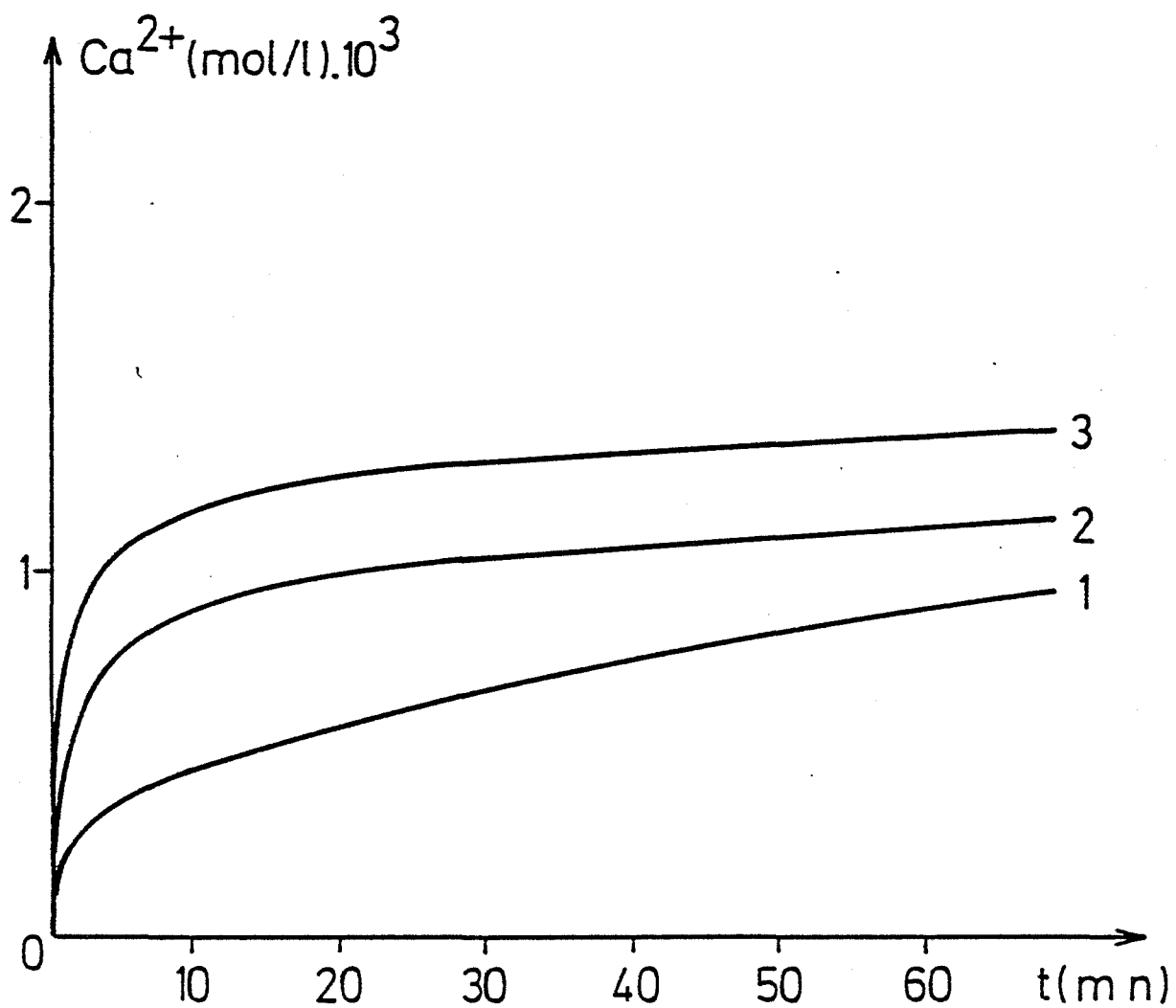


Figure 25 - Courbes cinétiques de dissolution

Granulométrie 36-50 microns

(1) monétite "Merck"

(2) monétite de synthèse

$t_B = 4 \text{ mn}$, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 19 \text{ KPa}$, $T_R = 60 \text{ }^\circ\text{C}$

(3) Brushite "Merck"

"Merck" (courbe 3). Nous observons une cinétique plus rapide pour la monétite synthétisée par voie mécano-chimique que celle correspondant à la monétite préparée par voie chimique. Cela est dû vraisemblablement à une différence de morphologie des poudres et de leurs états de surface : le procédé mécano-chimique implique des perturbations superficielles des grains qui diminuent les forces de liaisons des espèces chimiques constituant le solide, facilitant ainsi leur passage en solution. Enfin la brushite se dissout mieux que la monétite "mécanique" et nettement mieux que la monétite "chimique".

5.3.3 - Influence des paramètres de préparation mécano-chimique

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence des paramètres (P_{H_2O} , t_B , T_R) de synthèse de la monétite "mécanique", sur sa cinétique de dissolution. P_{H_2O} , t_B et T_R désignent respectivement la pression de vapeur d'eau, le temps de broyage et la température du réacteur. Tous les échantillons ont été préparés de façon à ce que leur dissolution soit étudiée à vieillissement constant.

Influence de P_{H_2O}

La série d'essais de dissolution de la monétite "mécanique" préparée sous différentes pressions de vapeur d'eau et à $T_R = 60^\circ C$ a été conduite dans les mêmes conditions que précédemment. Sur la figure 26 sont portés les résultats de ces expériences pour des grains de dimension comprise entre 36 et 50 μm . Nous remarquons que :

- la pression de vapeur d'eau utilisée lors de la préparation du produit joue notamment sur la cinétique de dissolution dans l'eau, qu'on peut représenter en moyenne par la solubilité obtenue après une heure de contact solide-liquide (Fig. 27),
- le produit préparé sous $P_{H_2O} = 19000 Pa$ se dissout moins vite que les autres,
- le produit préactivé sous vide et conservé sous air ($P_{H_2O} \approx 1000 Pa$) pendant 15 jours réagit assez vite,
- les courbes présentent une brusque variation pendant les premières minutes de la dissolution.

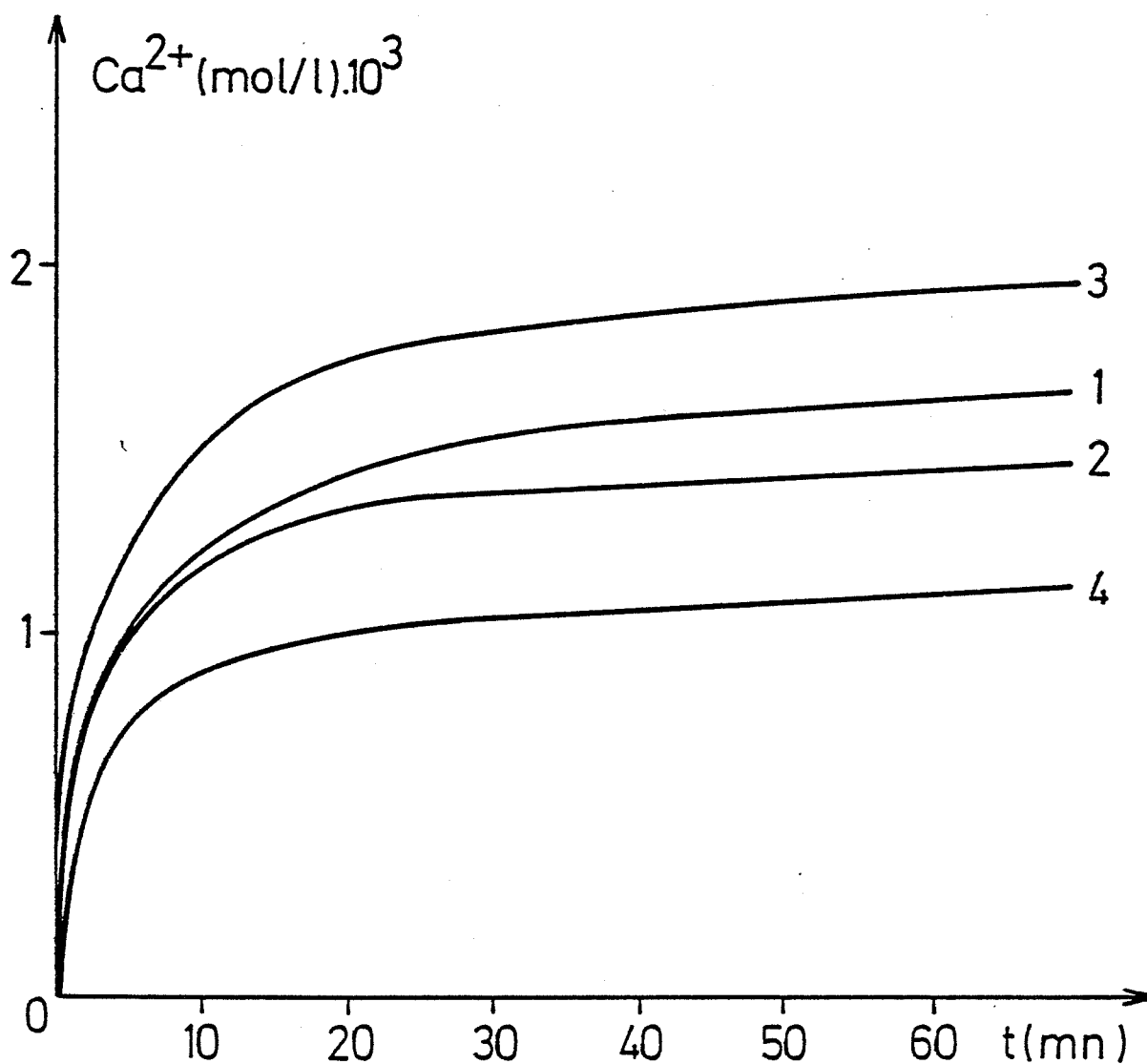


Figure 26 - Dissolution de la monétite "mécanique"

Granulométrie 36-50 microns

$t_B = 4$ mn, $T_R = 60$ °C

1 - $P_{\text{H}_2\text{O}} < 1$ KPa

2 - $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7$ KPa

3 - $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8$ KPa

4 - $P_{\text{H}_2\text{O}} = 19$ KPa

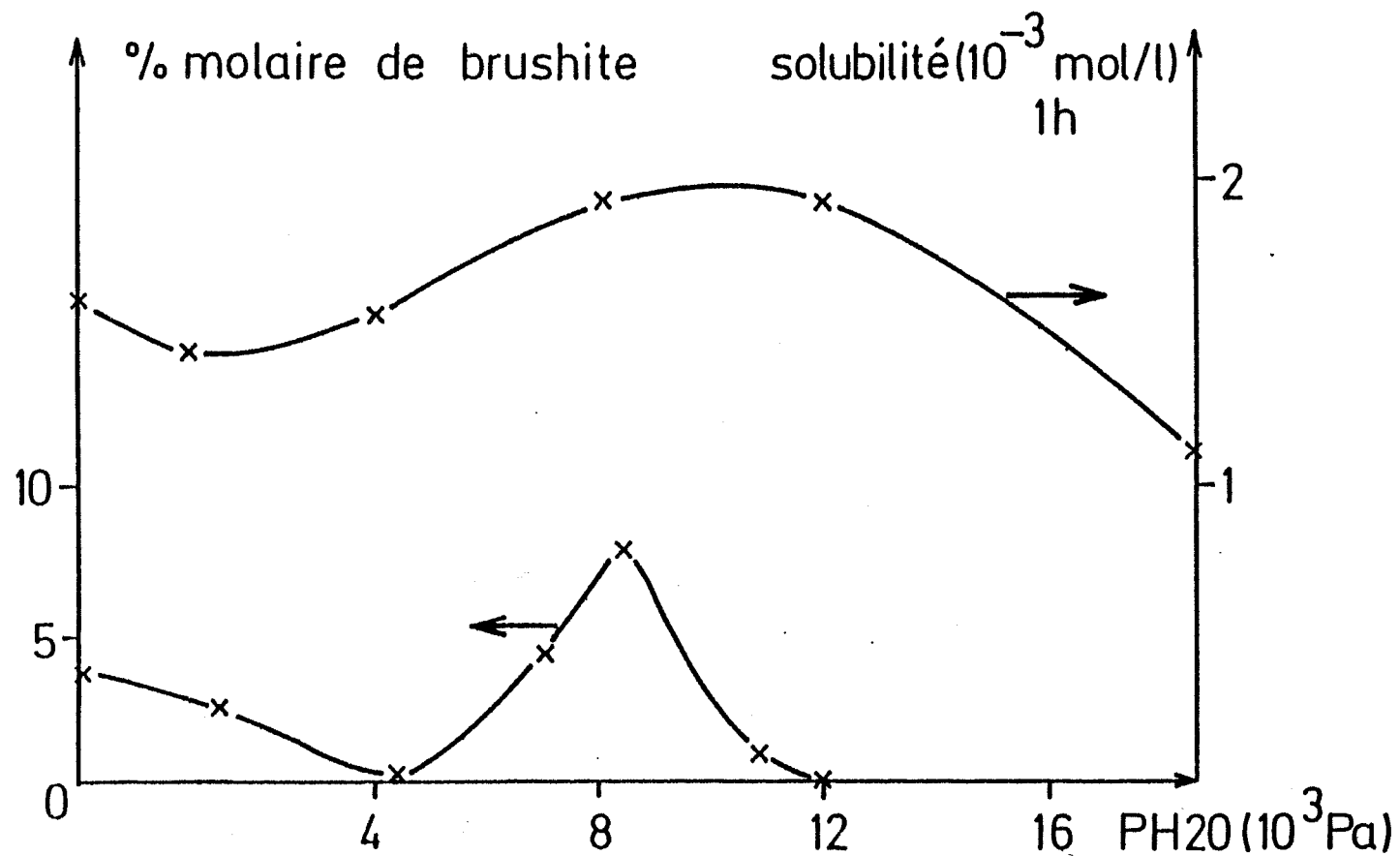


Figure 27 - Influence de P_{H_2O} de préparation sur l'évolution de la fraction molaire de brushite (1) et sur la solubilité après 1 heure.

D'autres séries d'essais réalisées dans des conditions identiques mais sur les tranches granulométriques 20 - 36 μm et 50 - 80 μm confirment la reproductibilité de l'effet observé. Pour expliquer l'influence de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ nous avons reproduit, figure 27, l'évolution de la composition du mélange en fonction de la pression de vapeur d'eau imposée lors de la préparation ; pour $t_{\text{B}} = 4 \text{ mn}$, $T_{\text{R}} = 60^\circ\text{C}$. Sous $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8000 \text{ Pa}$, le mélange obtenu contient 8 % de brushite et 92 % de monétite.

La figure 28 permet de comparer la cinétique de dissolution (courbe 1) de ce mélange réel avec celle qu'aurait la monétite obtenue sous une pression de vapeur d'eau de 8000 Pa, en supposant que la brushite "mécanique" se comporte comme la brushite "Merck" (courbe 2). Ces courbes sont très voisines. Ceci montre que les écarts observés sur la courbe vitesse de dissolution $P_{\text{H}_2\text{O}}$ (Fig. 28) ne sont pas liés directement à la composition du phosphate bicalcique obtenu, bien qu'une certaine corrélation semble exister.

Influence de T_{R}

Nous avons effectué trois expériences de dissolution dans l'eau de la monétite préparée durant 4 mn de broyage, sous $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1730 \text{ Pa}$ et à des températures de 20, 40 et 60°C . Les résultats de ces essais sont donnés par la figure 29. Nous constatons que la température de préparation n'a pratiquement pas d'influence sur la cinétique de dissolution du produit. Ce résultat tend à montrer que l'état de surface obtenu à $P_{\text{H}_2\text{O}}$ fixée est indépendant de T_{R} .

Influence du temps de broyage (t_{B})

La même tranche granulométrique 36 - 50 μm a été séparée à partir des produits activés durant des temps de broyages de 4, 5 et 6 mn. Le produit est soumis à la dissolution dans l'eau dans les mêmes conditions qu'auparavant.

La figure 30 représente les résultats de ces expériences. Nous observons que la durée du traitement mécanique influe sur la cinétique de dissolution du produit.

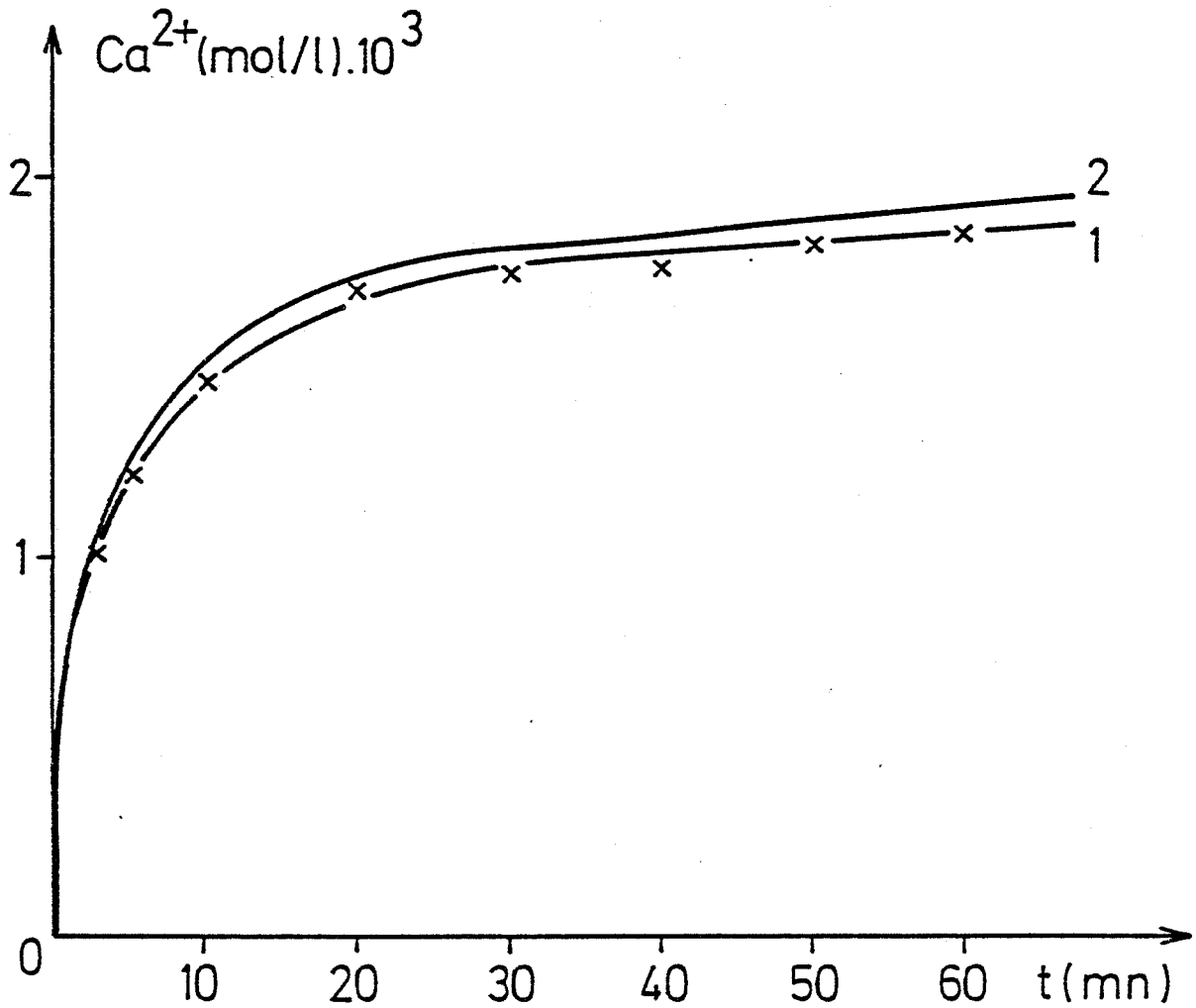


Figure 28 - Courbes de correction

1 - Courbe reconstituée à partir de
8% brushite "Merck"

92% monétite "mécanique" $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \text{ KPa}$

2 - Courbe du mélange préparé sous $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \text{ KPa}$
à $T_R = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ et $t_B = 4 \text{ mn}$

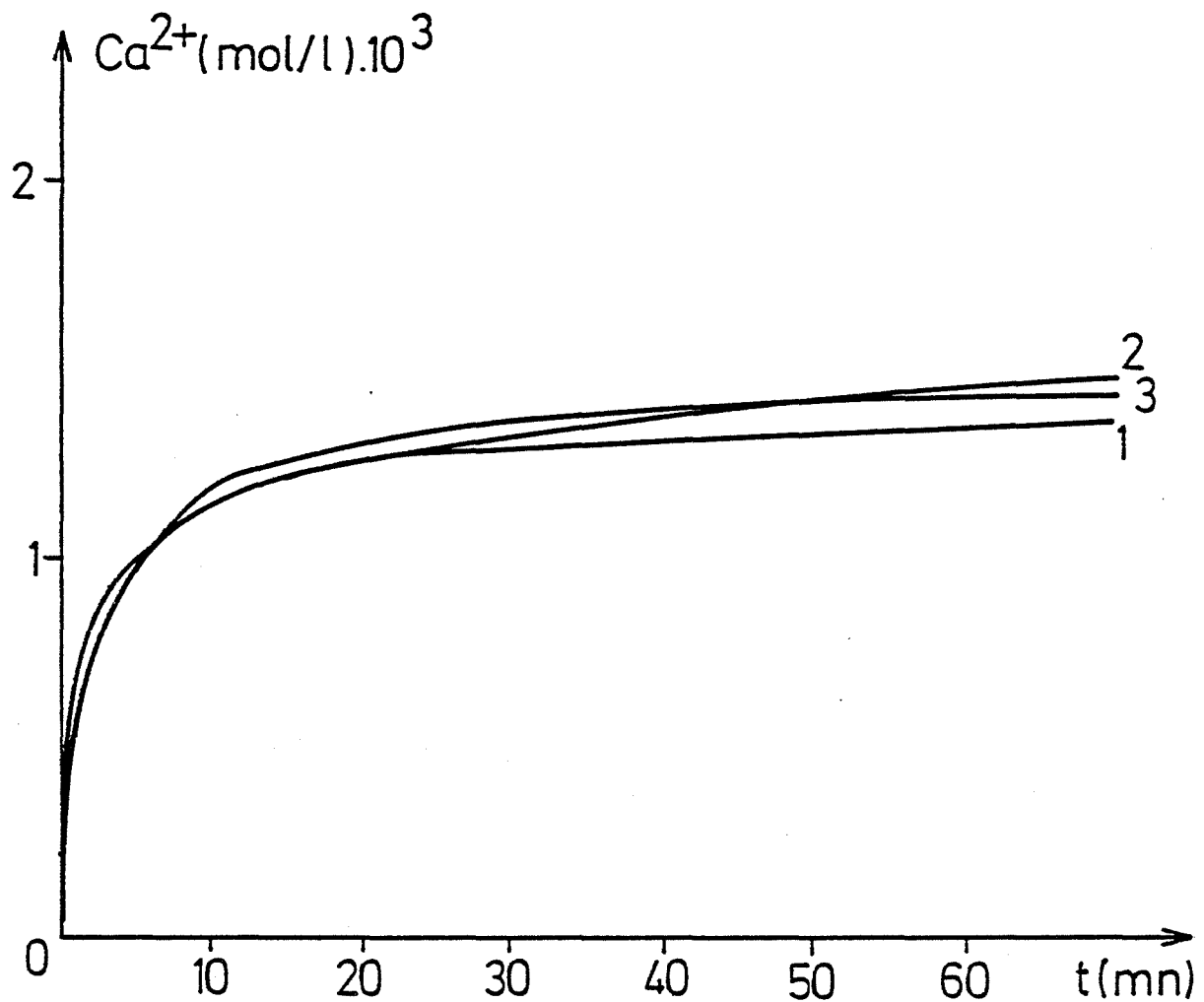


Figure 29 - Influence de la température de la préparation de la monétite "mécanique" sur sa cinétique de dissolution dans l'eau.

Granulométrie : 36-50 microns

Conditions de préparation : $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7 \text{ KPa}$, $t_B = 4 \text{ mn}$

1 - $T_R = 20 \text{ °C}$

2 - $T_R = 40 \text{ °C}$

3 - $T_R = 60 \text{ °C}$

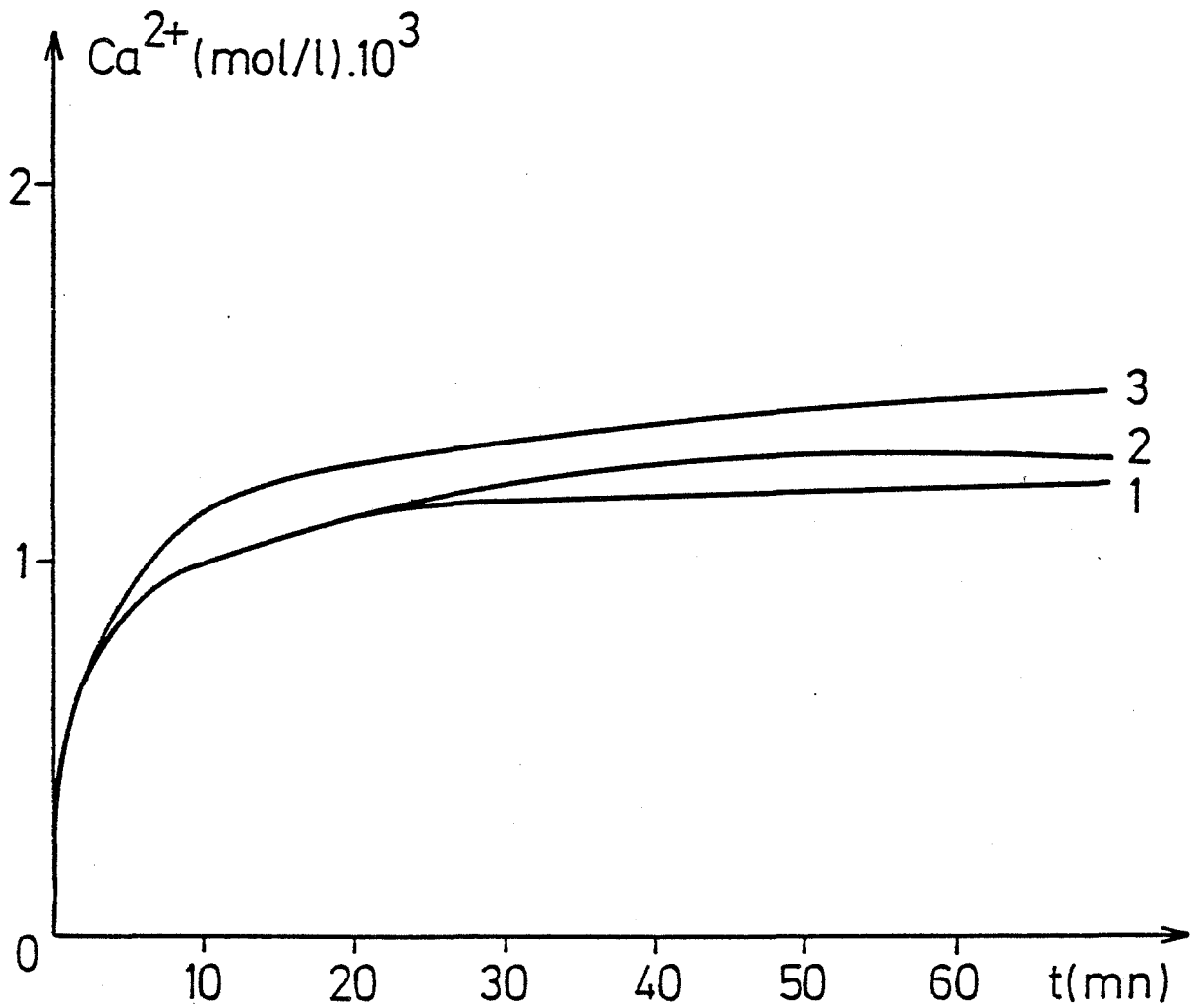


Figure 30 - Dissolution de la monérite "mécanique". Influence du temps de broyage t_B .

Conditions de préparation: $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7 \text{ KPa}$, $T_R = 40 \text{ }^\circ\text{C}$

1 - $t_B = 6 \text{ mn}$

2 - $t_B = 5 \text{ mn}$

3 - $t_B = 4 \text{ mn}$

L'augmentation de la durée du traitement mécanique tend à rendre le produit moins réactif vis-à-vis de l'eau. la diminution de la réactivité quand t_B augmente peut-elle être attribuée à l'agglomération, par soudure froide entre les grains de la poudre ?

Ce phénomène peut-être mis en évidence par l'étude de l'influence de la taille des grains sur la vitesse de dissolution.

5.3.4 - Influence de la granulométrie

On constate généralement une augmentation de la vitesse de dissolution quand la taille des particules diminue. Cet effet est lié souvent à l'augmentation de la surface de contact liquide-solide.

Sur la figure 31, sont portés les résultats relatifs aux expériences, effectuées sur la monétite, synthétisée par activation sous vide durant 4 mn à 60°C et stockée sous air jusqu'à l'obtention de la monétite pure. Les courbes tracées pour chaque tranche granulométrique présentent la même allure. Nous constatons qu'au cours des premières minutes de contact liquide-solide, la vitesse croît rapidement et que les grosses particules se dissolvent un peu plus vite que les petites. Ceci peut s'observer quellesque soient les conditions de synthèse mécano-chimique choisies :

- $P_{H_2O} = 4 \text{ KPa}$, $T_R = 60^\circ\text{C}$, $t_B = 4 \text{ mn}$
- $P_{H_2O} = 8 \text{ KPa}$, $T_R = 60^\circ\text{C}$, $t_B = 4 \text{ mn}$
- $P_{H_2O} = 19 \text{ KPa}$, $T_R = 60^\circ\text{C}$, $t_B = 6 \text{ mn}$.

Ce résultat apparaît surprenant et une étude morphologique s'impose.

5.4.- ETUDE MORPHOLOGIQUE

Afin d'expliquer les observations relevées lors de la dissolution dans l'eau des diverses poudres, nous avons entrepris des essais de caractérisations

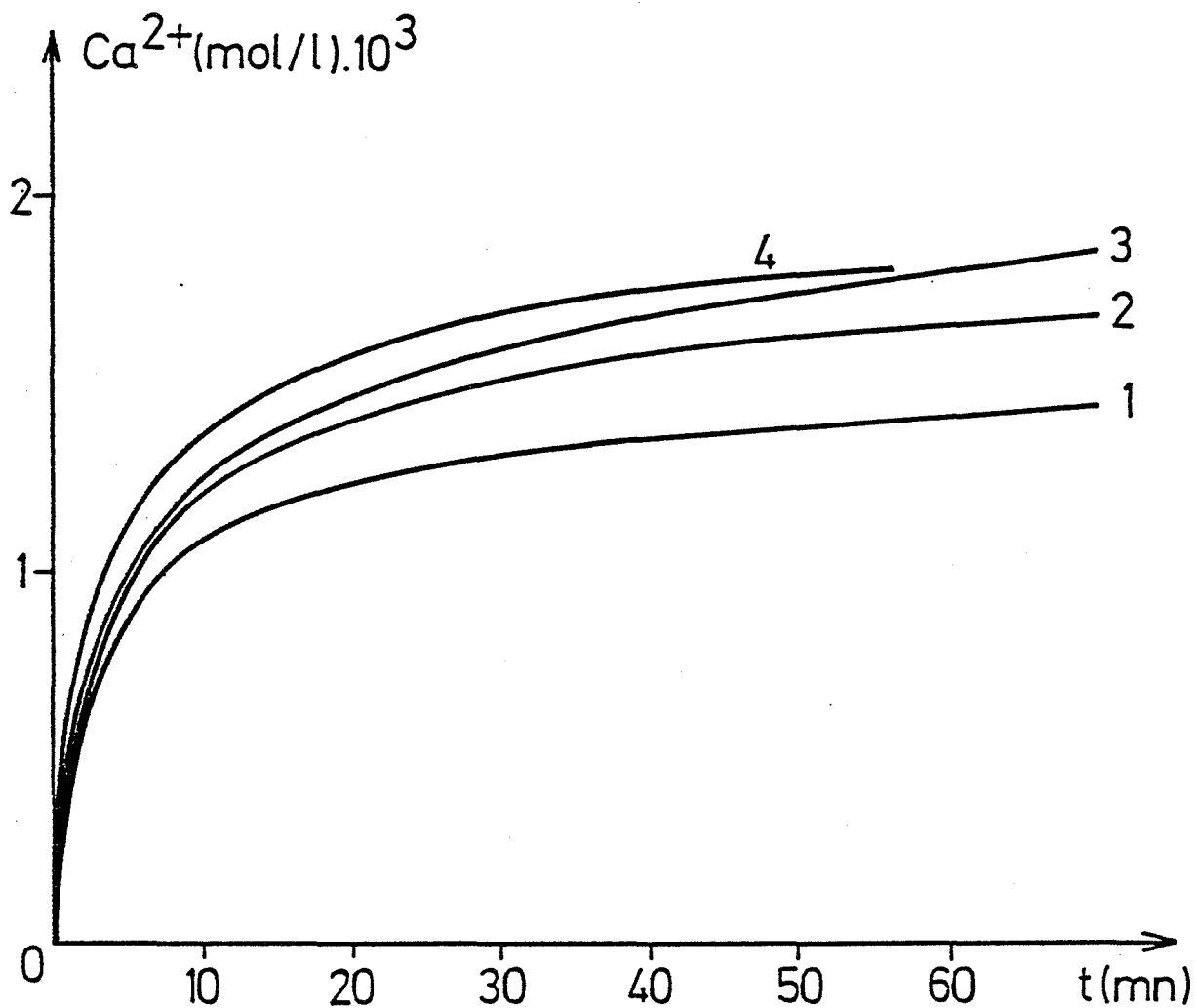


Figure 31 - Dissolution de la monétite "mécanique". Influence de la granulométrie.

Conditions de préparation :

$P_{\text{H}_2\text{O}} < 1\text{Pa}$, $t_B = 4\text{mn}$, $T_R = 60\text{ }^\circ\text{C}$

1 - $d < 36$ microns

2 - $36 < d < 50$ microns

3 - $50 < d < 80$ microns

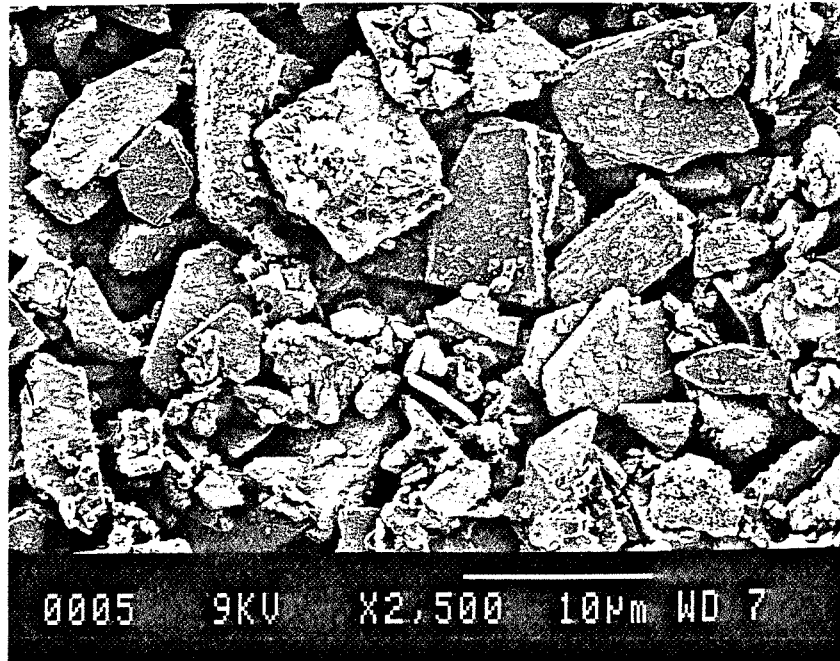
4 - $80 < d < 100$ microns

morphologiques de celles-ci. L'analyse microscopique a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (M.E.B.) "JEOL JSM 840". Les échantillons après leur préparation sont tamisés puis saupoudrés sur des supports en cuivre, et métallisés sous vide avec de l'or pour leur assurer une meilleure conductivité électrique.

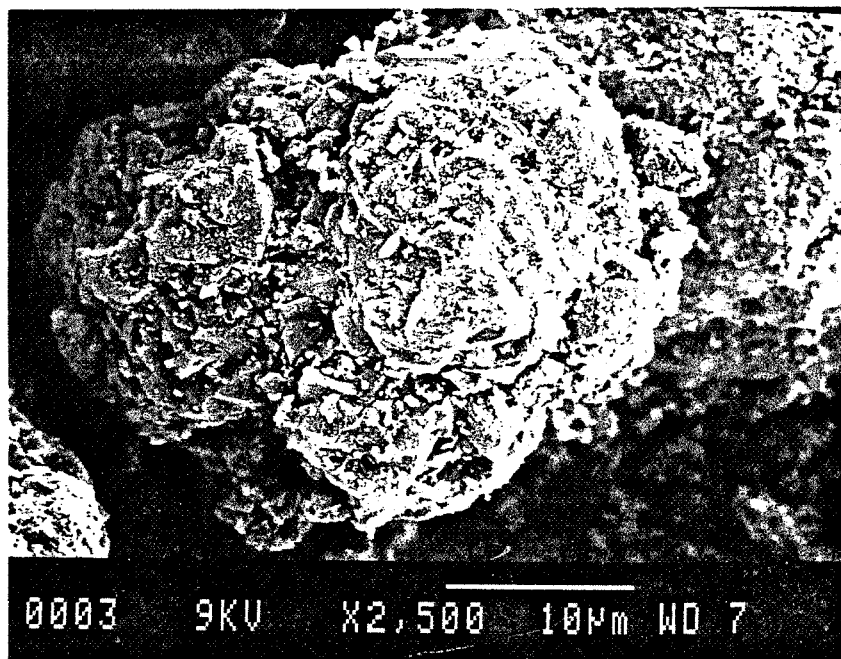
Nous observons (photos 1 - 3) que tous les échantillons de phosphate bicalcique se présentent sous forme d'agglomérats plus au moins compacts selon l'origine de la poudre :

- la photo n°1 montre que la brushite "Merck" est formée d'amas constitués de plaquettes rectangulaires de quelques micromètres de longueur ;
- la photo n°2 montre que la monétite "Merck" est formée d'amas de grains submicroniques très soudés ;
- nous remarquons que la monétite préparée par le procédé "mécanochimique" (photo n°3) est formée d'agglomérats constitués de grains de forme ovale plus gros (taille moyenne voisine de 1 micromètre). Quelle que soit la granulométrie de la poudre, préparée par voie mécanochimique, (+ 100 μm , 80 - 100 μm , 50 - 80 μm ou 36 - 50 μm) elle se présente toujours, sous la forme de ces amas ovales de cristaux accolés.

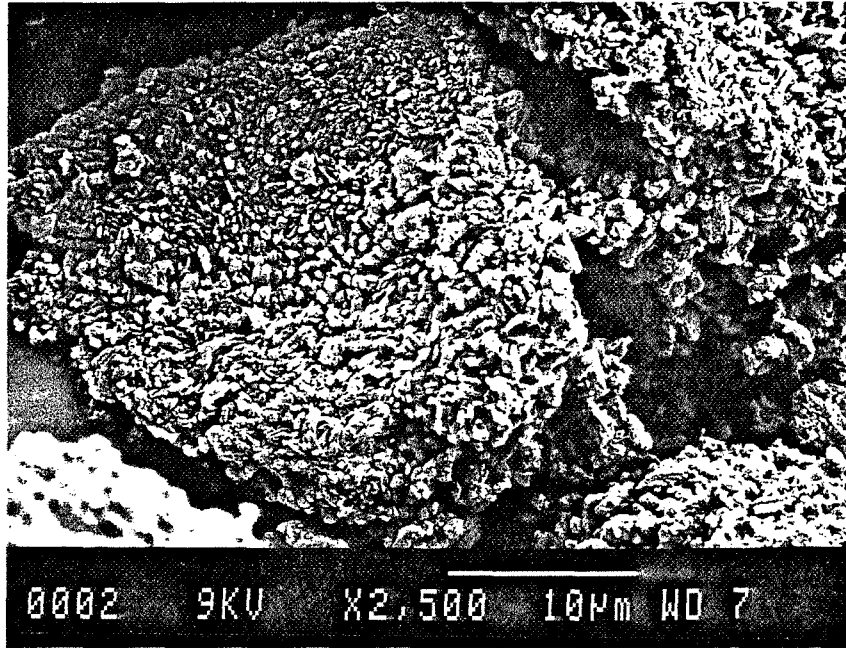
La pression de vapeur d'eau utilisée lors de la synthèse de la monétite semble jouer un rôle sur la morphologie des poudres obtenues : les clichés 4, 5 et 6 semblent montrer une densification des amas constituant les poudres par l'élargissement de la répartition de la taille des grains formant l'amas quand la pression de vapeur d'eau est très forte. Cependant la surface spécifique B.E.T. (S_B) de la poudre (tableau 5.3) varie peu avec la granulométrie. Elle croît sensiblement avec $P_{\text{H}_2\text{O}}$ pour les pressions modérées ($\leq 12 \text{ K Pa}$) puis elle diminue. La monétite "Merck" a une surface spécifique de $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$.



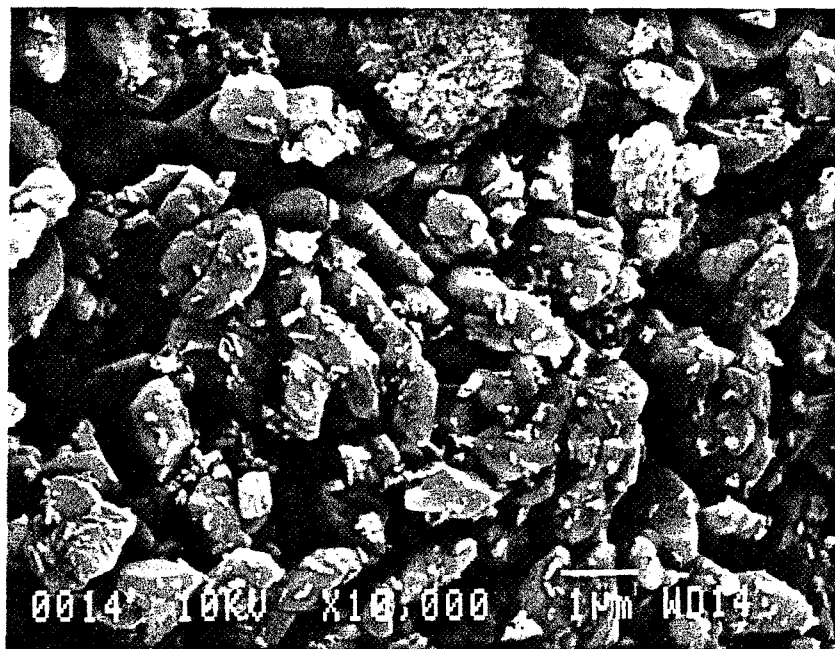
PHOTOGRAPHIE N° 1



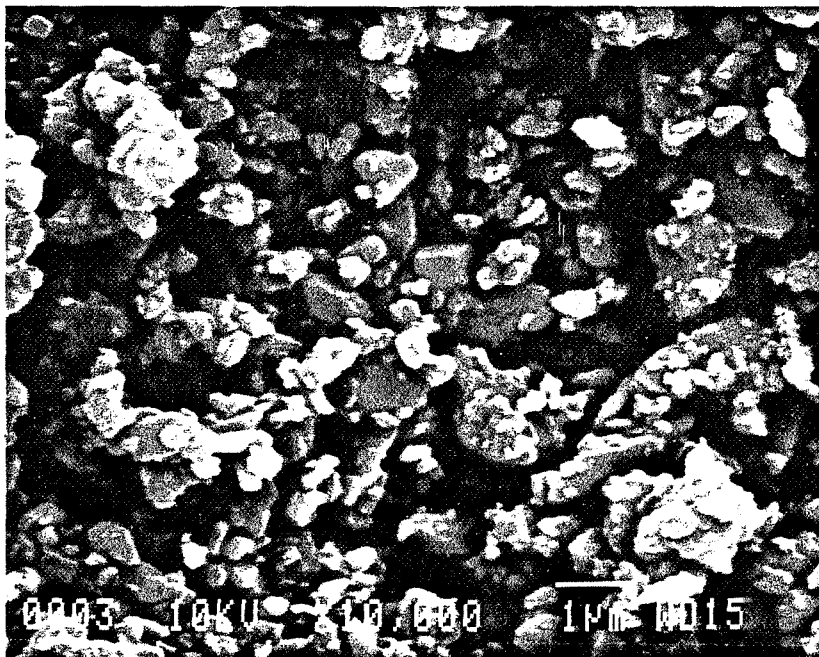
PHOTOGRAPHIE N° 2



PHOTOGRAPHIE N°3



PHOTOGRAPHIE N°4



PHOTOGRAPHIE N°5



PHOTOGRAPHIE N°6

Tableau 5.3 Variation de surface spécifique (B.E.T.) de la monétite "mécanique" avec P_{H_2O} et la granulométrie : produit activé durant 4 mn et à 60°C.

Adsorbat : azote.

a - Influence de P_{H_2O}

| Pression de vapeur d'eau de préparation P_{H_2O} (KPa) | Surface spécifique (S_B) de la tranche 50 - 80 μm en m^2/g |
|--|---|
| 1,7 | 3,1 |
| 4 | 3,5 |
| 8 | 4,8 |
| 19 | 2,6 |

b - Influence de granulométrie : $P_{H_2O} = 8\text{KPa}$

| Tranche granulométrique en μm | Surface spécifique (S_B) (m^2/g) |
|--|--|
| 20 - 36 | 3,6 |
| 50 - 80 | 4,8 |
| 100 - 200 | 4,5 |

CONCLUSION

Cette étude montre que l'aptitude à la dissolution dans l'eau du phosphate bicalcique dépend de :

- son histoire : variété des cristallites (anhydres ou hydratés), le procédé de fabrication (voie sèche ou aqueuse) et les conditions de préparation dans le cas de la synthèse mécano-chimique,
- son état granulométrique.

L'analyse morphologique des différentes poudres utilisées indique des modifications microstructurales des amas formant ces poudres. Les amas issus de la synthèse mécano-chimique sont formés de grains polyédriques dont les microstructures sont fonction essentiellement de la pression de vapeur d'eau de synthèse. Un élargissement de cette distribution quand la pression augmente a été observé. Ceci entraîne une plus grande densification des amas. L'obtention d'amas de compacité variable avec la pression de vapeur d'eau peut-elle être reliée aux différences de réactivité constatées ? La modélisation de la dissolution d'amas granulaires poreux va nous permettre d'apporter des éléments de réponses à cette question.

Chapitre VI

INTERPRETATION DES RESULTATS

INTRODUCTION

'La dissolution d'un solide granulaire poreux' dans un liquide dépend de plusieurs paramètres liés aux caractéristiques du solide et de son environnement. Le comportement des interfaces réactionnelles en contact directement avec le volume infini de la solution est différent de celui des interfaces réactionnelles internes (moins assujetties aux conditions hydrodynamiques de la suspension). Cette subdivision du solide en deux sites de dissolution (enveloppe externe et porosité) impose dans le cas d'un système parfaitement agité la prise en compte de la dynamique de l'écoulement au voisinage immédiat de l'interface. Le liquide dans le volume poreux est pratiquement en repos et la contribution de ce milieu à la cinétique globale de dissolution du solide est fonction de la vitesse de diffusion des espèces dissoutes. Dans cette étude, nous présentons un modèle, donnant les lois cinétiques de dissolution d'un amas granulaire. Ce modèle sera testé sur le système $\text{CaHPO}_4/\text{H}_2\text{O}$.

6.1 - MECANISME DE DISSOLUTION DES CRISTAUX EN GEOMETRIE PLANE

La dissolution d'un solide AB est un phénomène qui fait intervenir plusieurs processus physico-chimiques fonction des caractères du cristal, de la nature du solvant et des conditions hydrodynamiques de la suspension. Elle comporte deux processus : les réactions d'interface provoquant la séparation des unités de construction du solide (atomes, ions ou molécules) de la surface du cristal, et le transport de ces unités de la surface du solide vers le milieu environnant.

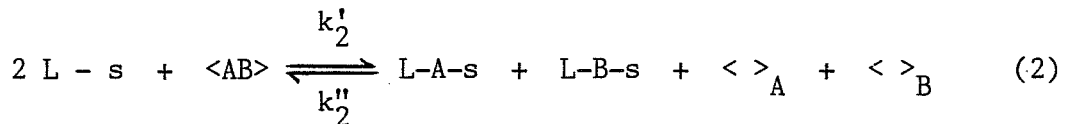
La réaction de surface peut être décomposée (51) en trois étapes auxquelles nous rajouterons une étape de changement de phase :

- adsorption du liquide L (ou de l'un de ses constituants) à la surface du solide ;
- solvation des espèces superficielles, étape dont la variation d'enthalpie est du même ordre de grandeur que l'énergie réticulaire du cristal en valeur absolue ;
- changement de phase (disparition d'une unité de construction) ;
- désorption des espèces solvatées.

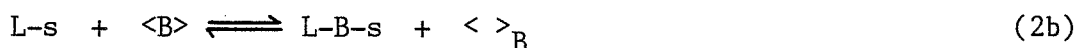
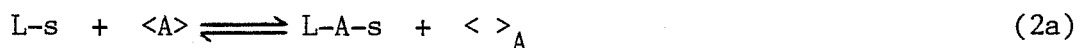
Pour formuler, ce mécanisme nous adoptons les notations suivantes :

- s : site d'adsorption,
- <AB> : réseau solide de AB,
- <A>, : élément de structure A (resp B) dans une position normale du réseau solide AB,
- < >_A, < >_B : lacune de A et de B respectivement,
- L : molécule du solvant (H₂O),
- L-A-s, L-B-s : élément A (resp B) solvatoé sur un site d'adsorption,
- ((LA)), ((LB)) : A solvatoé (resp B) en solution.

Avec ce symbolisme, le mécanisme de dissolution peut être décrit par les équilibres quasi-chimiques suivants :



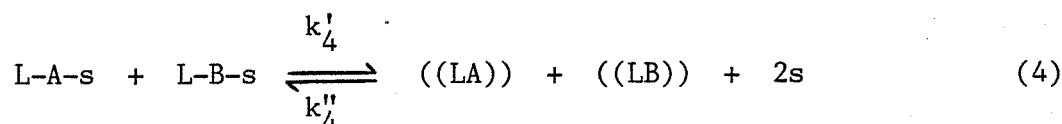
Cette étape peut être scindée en deux étapes possibles 2a et 2b :



L'étape 2, (ou les étapes 2a et 2b), est (ou sont) suivi(s) de l'étape de disparition de l'unité de construction de solide AB :



Enfin l'étape 4 de désorption des espèces solvatées :



Cette étape peut être aussi considérée comme la somme des réactions 4a et 4b :



Les produits dissous ((LA)) et ((LB)) diffusent ensuite au sein de la solution, (étapes de diffusion 5a et 5b).

Expression des vitesses

Calculons les vitesses de ces étapes, supposées élémentaires, soit $|E|$ la concentration de l'espèce E dans le liquide pour les espèces dissoutes ((LA)) ou ((LB)) ou ((L)), ou les concentrations en sites superficiels du solide à l'interface i pour les espèces L-A-s, L-B-s, L-s et s, ou les concentrations dans la phase solide pour $\langle A \rangle$ ou $\langle \rangle_A$, $\langle B \rangle$ ou $\langle \rangle_B$. Les défauts étant supposés dilués on a $|\langle A \rangle| \approx \text{cte}$ et $|\langle B \rangle| \approx \text{cte}$.

Les vitesses s'expriment par les relations :

$$V_1 = k_1' |s| - k_1'' |L-s|$$

$$V_2 = k_2' |L-s|^2 - k_2'' |L-A-s| |L-B-s| |\langle \rangle_A| |\langle \rangle_B|$$

$$V_3 = k_3' |\langle \rangle_A| |\langle \rangle_B| - k_3''$$

$$V_4 = k_4' |L-A-s| |L-B-s| - k_4'' |((LA))|_i |((LB))|_i |s|^2$$

Pour les étapes 5a et 5b, l'approximation de Wagner conduit à l'expression suivante de vitesse :

$$V_{5a} = \frac{D_A}{\delta_A} (|((LA))|_i - |((LA))|_m)$$

$$V_{5b} = \frac{D_B}{\delta_B} (|((LB))|_i - |((LB))|_m)$$

où $|((LA))|_i$ et $|((LA))|_m$ désignent respectivement les concentrations de l'espèce ((LA)) à l'interface solide-liquide et au sein de la solution.

Remarque

On écrit de la même manière les expressions de vitesse dans le cas où les étapes (2) et (4) sont scindées en deux étapes (2a, 2b) et (4a et 4b).

Par la suite, on supposera que le solide reste stoechiométrique (ou faiblement non stoechiométrique) d'où $|((LA))| \approx |((LB))| = C$.

Etude des cas purs

En effectuant les calculs de vitesse de dissolution à partir de ce mécanisme en supposant que l'une des étapes 1 à 5 est limitante on obtient les différentes lois vitesse-concentration rassemblées, dans le tableau 6.1. C_m représente la concentration (de A ou B solvaté) mesurée au sein de la solution, et S_{ext} la surface de contact liquide/solide.

Les constantes K, K', \dots, K'' sont fonction uniquement des k_i, k_i' ou des coefficients de diffusion des espèces A ou B notés D (D_A ou D_B).

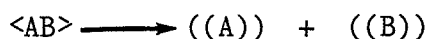
Tableau 6.1

| Régimes limitants | Etape | Loi vitesse Concentration |
|--|--------------------------|---|
| Adsorption du solvant | (1) | $V = S_{\text{ext}} \frac{K'}{C_m + K''} (C_e - C_m)$ |
| Adsorption du solvant avec $C \ll K''$ ou Diffusion dans le liquide | (1) (5) | $V = S_{\text{ext}} K (C_e - C_m)$ |
| Adsorption du solvant aux fortes concentrations : $C \gg K''$ | (1) | $V = \frac{S_{\text{ext}}}{C_m} (C_e - C_m)$ |
| Solvatation de A et de B | (2) | $V = S_{\text{ext}} \frac{K'}{(C_m + K'')^2} (C_e^2 - C_m^2)$ |
| Désorption des espèces A et B solvatées ou Solvatation de A et B (C_m faible) | (4) (2) | $V = S_{\text{ext}} K (C_e^2 - C_m^2)$ |
| Solvatation de A et de B (C_m forte) ou Annihilation des lacunes | (2) (3) | $V = S_{\text{ext}} \frac{K}{C_m^2} (C_e^2 - C_m^2)$ |
| Solvatation de A ou de B ou Désorption de A ou de B | (2a ou 2b) (4a ou 4b) | $V = S_{\text{ext}} \frac{K'}{C_m + K''} (C_e^2 - C_m^2)$ |

6.2 - DISSOLUTION D'UN AMAS GRANULAIRE POREUX

6.2.1 - Hypothèses

Le solide AB sera supposé constitué de pores cylindriques identiques de profondeur $2l$, de rayon r ($r \ll l$) répartis régulièrement à la surface de l'amas sphérique de rayon fixé r_a ($r_a \approx l$). Les pores sont ouverts aux deux extrémités. Au temps $t = 0$, l'eau mis en présence de l'amas percole à l'intérieur des pores, puis la dissolution intervient :



Cette réaction sera supposée limitée par l'une des étapes du mécanisme précédemment décrit ou par la diffusion des espèces dissoutes vers l'extérieur des pores. Elle se produit aussi bien sur la surface interne des pores qu'à la surface externe de l'amas, directement en contact avec la solution. Les quantités dissoutes seront supposées faibles vis-à-vis du volume de la solution, et la géométrie du système restera inchangée au cours du temps. Nous supposerons enfin qu'un régime quasi-stationnaire est très vite atteint. Comme souvent dans le cas de dissolution faible, nous admettrons que la diffusion dans le volume libre de la solution ne sera pas le phénomène limitant : la concentration C_m de A mesurée au milieu du bain sera donc égale à la concentration de A à la surface externe de l'amas, où la vitesse sera limitée par un régime d'interface.

Le gradient de concentration en ion H^+ sera supposé nul, et nous supposerons que la dissolution de AB est congruente, nous aurons $C_A = C_B$ à tout instant et en tout lieu.

6.2.2 - Les paramètres géométriques

Appelons S_T la surface totale développée par la masse m_0 de solide en contact avec l'eau de volume très supérieur au volume des pores. On supposera que S_T vaut la surface B.E.T. mesurée par gramme de solide, S_B multipliée par m_0 :

$$S_T = m_o \cdot S_B$$

La surface des pores comprise dans les m_o unités de masse de solide vaut :

$$S_p = 4 \pi r r_a N_g \cdot n_p$$

où N_g est le nombre de grains, et n_p le nombre de pores par grain.

La surface extérieure des grains, supposés sphériques vaut :

$$S_{ext} = N_g (4 \pi r_a^2 - 2 \pi r^2 n_p)$$

Si ρ_S désigne la masse spécifique du solide, on a :

$$N_g = \frac{m_o}{\rho_S (4/3 \pi r_a^3 - 2 \pi r^2 r_a n_p)}$$

en écrivant que $S_T = S_p + S_{ext}$ on obtient une deuxième relation entre N_g et n_p permettant d'évaluer n_p :

$$n_p = \frac{2 r_a^2 (S_B \rho_S r_a - 3)}{3 (r_a r^2 S_B \rho_S + 2 r r_a - r^2)}$$

Remarque

n_p est nul pour $r_a = \frac{3}{S_B \rho_S}$ (grains non poreux)

Posons : $\epsilon = \frac{r}{r_a}$, l'expression de n_p devient :

$$n_p = \frac{2 (S_B \rho_S r_a - 3)}{3\epsilon (\epsilon (S_B \rho_S r_a - 1) + 2)}$$

$$N_g = \frac{3 m_o (\epsilon (S_B \rho_S r_a - 1) + 2)}{8\pi \rho_S r_a^3 (1 + \epsilon)}$$

La surface d'ouverture des pores s'écrit :

$$S_{op} = 2 \pi r^2 n_p \cdot N_g$$

soit
$$S_{op} = \frac{m_o \epsilon (S_B \rho_S r_a - 3)}{2 \rho_S r_a (1 + \epsilon)}$$

La surface externe du solide :

$$S_{ext} = 4 \pi r_a^2 N_g - S_{op} = \frac{m_o (\epsilon S_B \rho_S r_a + 3)}{\rho_S r_a (1 + \epsilon)}$$

6.2.3 - Expression de la vitesse globale de dissolution

La vitesse de dissolution que l'on mesure est la variation de concentration C_m par unité de temps au sein de la solution liquide. C'est la somme de deux vitesses :

- l'une v_{ext} de dissolution de l'enveloppe géométrique externe de surface S_{ext} ,
- l'autre v_{in} correspondant aux flux, à la sortie des pores, des espèces dissoutes à l'intérieur des pores.

Si v_e et v_i sont les vitesses correspondant à v_{ext} et v_{in} , calculées par unité de surface, nous aurons la vitesse globale dC_m/dt qui pourra s'exprimer par la relation :

$$V \frac{dC_m}{dt} = S_{ext} v_e + S_{op} \cdot v_i$$

Exprimons maintenant les vitesses surfaciques v_e et v_i .

6.2.3.1 - Loi d'interface externe : expression de la vitesse v_e

Selon le régime limitant la dissolution, nous avons une expression de la vitesse externe v_e . Les différents cas possibles sont résumés dans le tableau 6.1 pour un solide stoechiométrique ou faiblement stoechiométrique.

6.2.3.2 - Expression du flux sortant des pores : v_i

Admettons que le gradient de concentration dans la direction radiale soit pratiquement nul, alors que le gradient longitudinal ne l'est pas (Fig. 32). Supposons aussi que la concentration C à la cote y soit pratiquement constante dans tout l'élément de volume $\pi r^2 dy$ et que l'étape limitant la vitesse de dissolution dans cet élément soit une étape quelconque du processus à l'exception de la diffusion radiale. Le milieu étant isotrope, les conditions précédentes impliquent que le rapport $\varepsilon = r/r_a$ doit être petit. Ces hypothèses vont nous permettre de calculer J , flux de matière à la sortie des pores soit pour $y = r_a$: $v_i = J$ et $v_{in} = S_{op} \cdot J$

Pour évaluer J , adoptons un raisonnement analogue à celui utilisé par Thiele et Wheeler (52,53) dans le cas d'un gaz pénétrant dans un pore pour y réagir.

Le pore n'étant pas le siège de termes de source, le bilan de matière s'écrit en coordonnées cartésiennes :

$$D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial C}{\partial t}$$

or nous avons supposés $\partial C / \partial x = 0$, d'où :

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{\partial C}{\partial t}$$

On peut écrire aussi la relation de variation de J_y pour un infiniment petit dy

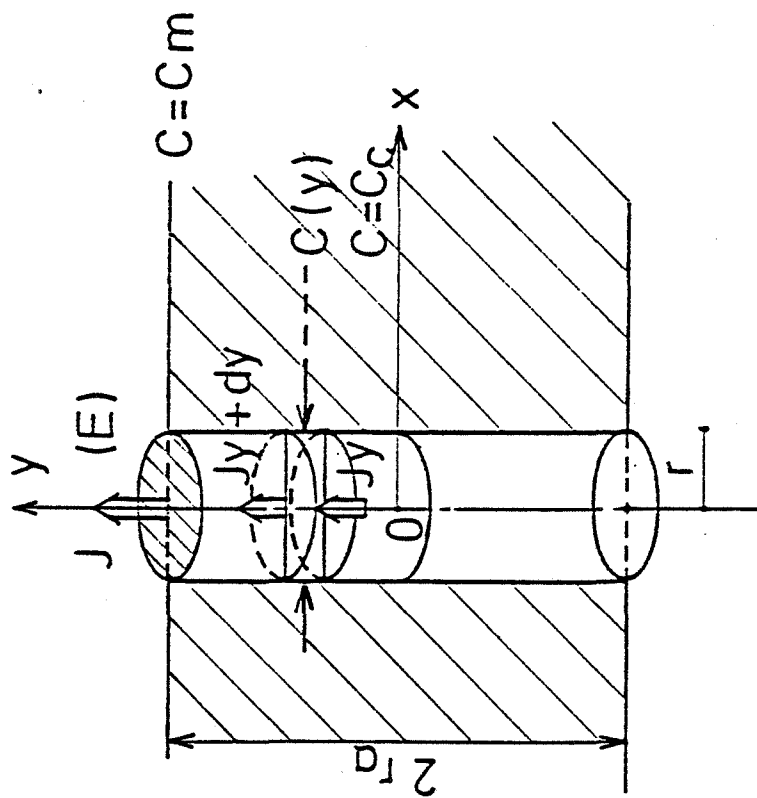


Figure 32

$$Jy + dy = Jy + \frac{\partial J}{\partial y} dy$$

$$J_{(y + dy)} = Jy - D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} dy$$

La variation du nombre de moles par unité de temps liée à la variation du flux à travers la surface πr^2 entre y et $y + dy$ doit être égale au produit de la surface $2 \pi r dy$ par la vitesse spécifique d'interface solide-liquide v (passage en solution à la cote y), d'où la relation :

$$- \pi r^2 D \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 2 \pi r v \quad \text{avec } v = f(C)$$

Comme nous l'avons vu ci-dessus l'expression de v en fonction de C dépend de l'étape régulatrice de la vitesse globale du processus d'interface et par conséquent la résolution de l'équation différentielle :

$$- \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{2}{Dr} v = \frac{2}{Dr} f(C)$$

sera effectuée dans chaque cas pur, correspondant au phénomène d'interface limitant. L'exemple suivant montre comment opérer une telle résolution.

6.2.3.2.1 - Régime de solvation de A et de B aux faibles concentrations ou désorption de A et B solvatées

Dans le cas où l'étape 4 (ou l'étape 2 aux faibles concentrations) est limitante, la vitesse v est donnée par :

$$v = K (C_e^2 - C^2) = f(C)$$

avec

$$K = \frac{k''_2}{K_3 + K_1 K_3} \quad \text{: cas pur de solvation de A et de B aux faibles concentrations}$$

ou bien

$$K = \frac{k_4''}{(1 + K_1 + K_2 + 2 K_1 \sqrt{K_2 K_3})^2} : \text{cas pur de désorption}$$

avec

$$K_i = \frac{k_i'}{k_i''}$$

L'équation différentielle ci-dessous devient :

$$- \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{2K}{Dr} (C_e^2 - C^2)$$

En multipliant les deux membres de l'équation $\partial C / \partial y$ on a :

$$- \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = \frac{2K}{Dr} (C_e^2 \frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial C}{\partial y} C^2)$$

soit

$$- \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)^2 \right] = \frac{4K}{Dr} (C_e^2 \frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial C}{\partial y} C^2)$$

Cette dernière équation différentielle s'intègre en :

$$- \left[\frac{\partial C}{\partial y} \right]^2 = \frac{4K}{Dr} (C_e^2 C - \frac{1}{3} C^3) + F(t)$$

Nous pouvons exprimer $F(t)$ en précisant que pour des raisons de symétrie $\partial C / \partial y = 0$ et $C = C_c$ pour $y = 0$, où C_c est la concentration au centre du pore :

d'où
$$F(t) = \frac{4K}{Dr} (1/3 C_c^3 - C_e^2 C_c)$$

et
$$v_i = J = -D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=r_a} = \sqrt{\frac{4KD}{r}} \left[C_e^2 (C_c - C_m) - \frac{1}{3} (C_c^3 - C_m^3) \right]$$

Avec $\epsilon = r/r_a$, et en posant : $\rho = C_m/C_e$, $\rho_c = C_c/C_e$, l'expression devient :

$$v_i = J = \sqrt{\frac{4KD}{\epsilon r_a} C_e^3 \left((\rho_c - \rho) - \frac{1}{3} (\rho_c^3 - \rho^3) \right)}$$

$$\text{d'où } v_{in} = S_{op} \cdot J = \sqrt{\frac{KD\epsilon C_e}{r_a} \frac{m_o (\rho_S S_B r_a - 3)}{\rho_S V r_a (1 + \epsilon)}} \cdot \sqrt{\left(\rho_c - \rho \right) - \frac{1}{3} (\rho_c^3 - \rho^3)}$$

Remarque

Nous aurions obtenu la même expression en calculant à un temps t donné la vitesse v_{in} par la relation :

$$\begin{aligned} v &= 4 r N_g \cdot n_p K \int_0^{r_a} (C_e^2 - C^2) dy \\ &= 2 \frac{S_{op}}{r} \cdot K \int_{C_e/C_e}^{C_m/C_e} \frac{C_e (C_e^2 - C^2) d(C/C_e)}{\sqrt{\frac{4KC_e^3}{\epsilon r_a D} \left[\frac{C_c}{C_e} - \frac{C}{C_e} - \frac{1}{3} \left(\left(\frac{C_c}{C_e} \right)^3 - \left(\frac{C}{C_e} \right)^3 \right) \right]}} \end{aligned}$$

L'équation donnant la vitesse globale de dissolution s'écrit maintenant en fonction de la variable ρ :

$$v_g = V \frac{dC_m}{dt} = V C_e \frac{d\rho}{dt} = S_{ext} K C_e^2 (1 - \rho^2) + S_{op} \sqrt{\frac{4KDC_e^3}{\epsilon r_a} \left((\rho_c - \rho) - \frac{1}{3} (\rho_c^3 - \rho^3) \right)}$$

d'où

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{m_o K C_e}{V \rho_S r_a (1 + \epsilon)} \left((3 + \epsilon S_B \rho_S r_a) (1 - \rho^2) + (S_B \rho_S r_a - 3) \sqrt{\frac{\epsilon D}{K C_e r_a} \left(\rho_c - \rho \right) - \frac{1}{3} (\rho_c^3 - \rho^3)} \right) (R_1)$$

ρ_c étant une fonction du temps, cette équation sera résolue avec des approximations.

a) Régime de diffusion très rapide à l'intérieur des pores

La diffusion est très rapide : le système va se comporter alors comme si toute la surface interne des pores est en contact avec le milieu liquide infini.

Dans l'expression générale de $d\rho/dt$, nous aurons le produit de termes très grands (D) par des termes très petits ($\rho_c - \rho$) et le deuxième terme de la somme prend une forme indéterminée.

Mais comme la diffusion est très rapide dans les pores, en tout point, on peut admettre que la concentration C est égale à C_m , et le flux de sortie est égal à la vitesse d'interface à l'intérieur des pores, d'où la vitesse globale :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{m_o}{V} K S_B C_e (1 - \rho^2)$$

de la forme $\alpha(1 - \rho^2)$. Le tableau 6.2 précise les lois de vitesse et les valeurs de α dans les différents cas purs d'interface.

b) Régime de diffusion lente

Deux cas se présentent selon la valeur de $V(S_B \rho_S r_a - 3)$:

- corps poreux, $(S_B \rho_S r_a - 3)$ assez petit, dans ce cas le coefficient $(S_B \rho_S r_a - 3)\sqrt{\varepsilon D/KC_e} r_a$ ne comprend que des termes petits, puisque ε et (D/K) sont faibles.

Nous pourrions alors négliger le deuxième terme de l'expression R_1 et la vitesse devient :

$$\frac{d\rho}{dt} \approx \frac{3 m_o K C_e}{V \rho_S r_a} (1 - \rho^2)$$

La vitesse est alors fonction inverse du rayon des grains.

- corps très poreux ($S_B \rho_S r_a \gg 1$), c'est-à-dire une surface d'ouverture des pores importante.

Le deuxième terme peut alors devenir prépondérant : la vitesse devient dans ce cas :

$$\frac{d\rho}{dt} \approx S_B \frac{m_o}{V} \sqrt{\frac{K \varepsilon D C_e}{r_a} \left(\rho_c - \rho - \frac{1}{3} (\rho_c^3 - \rho^3) \right)}$$

Si de plus on admet qu'au centre des pores la concentration va tendre très vite vers la concentration d'équilibre : ($\rho_c = 1$), on peut alors écrire dans ce cas :

$$\frac{d\rho}{dt} = S_B \frac{m_o}{V} \sqrt{\frac{K \varepsilon D C_e}{r_a} \left(\frac{2}{3} - \rho + \frac{\rho^3}{3} \right)}$$

Tableau 6.2 Expression de la vitesse dans le cas d'une diffusion très rapide dans les pores

| Régime limitant Etape n° | Expression de la vitesse $d\rho/dt$ | Valeur de α |
|-----------------------------|---|--|
| (1) | $\frac{\alpha(1-\rho)}{\rho + K''}$ | $S_B K' \frac{m_o}{V} \frac{1}{C_e}$ |
| (1) si $p \ll K''$ | $\alpha(1 - \rho)$ | $S_B K \frac{m_o}{V}$ |
| (1) si $p \gg K''$ | $\alpha \frac{(1 - \rho)}{\rho}$ | $S K' \frac{m_o}{V} \cdot \frac{1}{C_e}$ |
| (2) | $\frac{\alpha(1 - \rho^2)}{(\rho + K'')^2}$ | $S_B K' \frac{m_o}{V} \cdot \frac{1}{C_e}$ |
| (2) si $p \ll K''$ ou (4) | $\alpha(1 - \rho^2)$ | $S_B K' \frac{m_o}{V} \frac{1}{C_e}$ |
| (2) si $p \gg K''$ ou (3) | $\alpha \frac{(1 - \rho^2)}{\rho^2}$ | $S_B K' \frac{m_o}{V} \frac{1}{C_e}$ |
| (2a) ou (2b) (4a) ou (4b) | $\frac{\alpha (1 - \rho^2)}{\rho + K''}$ | $S_B K' \frac{m_o}{V}$ |

6.2.3.2.2 - *Autres régimes limitants*

L'expression de la vitesse en prenant pour régime limitant à l'interface solide/liquide les étapes d'adsorption du solvant, de solvata-tion ou désorption de l'une des espèces A ou B, ou enfin l'étape de changement de phase est présentée sur le tableau 6.3 sous la forme :

$$\frac{d\rho}{dt} = \alpha f(\rho) + \beta g(\rho)$$

où α est un coefficient fonction de T et des paramètres géométriques inter-venant dans la vitesse externe v_{ex} , et β le coefficient relatif à v_{in} .

6.3 - APPLICATION DU MODELE A LA DISSOLUTION DU PHOSPHATE BICALCIQUE DANS L'EAU

6.3.1. - recherche de la loi cinétique et discussion

La comparaison des courbes reliant vitesse de dissolution ($d\rho/dt$) et degré d'avancement (ρ) obtenues expérimentalement avec les lois cinétiques (résumé dans le tableau 6.3) montre que seule la loi représentée par l'équation :

$$\frac{d\rho}{dt} = \alpha \frac{1 - \rho^2}{\rho^2}$$

est en accord avec les résultats expérimentaux (Fig. 33).

L'intégration de cette équation donne la loi cinétique de dissolution suivante ; représentative d'une dissolution limitée par l'étape (3) ou l'étape (2) si la concentration est forte :

$$\ln \sqrt{\frac{1 + \rho}{1 - \rho}} - \rho = \alpha t$$

Le coefficient α a une expression différente selon la vitesse de diffu-sion des espèces dissoutes dans les pores. Deux cas sont possibles :

Tableau 6.3

Expression de la vitesse de dissolution dans le cas où la diffusion dans les pores n'est pas rapide

| Régimes limitants Etape n° | Vitesse globale $d\rho/dt = f(\rho, \alpha, \beta)$ | α | β |
|---|---|---|--|
| (1) | $\alpha \frac{(1-\rho)}{\rho} + \beta \sqrt{\rho - \ln \rho - 1}$ | $\frac{K m_o (\epsilon S_B \rho S_a^r + 3)}{\rho_S V C_e r_a (1 + \epsilon)}$ | $\sqrt{\frac{2KD\epsilon}{C_e r_a}} \cdot \frac{m_o (S_B \rho_S^r a - 3)}{2 \rho_S V r_a (1 + \epsilon)}$ |
| (1) | $\alpha(1-\rho) + \beta \left((1-\rho) \operatorname{ch} \sqrt{\frac{2Kr_a}{D \cdot \epsilon} + \rho_c - 1} \right)$ | $\frac{K m_o (\epsilon S_B \rho_S^r a + 3)}{\rho_S V r_a (1 + \epsilon)}$ | $\frac{\sqrt{2KD\epsilon/r_a}}{\operatorname{sh} \sqrt{\frac{2KD\epsilon}{D\epsilon}}} \cdot \frac{m_o (S_B \rho_S^r a - 3)}{2 \rho_S V r_a (1 + \epsilon)}$ |
| resp (2a) ou (2b) ou (4a) ou (4b) | $\alpha(1-\rho^2) + \beta \sqrt{\rho_c - \rho - \frac{1}{3}(\rho_c^3 - \rho^3)}$ | $\frac{K m_o C_e (\epsilon S_B \rho_S^r a + 3)}{\rho_S V r_a (1 + \epsilon)}$ | $\sqrt{\frac{KD\epsilon C_e}{r_a}} \cdot \frac{m_o (S_B \rho_S^r a - 3)}{\rho_S V r_a (1 + \epsilon)}$ |
| (2) | $\alpha \left(\frac{1-\rho^2}{\rho^2} \right) + \beta(1-\rho)$ | $\frac{K m_o (\epsilon S_B \rho_S^r a + 3)}{\rho_S V C_e r_a (1 + \epsilon)}$ | $\sqrt{\frac{KD\epsilon}{C_e r_a}} \cdot \frac{m_o (S_B \rho_S^r a - 3)}{\rho_S V r_a (1 + \epsilon)}$ |
| (3) | | | |
| 2a ou 2b ou 4a ou 4b | $\alpha \left(\frac{1-\rho^2}{\rho} \right) + \beta \sqrt{\rho^2 - \ln \rho^2 - 1}$ | $\frac{K m_o (\epsilon S_B \rho_S^r a + 3)}{\rho_S V r_a (1 + \epsilon)}$ | $\sqrt{\frac{2KD\epsilon}{r_a}} \cdot \frac{m_o (S_B \rho_S^r a - 3)}{2 \rho_S V r_a (1 + \epsilon)}$ |

(*) K est une fonction des constantes de vitesse et d'équilibre des étapes envisagées.

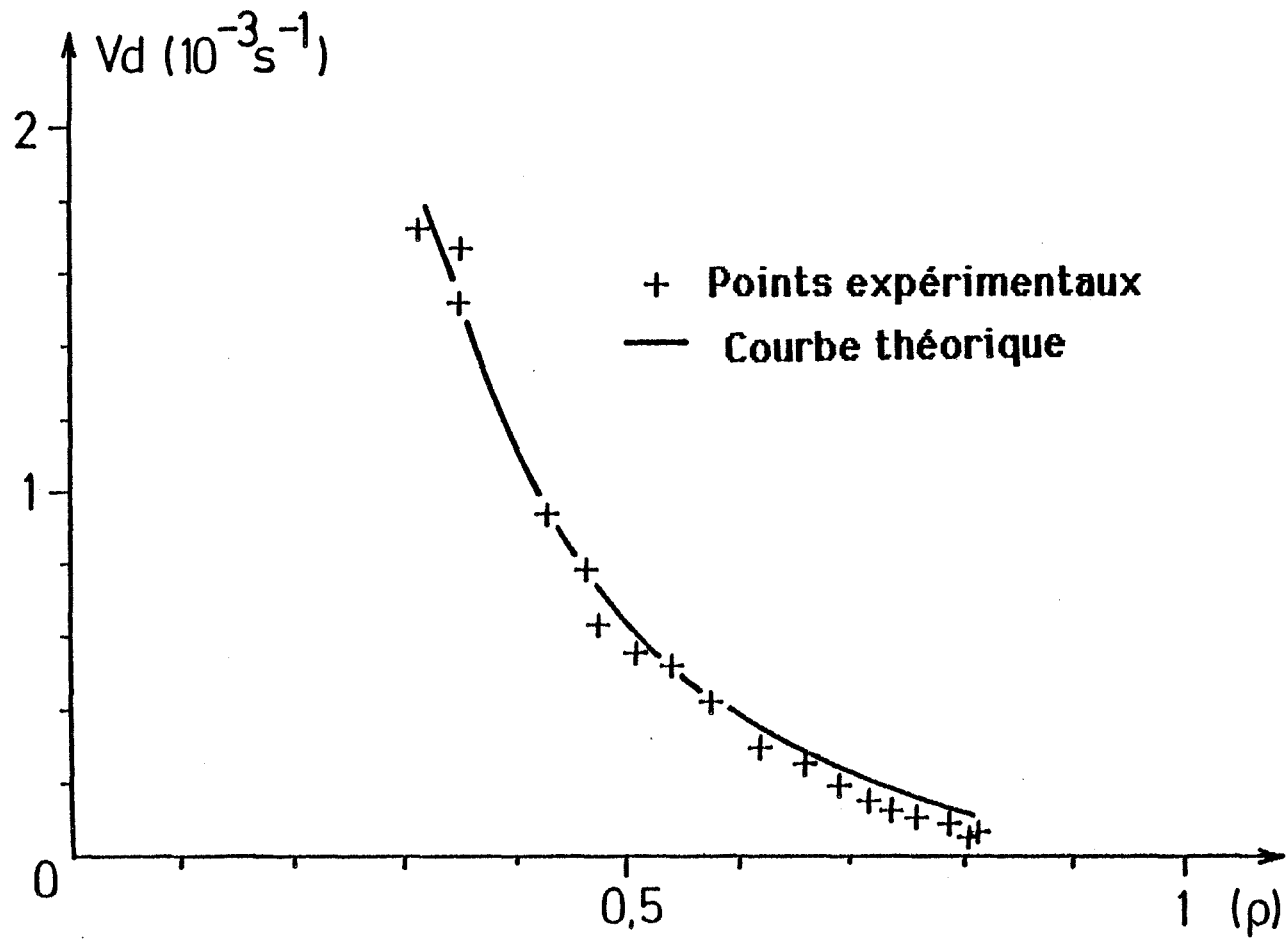


Figure 33 - Vitesse de dissolution V_d en fonction du degré d'avancement ρ

- a) La diffusion dans les pores est très lente : il y a alors une saturation locale dans tout le volume poreux. Par conséquent, seule la surface externe en contact direct avec la solution parfaitement agitée est susceptible de contribuer à la dissolution. Le coefficient α est alors donné par :

$$\alpha_1 = \frac{K m_o (\epsilon \rho_S S_B r_a + 3)}{\rho_S V C_e r_a (1 + \epsilon)}$$

- b) La diffusion dans les pores est très rapide, les espèces dissoutes migrent rapidement du volume poreux vers le milieu infini. La surface interne des pores se comporte alors de la même manière que la surface externe des amas. Dans un tel cas, le coefficient α est proportionnel à la surface totale accessible au solvant, qu'on peut assimiler à la surface B.E.T.

$$\alpha_2 = \frac{K m_o}{V C_e} S_B$$

6.3.2 - Discussion

Cherchons à présent lequel des deux cas de figure ci-dessus décrit le mieux la variation expérimentale de α avec r_a et P_{H_2O} . Nous avons observé que le rayon des pores r reste constant (0,4 μm environ) quels que soient P_{H_2O} ou r_a . S_B est une fonction des paramètres indépendants P_{H_2O} et r_a (tableau 5.3), et K est une constante cinétique dépendant de l'état de surface des agglomérats, lui-même fonction de P_{H_2O} (et éventuellement de r_a).

Premier cas

Pour la monétite mécanique considérée, les observations microscopiques ont montré que les pores ont des ouvertures inférieures au micromètre pour des amas de diamètre 40 μm , d'où : $\epsilon = r/r_a \approx 2 \cdot 10^{-2}$. Avec $S_B \sim 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\rho_S = 2,9 \text{ cm}^{-3} \text{ g}^{+1}$. Le coefficient $S_B \rho_S r_a$ vaut 232, et $\epsilon S_B \rho_S r_a$ vaut 4 environ.

Dans le 1er cas, le coefficient α vaut :

$$\alpha_1 = \frac{m_o K(P_{H_2O}) [3 + r \rho_S S_B (P_{H_2O}, r_a)]}{\rho_S V C_e r_a}$$

Or, dans la mesure où on admet que K reste indépendant de r_a mais fonction de P_{H_2O} , α_1 devrait décroître quand r_a augmente. La figure 34 montre que ce n'est pas le cas, en réalité α reste constant -ou légèrement croissant- aux incertitudes près quand r_a croît.

Deuxième cas

Nous avons l'expression $\alpha_2 = m_o / VC_e \cdot K(P_{H_2O}) \cdot S_B(P_{H_2O}, r_a)$; à P_{H_2O} constant α_2 est proportionnel à $S_B(r_a)$: S_B varie peu avec r_a et de même nous avons vu que α reste indépendant de r_a (aux incertitudes près).

Connaissant les variations de S_B avec P_{H_2O} (tableau 5.3), et de α avec P_{H_2O} (Fig. 35) nous pouvons déduire de ce modèle les variations de K avec P_{H_2O} (Fig. 36).

La constante K, qui intervient dans l'expression de la loi vitesse-degré d'avancement est une constante de vitesse interfaciale spécifique. Elle est fonction de la nature du solide à dissoudre, de son état de surface et des conditions opératoires. Comme on a toujours adopté le même protocole opératoire pour la dissolution du phosphate bicalcique dans l'eau, la variation de K avec les conditions d'obtention du produit peut être reliée à l'état de surface de ce dernier. La courbe $K(P_{H_2O})$ (figure 36) présente un maximum dans la gamme de pression allant de 8 à 12 KPa. Dans ce domaine de pression, la vitesse du processus de synthèse de la monétite est plus rapide et pourrait engendrer des défauts supplémentaires superficiels et/ou en volume. Ces défauts peuvent être à l'origine de la grande valeur de K observée et des différences de réactivités constatées en fonction de P_{H_2O} .

En définitive, la loi donnant la vitesse de dissolution de la monétite "mécanique" peut être représentée par l'équation :

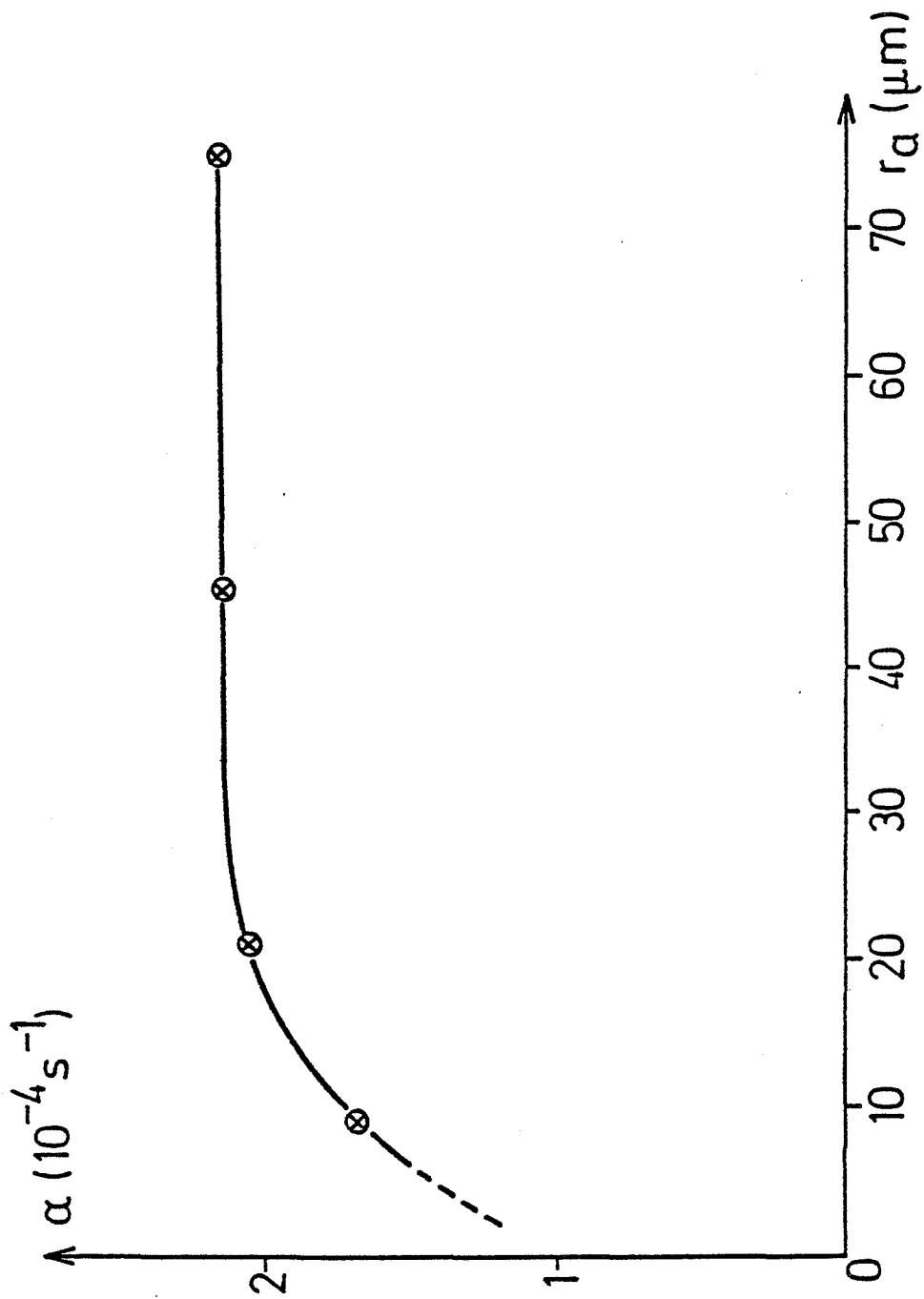


Figure 34 - Variation du coefficient α avec le rayon moyen r_a de l'amas.

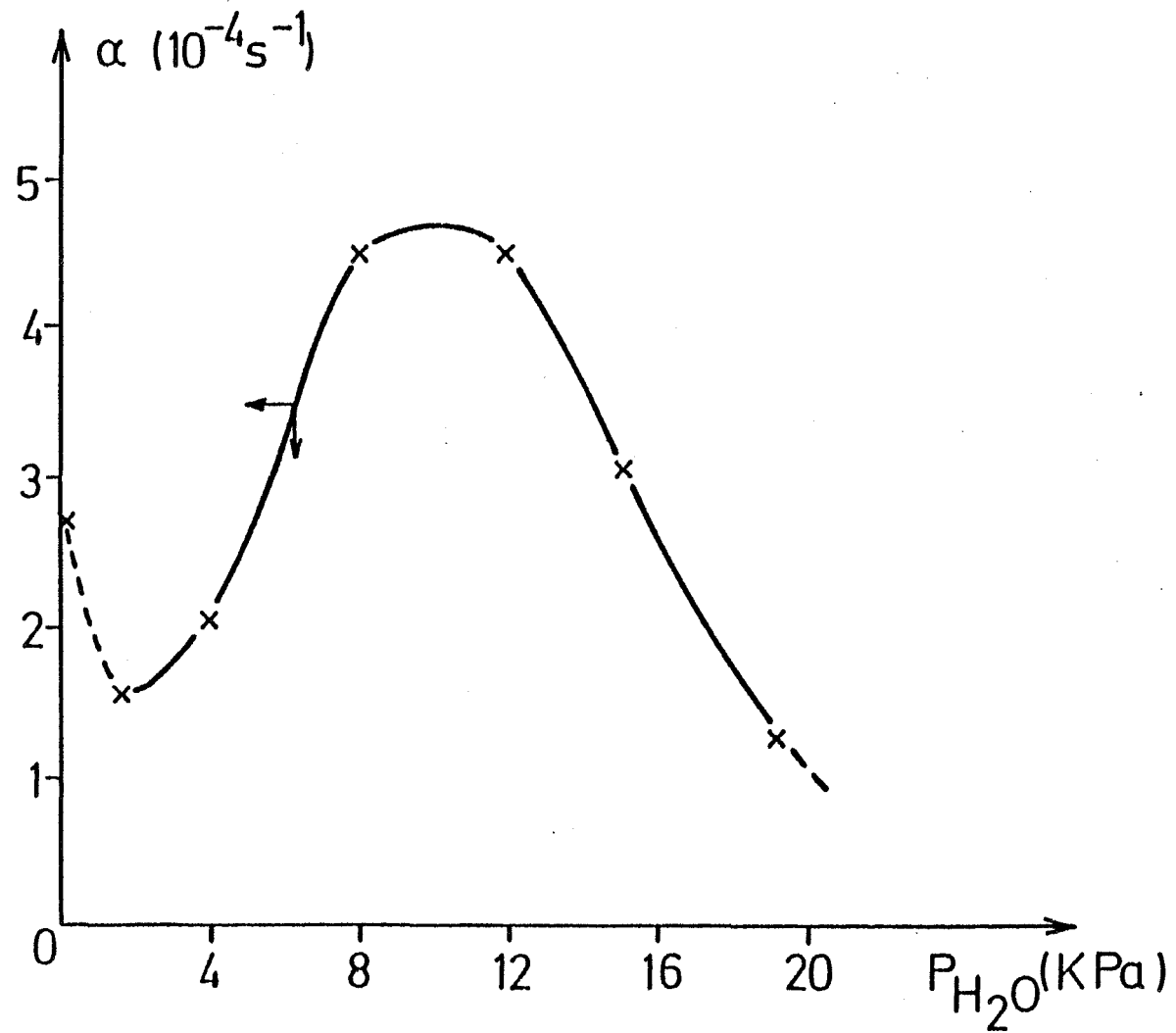


Figure 35 - Variation du coefficient α avec la pression de vapeur d'eau de synthèse.

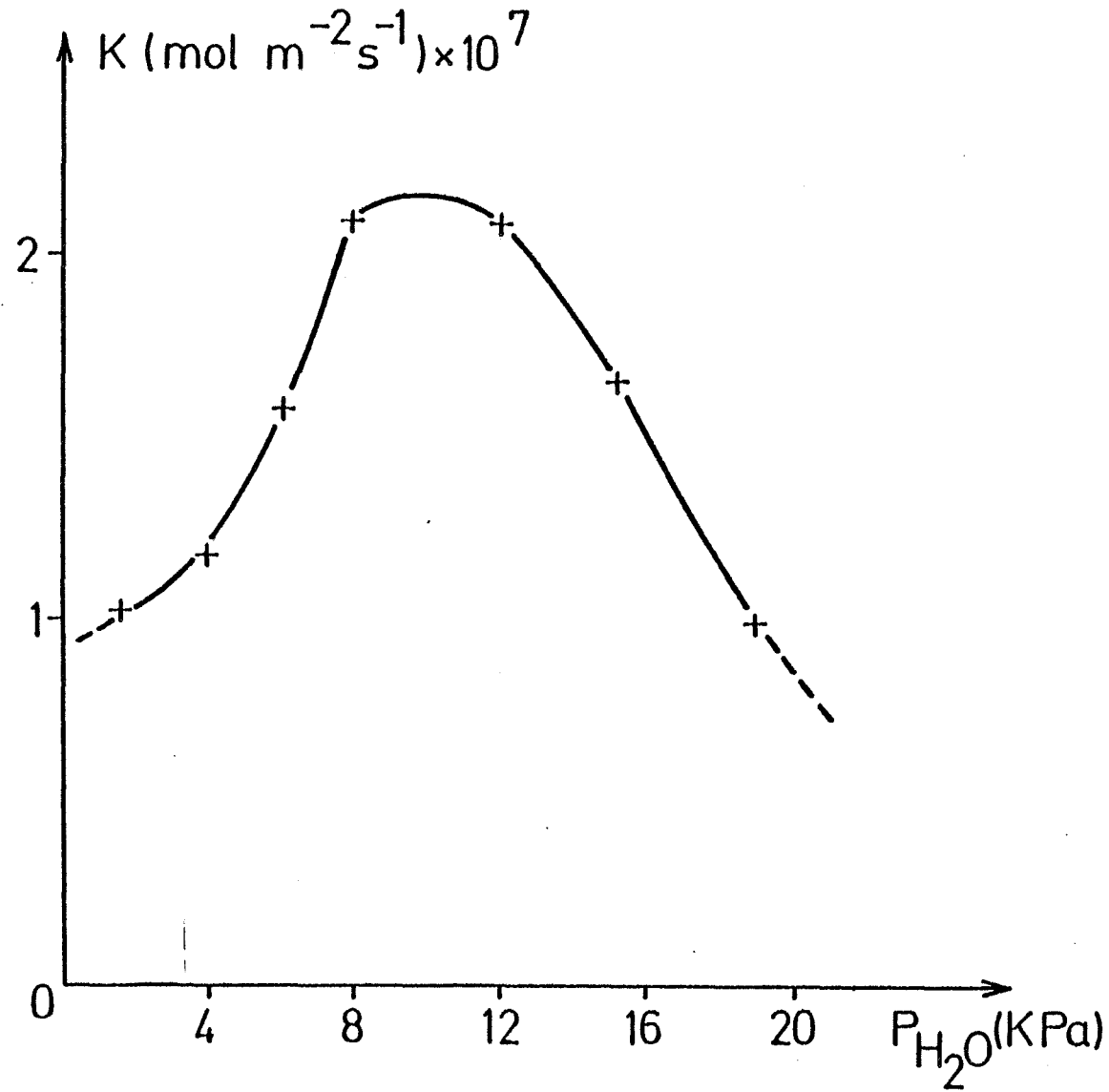


Figure 36 - Influence de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ sur la vitesse interfaciale spécifique (modèle 2).

$$\frac{d\rho}{dt} = K \frac{m_o}{V C_e} S_B \frac{1-\rho^2}{\rho^2}$$

Cette loi correspond à un régime pur de solvatation des ions Ca^{2+} et HPO_4^{2-} aux fortes concentrations ou bien à un processus limité par l'étape de changement de phase (annihilation des lacunes) valable dans toute la gamme de concentration, dans le cas où la diffusion dans les pores est rapide.

Remarque

Dans ce qui précède, nous avons considéré que la diffusion des espèces dissoutes au sein de la solution est très rapide. Pour tester la possibilité d'un processus de dissolution contrôlé par la diffusion, nous avons adopté le modèle de Nernst. Selon ce modèle la vitesse de dissolution est donnée par :

$$\frac{dC}{dt} = \frac{S_T D}{V \delta} (C_e - C)$$

où
$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{S_T D}{V \delta} (1 - \rho)$$

avec δ : épaisseur de la couche de diffusion.

La vérification expérimentale de cette loi, montre que la dissolution du phosphate bicalcique dans l'eau est incompatible avec un processus limité par la diffusion.

Par ailleurs, en prenant pour D et δ les valeurs couramment citées dans la littérature : $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ et $\delta = 10^{-5} \text{ m}$, le coefficient de transfert de masse est de $0.1 \text{ kg/m}^2\text{s}$.

En outre, pour un degré d'avancement de 0.5 la vitesse de dissolution calculée à partir des valeurs ci-dessus est de $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ si la diffusion est limitante. La vitesse observée (fig. 33) est de $4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Ceci tend à montrer qu'un régime pur de diffusion est probable surtout au début de la dissolution.

CONCLUSION

Lors de cette étude, nous avons essayé de modéliser la cinétique de dissolution d'un amas granulaire poreux à partir d'un mécanisme de dissolution en géométrie plane. L'expression de la loi : vitesse - degré d'avancement de la réaction, établie pour différents cas purs, montre que la vitesse de dissolution d'un amas dépend de ses caractéristiques morphologiques : la porosité, la surface spécifique (S_p) et la taille de l'amas (r_a).

La confrontation des lois obtenues à partir du modèle avec nos résultats expérimentaux montre que la vitesse de dissolution de la monétite dans l'eau est une fonction homographique en ρ^2 . Cette loi correspond à un processus de dissolution contrôlé par l'étape de changement de phase ou par l'étape de solvatisation des ions Ca^{2+} et HPO_4^{2-} aux fortes concentrations.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail démontre que le cobroyage des phosphates mono et tricalciques permet de préparer le phosphate bicalcique.

La conduite de l'opération de broyage sous atmosphère et à température contrôlée ainsi que la mise au point d'une méthode d'analyse quantitative par diffraction des rayons X ont permis de suivre systématiquement le processus de synthèse.

De l'étude expérimentale, nous retenons les résultats suivants :

- la présence d'atmosphère de vapeur d'eau favorise la réaction de formation du phosphate bicalcique ;
- il y a "blocage" de la réaction sous vide ;
- après activation, la réaction peut progresser encore au cours du temps grâce à l'humidité de l'air ambiant ;
- l'ajout de brushite permet d'amorcer le processus de synthèse, même dans des conditions assez défavorables. Ceci met en évidence l'existence d'une étape autocatalytique de formation de brushite dans le processus réactionnel ;
- l'augmentation de la température défavorise l'évolution des réactions de synthèse.

Ces résultats expérimentaux ont pu être reliés à des schémas réactionnels permettant de représenter au mieux le déroulement du processus de synthèse. Aux basses et moyennes pressions de vapeur d'eau, les mécanismes de synthèse à l'état solide rendent compte des effets observés ; aux pressions élevées, le mécanisme mettant en jeu une phase liquide intermédiaire est plus probable.

Enfin cette étude montre qu'une véritable réaction chimique solide-solide a lieu (au moins sous des pressions modérées) entre les réactifs au cours de l'activation mécanique, contrairement aux hypothèses avancées par les auteurs du procédé hongrois (1) attribuant l'évolution du système réactionnel au caractère catalytique du phosphate monocalcique.

L'aptitude à la dissolution dans l'eau du phosphate bicalcique est prise comme critère de sa réactivité. Elle dépend de la variété des cristallites (anhydres ou hydrates), du procédé de fabrication (voie sèche ou aqueuse), des conditions d'obtention (dans le cas de la synthèse mécano-chimique), et de la granulométrie.

L'analyse morphologique des diverses poudres obtenues sous différentes conditions de synthèse, montre des modifications microstructurales des amas formant ces poudres. Les amas issus d'une synthèse mécano-chimique sont formés de grains polyédriques dont les microstructures sont fonction essentiellement de la pression de vapeur d'eau de synthèse.

La cinétique de dissolution d'un solide granulaire poreux dans l'eau dépend de plusieurs paramètres tels que les caractéristiques morphologiques du solide. Le comportement des interfaces réactionnelles en contact directement avec le volume "infini" de la solution est différent de celui des interfaces réactionnelles internes. Ces considérations nous ont permis de modéliser la cinétique de dissolution d'un amas granulaire poreux à partir d'un mécanisme de dissolution en géométrie plane. Les lois reliant la vitesse de dissolution et le degré d'avancement de la réaction, établies pour chaque cas pur, montre que la vitesse de dissolution d'un amas est fonction des facteurs morphologiques "la porosité ε ", surface spécifique (S_B) et la taille de l'amas (r_a).

La comparaison des lois dérivant du modèle avec les résultats expérimentaux montre que la dissolution de la monétite dans l'eau est contrôlée par une réaction d'interface : l'étape de changement de phase ou l'étape de solvatation des ions Ca^{2+} ou HPO_4^{2-} aux fortes concentrations.

L'influence de la pression de vapeur d'eau de synthèse sur la cinétique, pourrait être attribuée aux différences d'états de surface enregistrés lors de l'élaboration du produit.

Cette étude a permis d'indiquer quelles sont les meilleures conditions de synthèse (T , P_{H_2O}) à partir de produits purs, et les caractéristiques physicochimiques que l'on peut attendre du phosphate bicalcique obtenu. Le passage aux conditions réelles de synthèse industrielle avec le phosphate naturel et le superphosphate triple nécessiterait maintenant de cerner le rôle des impuretés dans les produits de départ, et en particulier des éléments dominants dans le réseau apatitique : ions fluor, carbonates ou hydroxyles.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - "Activated phosphate rock fertilizer" Phosphorus and Potassium 102, July/
Auguste 1979.
- 2 - E. Rinman,
Försock till Jarnets Historia med Tillämp ning för slögder och Handtwerk
Stockholm 1782 d'après 7.
- 3 - B. Sander,
Jahrbuch der geöl. Bundesanstalt 73 (1923), 209 d'après 7.
- 4 - C. Sciora, J.C. Mutin,
Partie I, J. Thermal. Anal., 19 (1980), 365.
- 5 - B.L. Davis, L.H. Adams,
J. Geophys. Res. 70 (1965), 433.
- 6 - H.F.W. Taylor,
"Int symp. on autoclaved clacium silicate buildings" vol. B, London (1965)
d'après 7.
- 7 - G. Heinike,
Tribochemistry, ed., Academic Verlag Berlin 1984, 19.
- 8 - D. Turpin,
Thèse de Docteur-Ingénieur, Saint-Etienne 1985.
- 9 - F.P. Bowden, D. Tabor,
Reibung und schmierung fester Korper, Berlin 1959 d'après 7.
- 10 - G. Heinike, K. Sigrist,
Z. Chem. 11 (1971), 226.
- 11 - KLARA. TKACOVA,
"Mining Inst. of the Slovak academy of sciences, 04353 Kosice, 45 (1975).
- 12 - K. Peters,
1. Europäisches symposium Zerkleinern" Frankfurt Wheinhein/Bergstr. 1962,
p. 78 d'après 7.
- 13 - V.V. Boldyrev, E.G. Avvakumov, H. Harenz, G. Heinicke, L.I. Strugova,
Z. Anorg. all. chem., 393 (1972), 152 d'après 7.

- 14 - P.A. Thiessen, G. Heinicke, E. Schober,
Z. Anorg. all. chem. 377 (1970), 20 d'après 7.
- 15 - H.P. Hennig,
D'après 7 p. 279.
- 16 - G. Heinicke,
Schmiertechnik. 13 (1966), 88.d'après 7.
- 17 - P.A. Thiessen, K. Meyer, G. Heinicke,
Grundlagen der Tribochemie, Abh. dtsch. Acad. Wiss., Kl. Chem. Geol. U.
Biol. Nr. 1 (1966) d'après 7.
- 18 - J. Pichogov, I.N. Semenenko, L.A. Babkina,
Neorganicesk. Mat. 13 (1977), 81 d'après 7.
- 19 - E.G. Avvakumov, I.D. Kosobudskij,
Izv. Sib. Otd. An. SSSR, Ser. Chim. Nank 5, 46 (1973), 135.
- 20 - S.N. Zurkov,
Vestnik, 11 (1957) 78.
- 21 - R. Suhrmann, G. Wedler, H. Gentsch,
Z. Phys. Chem. 17 (1958), 350 d'après 7.
- 22 - W. Küntschler, H. Biegler, H. Kelger,
Technische Baustahle, Hall. (1958), p. 73 d'après 7.
- 23 - P. Pascal,
Nouveau traité de chimie minérale T4, Masson et Cie, Paris (1957) p. 458.
- 24 - R. Wallaëys,
Thèse, Paris, 1952.
- 25 - G. Chaudron, R. Wallaëys,
Bull. Soc. Chim., 3 (1943) 132.
- 26 - G. Chaudron, R. Wallaëys,
C.R. Acad. Sci. 181 (1925) 181 et 230 (1950) 1867.
- 27 - R. Gervy,
Les phosphates et l'agriculture, Dunod 1970, p.92.
- 28 - Beevers, Raistrick
Nakiri. 173 (1954) d'après 23.
- 29 - Groth,
Chem. cristallographie vol. 2, Leipzig Engelmann, 1950, p. 820.
- 30 - A.S. Dupin,
Thèse d'Etat, Paris 1966.
- 31 - A.L. Boule,
C.R. Acad. Sci. 226 (1948) 1617

- 32 - A.L. Boulle, M. Lang-Dupont,
C.R. Acad. Sci. 241 (1955) 42.
- 33 - De Wolff,
Techn. Phys. Dienst. Delft Hollande d'après JCPDS fiche n°9 - 77.
- 34 - F.H. Chung,
J. Appl. Cryst. 7 (1974) 526.
- 35 - A. Souchon, M. Soustelle, R. Lalauze,
Acta 25ème Réunion Internationale de la Société Chimie Physique, Dijon
8-12 Juillet 1979, p. 455
- 36 - M. Lang-Dupont,
Thèse, Paris 1958.
- 37 - M. Cournil, G. Thomas,
J. Chim. Phys., 75 (11-12) (1978) 1084.
- 38 - D. Ingrain, G. Thomas,
J. Chim. Phys., 80 (2) (1983) 191.
- 39 - G. Thomas, F. Ropital,
Mat. Chem. and Phys., 11 (1984) 577.
- 40 - J.J. Gruffat, M. Soustelle,
Ann. Chim., 9 (1974) 277.
- 41 - B. Topley, M.L. Smith,
J. Chem. Soc. (1935) 321.
- 42 - A.L. Boulle, M. Lang-Dupont,
C.R. Acad. Sci. (1948) 860.
- 43 - P. Dugleux, A.S. Dupin,
Bull, Soc. Chim. 1 (1967) 144.
- 44 - I. Prigogine, R. Defay,
Tension superficielle et adsorption, Desoer, Liège (1951).
- 45 - Normes N°L 24/28 et N°L 213/74, Journal officiel des communautés Européennes 22-8-1977.
- 46 - P. Souchay,
Thermodynamique chimique Masson et Cie, Paris (1968) p. 275-279.
- 47 - J.R. Van Wazer,
Phosphorus and its compounds, vol. I Interscience London (1958) p. 480
et p. 519.
- 48 - P. Pascal,
Nouveau traité de Chimie Minérale, T4, Masson et Cie, Paris (1957) p. 462.
- 49 - D. Szymloewocz - Dabrowska,
Polish. J. Chem. 56, 1591 (1982).

- 50 - I.J. Druzhynin, M. Murto,
An Kirgiz SSSR, 3 43 (1972).
- 51 - M. Soustelle, B. Guilhot, M. Cournil,
10th ISRS Extended Abstracts, Imprimerie Universitaire, Dijon 1984, p. 225.
- 52 - E.W. Thiele,
Ind. Engng, Chim., 31, 916 (1939) d'après 54.
- 53 - A. Wheeler,
Adv. Catalysis., 3, 249 (1951) d'après 54.
- 54 - J.M. Thomas, W.J. Thomas,
Introduction to the principles of heterogeneous catalysis. Acad. Press
London 1967, p. 216.

LISTE DE NOS PRINCIPAUX TRAVAUX SUR LE SUJET

PUBLICATIONS

- "Role of temperature in the mechanical activation of dicalcium phosphate synthesis". (en coll. avec G. Thomas).
Materials Chemistry and Physics (sous presse).
- "Effect of water vapor pressure on the monetite synthesis in the solid state" (en coll. avec G. Thomas).
Materials Chemistry and Physics (sous presse).
- "Etude expérimentale thermodynamique et cinétique de la dissolution du phosphate bicalcique" (en coll. avec G. Thomas).
Annales de chimie (à paraître).
- "Modélisation de la dissolution d'un amas granulaire. Lois cinétiques. Cas du système $\text{CaHPO}_4/\text{H}_2\text{O}$ " (en coll. avec G. Thomas).
Annales de chimie (à paraître).
- "The solid state synthesis and reactivity of the dicalcium phosphate" (en coll. avec G. Thomas).
Actes du 3rd European conference on Solid-State Chemistry. Regensburg (R.F.A.), 29-31 May 1986.

COMMUNICATIONS

- "Activation mécano-chimique de la synthèse du phosphate bicalcique" (en coll. avec G. Thomas).
16ème Journée d'Etude sur la cinétique hétérogène, Limoges, 25-26 Avril 1985.
- "The solid-state synthesis and reactivity of the dicalcium phosphate" (en coll. avec G. Thomas).
The 3rd European Conference on solid-state chemistry, Regensburg (R.F.A.), 29-31 May 1986.

AUTORISATION de SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 15 titre III de l'arrêté du 5 juillet 1984 relatif aux études doctorales

VU les rapports de présentation de Messieurs

- . M. BILLY, Professeur
- . M. RENAUD, Professeur

Monsieur DEHBI Hafid

est autorisé à présenter une thèse en soutenance en vue de l'obtention du diplôme de DOCTEUR de L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE et de L'ECOLE DES MINES DE SAINT ETIENNE, spécialité "Génie des procédés".

Fait à Grenoble, le 18 juin 1986

Le Directeur de l'E.N.S.M.S.E

Le Président de l'I.N.P.-G

D. BLOCH

Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

P.O. le Vice-Président,



MOTS-CLES :

- Broyage
- Orthophosphates de calcium
- Diffraction des rayons X
- Cinétique
- Réactions solide-solide
- Vapeur d'eau
- Catalyseur
- Dissolution
- Eau
- Amas
- Modélisation

RESUME :

Par cobroyage des orthophosphates solides mono et tricalciques, il est possible de préparer l'orthophosphate bicalcique. L'influence des paramètres : temps de broyage, température, pression de vapeur d'eau sur la cinétique de la réaction de synthèse, suivie par diffraction des rayons X, montre que la vapeur d'eau joue un rôle primordial. Elle agit comme catalyseur de la réaction ou comme réactant pour former de la brushite, composé intermédiaire, se déshydratant ensuite en monétilite.

La vitesse de dissolution V_d de la monétilite de synthèse dans l'eau dépend des conditions de préparation. La modélisation de la dissolution des amas constituant la monétilite montre que V_d est limitée par une étape d'interface : changement de phase ou solvatation.