



HAL
open science

Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral / solution

Benoît Rusch

► **To cite this version:**

Benoît Rusch. Etude spectroscopique en conditions hydrodynamiques contrôlées du transfert des espèces organiques à l'interface minéral / solution. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2010. Français. NNT : 2010NAN10028 . tel-01748209

HAL Id: tel-01748209

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748209v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE HENRI POINCARE – NANCY 1

UFR Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés (STMP)

ECOLE DOCTORALE SESAMES

D.F.D. : Chimie et Physico-chimie Moléculaires

Doctorat de
Chimie et Physico-chimie Moléculaires

Présenté par
Benoît RUSCH

ETUDE SPECTROSCOPIQUE EN CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES
CONTROLEES DU TRANSFERT DES ESPECES ORGANIQUES A L'INTERFACE
MINERAL / SOLUTION

*Thèse dirigée par M. Bernard HUMBERT
et co-encadrée par M. Khalil HANNA*

Soutenue publiquement le 12 mars 2010

Jury :

Rapporteurs

M. Alain MOISSETTE, Professeur des Universités en physique chimie, LASIR, Université de Lille 1.

M. Jean-Raynald DE DREUZY, Chargé de recherche HDR en hydrogéologie, Géosciences Rennes, CNRS.

Examineurs

Mme Sylvie DOUSSET, Professeur des Universités en sciences du sol, LIMOS, Université Henri Poincaré - Nancy 1

M. Bernard HUMBERT, Professeur des Universités en physique chimie, IMN, Université de Nantes

M. Khalil HANNA, Maître de conférences en physique chimie, LCPME, Université Henri Poincaré - Nancy 1

**Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement
(LCPME)**

UMR 7564 CNRS-UHP
405 rue de Vandœuvre
54600 Villers-lès-Nancy



Remerciements

Une thèse représente un gros investissement humain et financier, je ne suis pas convaincu d'avoir été à la hauteur de l'enjeu mais j'ai fait ce que j'ai pu. Je prends ici un peu d'espace pour dire merci aux personnes qui ont été à mes côtés pendant cette étape de ma vie qui a été très formatrice aussi sur le plan personnel.

J'ai retenu un ordre plutôt chronologique, il fallait bien en trouver un.

Christian Ruby et Jean-Marie Génin m'ont ouvert la porte du LCPME en m'accueillant en stage de 5^e année ESSTIN au mois de février 2006.

Khalil Hanna et Bernard Humbert ont défini le sujet de thèse, à l'interface entre leurs domaines de compétence, puis m'ont encadré durant un peu plus de trois ans. En me confrontant à une manière de travailler différente de la mienne, Khalil m'a guidé au quotidien, proposé une multitude de manips que je n'ai pas toutes faites, loin de là. Il m'a accompagné lors du congrès de l'ACS à Philadelphie en août 2008, un séjour qui m'a rapproché de lui. Bernard, en même temps animateur de l'équipe CSI, est resté plus discret mais bienveillant et prêt à m'offrir de la disponibilité que j'ai sollicitée peu souvent, hormis sur la fin pour la relecture du manuscrit qui s'imposait. J'ai vraiment apprécié de leur part à tous les deux le respect de mon choix original d'accepter un mandat à la JOC dès que ma thèse serait terminée. Nous garderons le contact.

Jean-Claude Block, directeur du LCPME, m'a marqué par sa bonne humeur et sa grande attention aux autres, aux jeunes notamment, malgré les responsabilités qui reposent sur lui.

François Humbert m'a permis d'effectuer des enseignements à l'ESSTIN, qui ont été d'excellents moments pour moi et confortent mon idée d'avenir professionnel.

Jérôme Grausem, Manuel Dossot, Cédric Carteret et Fabienne Quilès m'ont initié à l'usage des spectromètres Raman et infrarouge.

Je pense ensuite à ceux qui m'ont précédé et ont soutenu leur thèse durant ces dernières années (je m'en sentais encore loin en les voyant au bas de l'amphi !) : Sébastien, Emilie, Anne, Stéphanie, Lydie, Lucie... ; à ceux qui se sont succédé dans le « bureau des doctorants » du 2^e étage : Anne, Roland, Tiangoua, Edwine, René, Mercedes, Xiaofei, Marina et Nadia, Elmyre, Brian, Menana. Et Sébastien, ATER devenu maître de conférence, qui est venu me voir souvent pendant la rédaction et les préparatifs de la soutenance. Sophie, du Laboratoire Sols et Environnement, poursuit le travail avec l'Åktaprimé. Je garde une mention particulière pour Muhammad, avec qui j'ai beaucoup travaillé et discuté pendant la dernière année au point de nouer une relation d'amitié forte. Jean-Paul et Gérard à l'atelier m'ont rendu des services indispensables pour le travail expérimental (dispositif d'agitation rotatif, cellule inox...). J'ai pris un grand plaisir à donner un coup de main à plusieurs stagiaires parfois très motivés, même si c'était essentiellement sur des aspects techniques ou méthodologiques. Et je garde en tête de nombreux autres visages croisés au laboratoire.

D'une manière générale, je ne serai pas le premier à dire qu'il règne une très bonne ambiance au LCPME, le personnel technique et administratif y contribue largement.

Je dois mentionner aussi quelques personnes (Yves, Céline, Jean-Pierre) au Laboratoire Environnement et Minéralurgie, où j'ai travaillé occasionnellement.

Et ceux que j'ai côtoyés en dehors du travail pendant ces années à Vandœuvre et Nancy. Connaissances du quartier, autour de la rue de la Persévérance puis à Vand'est, autour de la rue d'Amsterdam ; à la paroisse ND des Nations et par la JOC. Un merci particulier à Henri Michel pour son soutien et ses conseils, y compris sur mon début de manuscrit.

Ma famille, c'est-à-dire mes parents et mon frère, n'a pas besoin de lire ici mes remerciements, ils savent combien je leur suis reconnaissant. Mes grands-parents aussi ;

Grand-Père et Mamie n'ont pas eu la patience de me voir finir ce travail, du moins en chair et en os. C'est aussi pour eux que je suis allé jusqu'au bout.

Je pense avoir fait le tour de ceux qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail, de deux façons : en m'apportant sciemment une aide à la réalisation de ma thèse, ne serait-ce que des encouragements, ou à travers moi en faisant évoluer ma façon de voir les choses. Avec ce diplôme qui ouvre les portes du monde de la recherche, quoique je sois encore inexpérimenté, avec la confirmation dans ma vie personnelle, l'année 2010 restera marquante pour moi. Je ne pense pas souhaitable ni pour moi ni pour la recherche de poursuivre dans cette voie. En trois ans, j'ai bien apprivoisé les locaux et les personnes autour de moi mais pas vraiment mon rôle de chercheur. Autant j'ai du mal d'imaginer quelle contribution ce travail apportera à la recherche, autant je peux affirmer que ces trois ans et six mois n'auront pas été du temps perdu pour moi.

J'ai choisi de dédier ce travail à Tiangoua Koné, père d'une petite fille depuis peu et bientôt docteur. Pourtant, j'ai toujours eu l'impression qu'il me précédait sur le chemin, étant donné sa grande exigence sur la qualité de son travail. J'ai apprécié sa sympathie, sa facilité d'entrer en contact et de travailler avec des gens de tempéraments très variés, de prendre du recul sur les situations. Egaleme nt sa vision du monde et son projet pour un continent comme l'Afrique. Enfin, sa persévérance dans la recherche d'une thèse qui s'est avérée payante, je m'en réjouis.

ETUDE SPECTROSCOPIQUE EN CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES CONTROLEES DU TRANSFERT DES ESPECES ORGANIQUES A L'INTERFACE MINERAL/SOLUTION

Résumé

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse contribuent à identifier les mécanismes physico-chimiques qui contrôlent le transfert de solutés organiques à l'interface de la phase aqueuse et d'un assemblage minéral de type sable - oxyde de fer comme ceux qui existent dans les sols naturels. Dans le même temps, l'influence des conditions hydrodynamiques sur le transfert a permis de déterminer dans quelle mesure des constantes d'adsorption obtenues en batch sont utilisables pour décrire le transport réactif en milieu poreux.

Nous avons synthétisé dans cette étude des matériaux minéraux qui consistent à associer un sable et un oxyde de fer, la goëthite ou l'hématite, respectivement par précipitation (GCS, *Goethite Coated Sand*) ou par déposition sur le sable (HCS, *Hematite Coated Sand*). D'après l'étude infrarouge de GCS, les hydroxyles de surface du quartz sont impliqués dans le dépôt d'oxyde de fer tandis que les spectres Raman montrent la contrainte mécanique exercée par les oxydes sur le réseau cristallin du quartz. Ces résultats justifient la forte adhésion de l'oxyde sur le support de quartz. Des expériences d'adsorption du salicylate et du gentisate ont été menées en batch pour comprendre et modéliser les aspects cinétique et thermodynamique de chaque réaction. Pour les expériences en colonne, les paramètres hydrodynamiques (porosité, dispersivité, nombre de Péclet) ont été déduits d'un traçage préalable à l'enregistrement des courbes de percée. Les données macroscopiques provenant de batch et d'une colonne ont été confrontées aux informations moléculaires apportées par des spectres Raman et infrarouge enregistrés après sorption, pour préciser la structure la plus probable du complexe de surface dans chaque cas.

Le salicylate sorbé sur GCS forme une structure de type mononucléaire bidentate (chélate), en batch comme en colonne : un oxygène carboxylique et l'oxygène du phénol en ortho sont liés à un atome de fer de la surface de la goëthite. Quel que soit le débit, les courbes de percée du salicylate à travers GCS présentent deux étapes. Ce comportement s'explique par un changement de pH qui modifie la capacité d'adsorption en cours d'expérience, et surtout par un déplacement d'équilibre d'adsorption. Sur GCS, certains sites réactifs de surface sont initialement occupés par des silicates que le salicylate remet en solution pour prendre leur place. Les calculs effectués selon cette hypothèse sont cohérents avec les informations expérimentales. Cette singularité par rapport au gentisate tient aux propriétés de sorption que présente le salicylate vis-à-vis de l'assemblage GCS. Pour les deux molécules, les quantités adsorbées à l'équilibre identiques en batch et en colonne, et la faible évolution des courbes de percée en fonction du débit montrent que l'équilibre thermodynamique local est atteint. Sur le solide HCS, la quantité de gentisate ou salicylate adsorbée en batch est nettement plus grande que celle qui est retenue en colonne. Ce comportement indépendant de la molécule et caractéristique d'un non-équilibre, viendrait avant tout du système HCS (nanohématite sur quartz) en colonne. Les perspectives pour affiner ces explications se situent au niveau des spectroscopies de vibration *in situ*, capables de suivre l'adsorption en temps réel sans perturber le système : spectres Raman *in situ* en rétrodiffusion à différentes positions le long de la colonne, spectres infrarouges en réflexion totale atténuée grâce à une fibre optique à l'intérieur de la colonne.

Mots clés : interface ; sorption ; transfert ; goëthite ; salicylate ; spectroscopies vibrationnelles ; colonne ; hydrodynamique.

SPECTROSCOPIC STUDY UNDER CONTROLLED HYDRODYNAMIC CONDITIONS OF THE TRANSFER OF ORGANIC SPECIES AT THE MINERAL/SOLUTION INTERFACE

Summary

The present work contributes to identify the physico-chemical mechanisms controlling the transfer of organic solutes at the interface between an aqueous solution and a mineral assemblage such as sand-iron oxide similar to naturally occurring iron bearing minerals in soils. In parallel, the influence of hydrodynamic conditions on the transfer let to determine under which conditions adsorption constants obtained from batch are suitable to describe reactive transport in porous media.

We synthesized in this study some mineral materials based on the association of one sand and one iron oxide, either goethite or hematite, respectively by precipitation (GCS, *Goethite Coated Sand*) or by deposition on sand (HCS, *Hematite Coated Sand*). According to the infrared study of GCS, the hydroxyl groups of quartz surface are involved in the iron oxide-coating and Raman spectra show that oxides apply mechanical strain on crystalline lattice of quartz. These findings justify the strong adhesion of the iron oxide on the quartz support. Experiments to study adsorption of salicylate and gentisate were conducted in batch in order to understand and modelize kinetic and thermodynamic aspects of each reaction. For column experiments, the hydrodynamic parameters (porosity, dispersivity, Peclet number) were deduced from a non-reactive tracer experiment before the breakthrough curves of organic compounds were recorded. Macroscopic sorption data from batch and column were confronted to molecular information provided by Raman and infrared spectra recorded after sorption to clarify the most likely structure of surface complex in each case.

Salicylate sorbed onto GCS forms a mononuclear bidentate structure (chelate), both in batch and in column: one carboxylic oxygen and the ortho phenolic oxygen bind one iron atom of the goethite surface. Whatever the flow rate is, the breakthrough curves of salicylate through GCS display two stages. This behaviour can be explained by an effect of pH that changes during the adsorption and mostly by the displacement of an adsorption equilibrium. Indeed some reactive surface sites on GCS are initially occupied by silicates and salicylate puts them back to solution when replacing them. Calculations based on this hypothesis agree with experimental data. This singularity of salicylate compared to gentisate is due to sorption properties of salicylate towards GCS assemblage. For both molecules, adsorbed amounts at equilibrium are equal in batch and in column and breakthrough curves do not depend very much on the flow rate, indicating that local thermodynamic equilibrium is achieved in column. On HCS, the amount of gentisate or salicylate sorbed in batch is much higher than that retained in column. This behaviour independent of the molecule is typical of non-equilibrium and may be a characteristic of HCS system (nanohematite on quartz) in column. In prospect, these explanations could be refined by developing *in situ* vibrational spectroscopies to supervise the adsorption process in real time and without disturbing the system: *in situ* backscattering Raman spectra at different positions alongside the column and/or attenuated total reflexion infrared spectra by using an optical fiber installed in the column.

Key words : interface ; sorption ; transfer ; goethite ; salicylate ; vibrational spectroscopies ; column ; hydrodynamics.

Table des matières

Introduction	15
I. Avant-propos	15
I. A) Sols et milieux poreux	15
I. B) Oxydes métalliques	16
I. C) Surface, interface et réactivité de surface	17
II. Objectifs	18
III. Méthodes et moyens mis en œuvre	18
III. A) Assemblage quartz-oxyde	18
III. B) Adsorption en batch et en colonne	18
III. C) Apport des spectroscopies de vibration	19
III. D) Cadrage de l'étude	19
IV. Déroulement des travaux	20
V. Bilan	21
Chapitre A: Etude bibliographique	23
I. Introduction	25
II. Les minéraux des sols	25
II. A) Quartz et texture des sols	25
II. B) La goëthite et l'hématite	27
B) 1. Place parmi les oxydes de fer	27
B) 2. Occurrence naturelle et usages de la goëthite	31
B) 3. Cristallographie de la goëthite	31
3. a) Description de la structure	31
3. b) Caractéristiques des cristaux et surface	33
B) 4. Origines et formation de la goëthite	34
B) 5. Synthèse de la goëthite au laboratoire	35
5. a) Par oxydation-précipitation	35
5. b) Par hydrolyse d'une solution de Fe(III)	36
5. c) Morphologie des cristaux obtenus	36
B) 6. Facteurs influençant la cristallisation de la goëthite et l'hématite	36
6. a) Le pH	36
6. b) La température	37
6. c) La composition du milieu	37
6. d) Bilan	37
B) 7. Formation de la goëthite en présence d'espèces silicatées	38
B) 8. Etude infrarouge	38
8. a) En volume	38
8. b) En surface	39
II. C) Matériaux mixtes	40
III. Charge de surface et phénomènes d'adsorption	41
III. A) Charge de surface	42
A) 1. Définition de la charge de surface	42
A) 2. Points de charge nulle	43
A) 3. Aspects expérimentaux	44
III. B) Représentation de l'interface minéral-solution aqueuse	45
III. C) Les différents mécanismes de sorption aux interfaces solide/liquide	46
C) 1. Précipitation/dissolution	46
C) 2. Echange d'ions	46

C) 3. Complexation de surface	47
C) 4. Précipitation de surface	48
III. D) Les isothermes d'adsorption	48
D) 1. Classification	48
D) 2. Modèles les plus courants	49
2. a) Isotherme linéaire (ou modèle K_d)	49
2. b) Isotherme de Freundlich	50
2. c) Modèle de Langmuir	50
2. d) Isotherme de Temkin	51
2. e) Modèle de Brunnauer-Emmet-Teller	51
2. f) Autres isothermes	51
D) 3. Validité des isothermes d'adsorption	52
III. E) Etudes d'adsorption sur la goëthite	52
E) 1. Ions métalliques	52
E) 2. Molécules organiques	52
E) 3. Apport de la spectroscopie infrarouge : exemple du salicylate sur la goëthite	53
E) 4. Critique de ces travaux	54
IV. Du batch vers la colonne	54
IV. A) Phénomènes impliqués dans le transport	55
A) 1. Advection	55
A) 2. Dispersion hydrodynamique	55
IV. B) Le modèle eau mobile-eau immobile (Mobile-Immobil Water, MIM)	56
IV. C) Le traçage	57
IV. D) Adsorption en colonne	57
IV. E) Modélisation couplée du transport et de la réactivité chimique	58
V. Bilan	59
Chapitre B: Matériaux et méthodes	61
I. Préparation des matériaux mixtes employés en colonne	63
I. A) Choix du matériau support	63
I. B) Synthèse de la goëthite et intérêt de la méthode proposée	65
B) 1. Considérations préliminaires	65
B) 2. Mise au point du protocole de synthèse	66
B) 3. Caractérisation de la goëthite NaClO_3	68
3. a) Caractérisations de base :	68
3. b) Spectroscopie infrarouge	70
b) i. Observation sous forme de film en mode réflexion totale atténuée	70
b) ii. Problème des carbonates et de la vapeur d'eau	72
3. c) Mesure du point de charge nulle (PZC)	75
c) i. Principe	75
c) ii. Montage et procédure utilisés	76
I. C) Autres oxydes	77
C) 1. Hématite	77
C) 2. Lépidocrocite	77
C) 3. Ferrihydrite	78
I. D) Mise au point d'un protocole de préparation des assemblages sable/oxyde de fer ...	79
D) 1. Quartz Roth-Ferrihydrite	79
D) 2. Quartz-Goëthite	81
2. a) Synthèse d'un assemblage quartz-goëthite selon la méthode par adsorption	81
a) i. Plan d'expérience portant sur la préparation de quartz-goëthite par adsorption	81

a) ii. Mode d'agitation des suspensions	82
a) iii. Préparation de sable de Fontainebleau-gœthite.....	83
a) iv. Conclusion sur la méthode par adsorption	83
2. b) Synthèse d'un assemblage quartz-gœthite selon la méthode par précipitation	84
b) i. Conditions expérimentales et résultats	84
b) ii. Protocole de récupération du produit	85
b) iii. Bilan des essais par précipitation	85
b) iv. Préparation du quartz Roth-gœthite (GCS).....	85
b) v. Caractérisations du quartz Roth-gœthite (GCS).....	86
2. c) Lien avec les sciences du sol	91
D) 3. Quartz Roth-Hématite (HCS)	91
II. Molécules organiques sondes : acide salicylique (SA) et acide gentisique (GA).....	92
II. A) Propriétés communes	92
II. B) Acide salicylique.....	93
II. C) Acide gentisique.....	95
III. Méthodes pour interprétation des données en colonne	95
III. A) Les processus physiques : advection, dispersion.....	95
A) 1. Description d'un milieu poreux	95
A) 2. Définitions et hypothèses	96
A) 3. Circulation de fluides en milieu poreux	96
3. a) Loi de Darcy	96
3. b) Advection (ou « convection »).....	97
3. c) Dispersion hydrodynamique	98
c) i. Diffusion moléculaire	98
c) ii. Dispersion cinématique.....	98
c) iii. Coefficient de dispersion hydrodynamique	99
c) iv. Equation d'Advection-Dispersion (ADE ou CDE en anglais).....	99
III. B) Couplage des phénomènes physiques et chimiques	100
B) 1. Équation ADE pour des solutés réactifs, facteur de retard	100
B) 2. Equilibre thermodynamique local.....	103
B) 3. Non équilibres.....	103
III. C) Le traçage	104
C) 1. Approche employée	104
C) 2. Description du programme sous MATHCAD	105
C) 3. Dispositif expérimental	106
C) 4. Réalisation des colonnes	107
C) 5. Caractérisation du régime hydrodynamique à partir du traçage.....	109
5. a) Obtention de la courbe d'éluion par une méthode analytique	109
5. b) Validation de la mesure conductimétrique.....	112
5. c) Profil de la courbe de restitution du traceur.....	113
5. d) Calcul des paramètres hydrodynamiques	114
III. D) L'expérience d'adsorption	116
IV. Bilan.....	117
Chapitre C: Assemblages quartz-oxydes de fer.....	119
I. Spectroscopies infrarouge et Raman	121
I. A) Spectres infrarouges	122
I. B) Spectres Raman	122
II. Investigations en microscopies électroniques	123
III. Comparaison oxyde pur / oxyde sur quartz et présence de silicates en solution	125

IV. Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases	126
Résumé	127
Abstract.....	128
1. Introduction	129
2. Materials and methods	130
2.1. Chemicals	130
2.2. Coating methods	131
Synthesis of Goethite-Coated Sand (GCS)	131
Synthesis of Hematite-Coated Sand (HCS).....	131
2.3. Characterization of synthetic solids	132
2.4. Potentiometric titrations	133
2.5. Batch experiments	134
3. Results	135
3.1. Crystallographic and structure characterization.....	135
Raman characterization of the hematite based samples	135
Raman characterization of the goethite based samples	137
Infrared characterizations	138
3.2. Morphology information	139
3.3. Potentiometric titrations	143
3.4. Sorption of silicates on goethite and hematite	144
4. Discussion.....	147
4.1. Surface reactivity of GCS and HCS samples	147
4.2. Vibrational investigations.....	148
5. Conclusion.....	150
Potentiel zéta et point iso-électrique de GCS	152
Densité de sites de surface du quartz Roth-goëthite (GCS)	153
V. Sable de Fontainebleau-goëthite	154
V. A) Titration potentiométrique	154
V. B) Caractérisation par XPS.....	154
V. C) Caractérisation par MEB	161
VI. Bilan.....	162

Chapitre D: Sorption et transport du salicylate et du gentisate sur les matériaux quartz - oxyde de fer.....	163
I. Quantification du salicylate et du gentisate en solution	165
II. Etude en batch des équilibres d'adsorption.....	166
II. A) Cinétique.....	166
II. B) Isotherme.....	167
II. C) Saut de sorption.....	169
II. D) Dissolution des oxydes de fer en présence d'anions complexant le fer en solution	169
III. Manipulation d'adsorption en colonne	171
III. A) Dissolution des oxydes de fer.....	171
III. B) Quantification du salicylate et du gentisate en solution	171
III. C) Interaction de l'acide salicylique avec le quartz seul	172
III. D) Détermination de la charge de surface et de la densité de sites réactifs de surface de GCS.....	173
III. E) Remarque à propos du pH	174

IV. Sorption and transport of salicylate in a porous heterogeneous medium of silica quartz and goethite	175
Résumé	176
Abstract	177
1. Introduction	178
2. Materials and methods	179
2.1. Chemicals	179
2.2. Preparation and characterization of solid samples	180
2.3. Spectroscopic measurement of surface complexes	181
Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy	181
Raman spectroscopy	181
2.4. Batch experiments	181
1. a) Equilibration times	182
1. b) Equilibrium sorption experiments	182
Sorption versus pH	182
2.5. Column experiments	183
2.6. Geochemical transport modeling	186
3. Results and discussion	188
3.1. Batch experiments	188
3.1.1. The effect of time, pH value and SA concentration on salicylate sorption	188
3.1.2. Spectroscopic investigations and modeling approach	190
3.2. Column experiments	194
3.2.1. Description of SA breakthrough behavior	194
3.2.2. SA breakthrough versus flow rate	200
4. Environmental implications	202
IV. A) Principaux résultats de cette étude	203
IV. B) Extraction du salicylate sorbé et dosage de la quantité adsorbée	203
IV. C) Comparaison de la cinétique d'adsorption de SA sur la goëthite et sur GCS	203
IV. D) Rôle du fer dissous	205
V. Sorption du salicylate sur HCS en colonne	207
VI. Reactive transport of gentisic acid in a hematite-coated sand column: Experimental study and modeling	208
Résumé	209
Abstract	210
1. Introduction	211
2. Materials and methods	213
2.1. Chemicals	213
2.2. Synthesis of Hematite Coated Sand	214
2.3. Batch experiments	215
2.3.1. Equilibration times	215
2.3.2. Gentisic acid adsorption envelopes	215
2.3.3. Adsorption isotherms	216
2.4. Column experiments	216
2.5. Modeling solute transfer	218
2.5.1. Isotherm approach	218
2.5.2. Surface complexation model (SCM)	219
3. Results and discussion	222
3.1. Batch experiments	222
3.1.1. Kinetic and mass transfer rate	222
3.1.2. Gentisic acid sorption vs pH	225

3.1.3. Adsorption isotherms	228
3.2. Column study	231
3.2.1. Bromide tracer experiments	231
3.2.2. Gentisic acid breakthrough	232
3.3. Discrepancy between batch and column experiments	236
3.3.1 Relevance of the difference between batch and column experiments	236
3.3.2. The kinetics hypothesis	237
3.3.3. The differences in sorption mechanisms	238
3.3.4 The removal of hematite particles along with retained GA	239
3.3.5. The change in sorption site accessibility	239
4. Conclusion	240
VII. Adsorption du gentisate sur le quartz-Roth ferrihydrite en colonne	242
VIII. Vers des spectroscopies in situ avec une cellule adaptée	243
IX. Bilan	247
Conclusion et perspectives	249
Références	252
Annexes	274
Annexe I	274
Annexe II	275
Annexe III	277

Introduction

I. Avant-propos

Dans le contexte actuel d'intérêt grandissant pour les questions environnementales, la pollution des sols due aux pratiques agricoles, aux friches industrielles qui accueilleraient des industries chimiques ou par l'infiltration des eaux de ruissellement contaminées ne laisse pas indifférent. Dans la suite de ce travail, le terme « polluant » est quelquefois utilisé en lieu et place de « soluté réactif » car les solutés qui font l'objet de nombreuses études sont pratiquement toujours des substances polluantes.

La motivation à l'origine du projet de cette thèse est d'apporter une réponse au problème que pose la contamination de certains sols par des polluants sous forme solubilisée et qui risquent à plus ou moins long terme d'altérer les ressources en eau.

I. A) Sols et milieux poreux

Les **sols** forment la couche superficielle de l'écorce terrestre. Malgré leur grande diversité, les sols ont la caractéristique commune de se former par altération des roches superficielles sous l'effet du climat, de la végétation et des autres organismes vivants. Un **milieu poreux** en général est un matériel constitué par une matrice solide et des vides, appelés pores. Dans le cas d'un sol, ces vides sont occupés par de l'eau et/ou de l'air. Le sol est donc un milieu poreux constitué de 3 fractions présentes en proportions variables (Figure 1) :

- une fraction solide renfermant des minéraux (sables, argiles, oxydes et hydroxydes métalliques) et de substances organiques (organismes vivants, débris animaux et végétaux, humus)
- une fraction liquide représentant l'eau du sol contenant des substances solubles
- une fraction gazeuse de composition très proche de celle de l'atmosphère terrestre mais enrichie en CO_2 par l'activité respiratoire des microorganismes du sol.

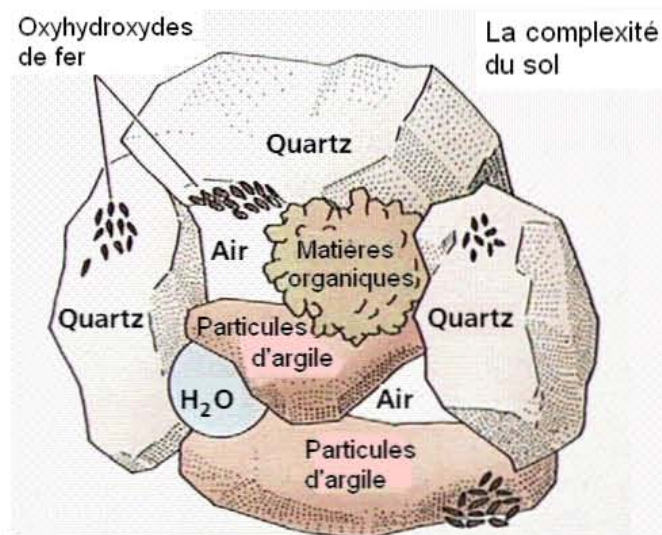


Figure 1 : Représentation imagée des différentes fractions constitutives du sol.

Lorsque le sol ne contient aucune fraction gazeuse, c'est-à-dire que les pores sont entièrement remplis d'eau, on dit que ce milieu est **saturé**.

La composition chimique du sol ne fait pas tout : la façon dont s'agrègent les différents constituants (limons, sables...) ou « **structure** » intervient de façon déterminante. Elle n'est pas chiffrable mais des paramètres clés comme l'aire spécifique ou encore la porosité du sol, contribuent à la définir.

L'**aire spécifique** (ou surface spécifique) désigne la superficie réelle de la surface d'un échantillon, si elle était complètement mise à plat. L'échelle d'observation peut avoir une influence considérable sur la valeur obtenue : expérimentalement, elle est définie par les techniques de mesure, qui utilisent des sondes atomiques (gaz rares) ou moléculaires (vapeur d'eau, diazote). On l'exprime en général en aire par unité de masse.

La fraction volumique des vides d'une matrice solide ou d'un sol définit sa **porosité** totale ϵ (cm^3/cm^3). Un pore est une cavité au sein même d'un matériau solide ou un interstice entre particules dans un milieu granulaire. S'il est connecté avec l'extérieur, on parle de « porosité ouverte ». Dans ce cas, les fluides peuvent diffuser à l'intérieur. Un pore ouvert, contrairement à un pore borgne, participe à la surface spécifique et à la porosité effective ou efficace. Lorsque tous les pores sont ouverts, la porosité effective s'identifie à la porosité totale. Selon la taille des pores, exprimée comme un diamètre équivalent de pore cylindrique d , le milieu est qualifié de macroporeux ($d > 30 \mu\text{m}$), mésoporeux ($30 \mu\text{m} > d > 0,1 \mu\text{m}$) ou microporeux ($d < 0,1 \mu\text{m}$). Des pores de toutes les tailles peuvent se retrouver agencés dans un même milieu poreux.

I. B) Oxydes métalliques

Les sols argileux sont connus pour leurs capacités d'échange d'ion, de rétention entre les feuillets, et d'adsorption sur les faces basales ou latérales. L'adsorption ou rétention par des sites de surface, sera définie précisément dans le chapitre A Etude bibliographique. En revanche, la réactivité des sols non argileux dépend beaucoup plus des phases réactives minoritaires que sont les oxydes de fer au sens large ou de la matière organique.

Remarque : le terme « **oxyde** » revient fréquemment dans tout ce travail, en particulier lorsqu'il s'agit des oxydes de fer. Il est toujours employé au sens large pour désigner un minéral contenant un métal M à l'état oxydé associé à de l'oxygène, sans exclure l'hydrogène. La formulation est allégée en convenant que le mot « oxyde » recouvre aussi bien les oxydes au sens strict M_xO_y , que les hydroxydes $\text{M}(\text{OH})_x$ et les oxyhydroxydes $\text{M}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$.

Les oxydes, très abondants naturellement dans les sols (1 à 70 %), interviennent à différents niveaux comme par exemple dans des processus de dissolution, de sorption et de complexation d'espèces dissoutes ou d'interaction avec des micro-organismes. L'étude des oxydes concerne des domaines variés comme la géochimie, les sciences des matériaux, la chimie analytique, le traitement des eaux ou les sciences de l'environnement.

Changement de la distribution des éléments dans la phase aqueuse, de l'état d'agrégation de particules, transport particulaire, phénomènes de précipitation, réactions catalysées en surface, etc... la majorité de ces processus physico-chimiques se déroule aux interfaces oxydes-solution aqueuse.

I. C) Surface, interface et réactivité de surface

La notion d'interface revêt une grande importance dans les réactions naturelles et elle mérite d'être précisée. Sa définition fait appel au concept de surface. La **surface** d'un solide ou d'un liquide, tout comme dans le langage courant, désigne sa limite, sa frontière avec le reste de l'univers. Elle sépare l'intérieur du milieu en question et l'extérieur. L'**interface**, quant à elle, implique deux milieux en contact. Dans le cas idéal, elle se résumerait à un plan de séparation mais cette simplification n'est pas suffisante à l'échelle atomique, où elle est plus floue. Elle correspond plutôt à une zone spatiale de faible épaisseur marquée par un changement brutal des propriétés du milieu quand on la traverse. En particulier, l'interface minéral-solution aqueuse marque la transition entre le solide et la solution, où les paramètres physico-chimiques évoluent beaucoup sur une courte distance (Jodin, 2004). Les limites spatiales de cette zone sont mal définies et en tout cas pas figées. Elles peuvent varier rapidement, soit par l'évolution propre du système, lors de l'échange de matière par exemple, soit par des modifications physico-chimiques externes, telles que la modification de la composition chimique de la solution ou des conditions thermodynamiques du milieu (Jolivet, 1994). Traditionnellement, l'appellation « interphase » appartient au vocabulaire du domaine des composites fibres-polymères. Mais en cas de réaction de surface, lorsque le contact entre deux phases donne naissance par réaction entre elles à de nouvelles espèces, le mot « interphase » est le plus approprié, quoique rarement employé.

L'étude de l'interface nous amène jusqu'à l'échelle moléculaire où on parlera de structures chimiques. La structure chimique d'un système fait référence à la fois à sa topologie moléculaire, à sa géométrie (géométrie moléculaire) et à sa structure électronique.

La topologie d'un édifice moléculaire désigne l'enchaînement des atomes et des liaisons qui les lient sans prendre en compte la géométrie (longueur des liaisons, angles de valence, angles dièdres). Dans le cas de systèmes moléculaires, une formule développée plane suffit à représenter la topologie. La géométrie correspond à l'organisation spatiale des atomes dans le système, extrêmement simple, comme pour les cristaux monoatomiques cubiques, ou les molécules diatomiques, ou au contraire très complexe, comme pour les protéines ou les macromolécules du monde vivant. Selon le domaine d'étude, il existe différentes conventions de représentation des édifices tridimensionnels dans le plan. La structure électronique correspond quant à elle au peuplement des orbitales électroniques (moléculaires, ou bandes électroniques).

La **réactivité de surface** qualifie l'aptitude des structures de surface à réagir avec une substance chimique selon une réaction qui conduit à une nouvelle structure. L'aspect cinétique de la réaction est déterminant. La réactivité est influencée par différents facteurs tels que l'aire spécifique au contact de la solution, la pureté du minéral ou encore sa cristallinité, c'est-à-dire son écart par rapport au cristal idéal (et infini) en termes de défauts de structure, de volume et de surface, et entre les grains.

La réactivité de surface des particules est la principale propriété d'un sol qui affecte les déplacements d'une espèce soluble. Le **transport** d'un polluant recouvre les aspects exclusivement physiques de sa migration : advection, diffusion, dispersion... Au contraire, la notion de **transfert** (ou transport réactif) inclut également des phénomènes de surface qui ralentissent le mouvement du polluant : sorption, dégradation ou volatilisation dans le cas de substance organique, ...

II. Objectifs

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse contribuent à identifier et modéliser les mécanismes physico-chimiques qui gouvernent le transfert d'espèces organiques solubles à travers un milieu minéral poreux. Le terme « **mécanisme** », rassemble en premier lieu les phénomènes de sorption -voir chapitre bibliographie-, mais aussi les réactions de dissolution ou oxydo-réduction. Ce travail a pour but d'établir les liens entre structure moléculaire à l'interface solution / solide minéral (oxydes de fer et de silicium) et description dynamique macroscopique du transport d'un soluté réactif dans un milieu modèle. Les objectifs de ce projet de thèse restent assez fondamentaux dans la mesure où ils relèvent de la compréhension des phénomènes.

III. Méthodes et moyens mis en œuvre

III. A) Assemblage quartz-oxyde

Les oxydes naturels sont très rarement purs dans l'environnement. Le plus souvent, ils sont associés à d'autres phases minérales et/ou organiques qu'il est difficile de séparer. Par ailleurs, les défauts de structure et la coexistence de polymorphes sont fréquents dans ces cristaux. C'est pourquoi la majorité des travaux n'est pas réalisée sur des échantillons naturels mais synthétisés dans des conditions thermodynamiques permettant de limiter les impuretés et de contrôler l'échantillon d'un point de vue chimique. Nous n'avons pas dérogé à cette règle mais nous ne voulions pas pour autant travailler sur une phase réactive pure. Nous avons retenu pour milieu poreux réactif l'association d'un sable et d'un oxyde de fer, la goëthite (α -FeOOH) essentiellement.

La notion d'**assemblage** ou association dépasse le simple mélange physique de phases pures au sens où les deux phases adhèrent l'une à l'autre, de sorte qu'on ne peut plus identifier les particules de l'une et de l'autre comme dans le mélange. Le plus souvent dans les milieux naturels, les oxyhydroxydes métalliques précipitent en présence des phases structurantes majoritaires déjà en place et se trouvent inséparablement liés avec elles.

Un point clé de ce travail consistait à vérifier si la réactivité de la goëthite associée avec une autre phase (quartz) est identique à celle qu'on lui connaît à l'état pur. Bien qu'elle ne soit pas l'objet même de l'étude, la goëthite pure a servi de point de comparaison. A l'image des phases naturellement présentes dans le sol, c'est l'oxyde de fer déposé sur des grains de sable qui confère au matériau composite quartz-goëthite une certaine réactivité, notamment vis-à-vis de polluants organiques provenant des activités humaines. Deux molécules simples : acide salicylique et acide gentisique, sous forme d'anions salicylate et gentisate, représentatives des composés aromatiques solubles, ont été retenues pour les investigations.

III. B) Adsorption en batch et en colonne

L'adsorption de quelques molécules organiques sur le solide précédent a été étudiée de façon classique en **batch** (réacteur fermé parfaitement agité), un système qualifié quelquefois de

statique car tous les constituants sont brassés ensemble sans échange avec l'extérieur. Parallèlement à cette approche, des expériences de transfert des mêmes molécules dans une colonne traversée par la solution ont été menées en fonction de conditions physico-chimiques et hydrodynamiques contrôlées. La **colonne** de section cylindrique, est caractérisée par une dimension longitudinale nettement supérieure à son diamètre : l'écoulement à l'intérieur du milieu poreux qu'elle renferme est globalement unidirectionnel, colinéaire avec l'axe de la colonne. Son **volume poreux** V_p représente le volume cumulé de tous les pores de la colonne. En première approximation, le volume poreux (ou volume poral, volume interstitiel) correspond aussi au volume minimal de solution à injecter dans une colonne saturée pour renouveler toute la phase liquide qu'elle contient.

Ces deux aspects, statique en batch et dynamique en colonne, concourent à donner une vision quantitative et macroscopique du transport. Contrairement au batch, l'adsorption dans la colonne au cours du temps donne naissance à un profil spatial d'adsorption. A moins d'un dispositif particulier, il n'est pas possible de suivre ce profil en temps réel ou d'effectuer de prélèvement dans la colonne en cours d'expérience si bien que le principal résultat d'une expérience d'adsorption en colonne se présente sous la forme d'une courbe de percée. On appelle **percée** le phénomène d'apparition du soluté dans l'éluat, indiquant que la colonne ne le retient pas ou plus complètement. La percée est repérée soit par l'instant où elle se produit, soit par le volume correspondant. La courbe de percée donne la concentration en soluté dans l'éluat en fonction du temps ou du volume injecté. L'interprétation fine de la percée (sortie de la molécule dans l'effluent de la colonne) requiert une explication à l'échelle microscopique ou moléculaire.

III. C) Apport des spectroscopies de vibration

Comme nous le mettrons en évidence dans le chapitre bibliographie, la plupart des études d'adsorption qui combinent batch et colonne ne justifient pas qu'on peut transposer des résultats déduits des batchs pour expliquer les courbes de percée obtenues en colonne. L'originalité de ce travail vient de la démarche qui vise à coupler les aspects macroscopique et microscopique du transport avec les spectroscopies qui donnent une solide base au travail de modélisation. Et par des considérations microscopiques, nous parvenons avec un modèle adapté à décrire les observations macroscopiques telles que la percée. C'est l'utilisation de la spectroscopie infrarouge qui a permis de comprendre les mécanismes gouvernant le transport sur l'exemple précis de l'acide salicylique (majoritairement sous la forme de sa base conjuguée l'anion salicylate) à travers l'assemblage de quartz et goëthite.

III. D) Cadrage de l'étude

Le choix d'un « sol » modèle simple nous a permis une compréhension approfondie de la sorption, sans que trop d'hypothèses soient nécessaires. Grâce au croisement de résultats de techniques diverses qui donnent chacune un angle de vue différent sur la réalité, nous nous sommes attachés à limiter la complexité du modèle d'adsorption et de transport en retenant le plus petit nombre de paramètres influents.

L'acuité de la description de l'adsorption résulte du compromis entre deux exigences :

- Garder le souci de décrire les phénomènes macroscopiques sur une base microscopique
- Parvenir à une description plus fonctionnelle qu'explicative avec un minimum de paramètres à prendre en compte dans un modèle pourvu qu'il soit suffisamment robuste et précis.

D'un point de vue conceptuel, le système étudié est moins complexe que dans le cas de la mobilisation d'un polluant déjà présent dans la colonne sous l'effet du passage d'un fluide ou d'un soluté (à des fins d'étude de risque ou de remédiation). Les expériences ont été conduites dans des conditions hydriques saturées donc en milieu très peu oxygéné et les aspects microbiologiques qui interviennent dans les transformations d'un sol réel ont été écartés.

IV. Déroulement des travaux

Dans un premier temps, nous avons cherché à caractériser les échantillons de sable/oxyde de fer préparés au laboratoire, en particulier quartz/gœthite. La gœthite préparée dans des conditions originales a été caractérisée de façon approfondie grâce à un couplage des techniques d'analyse chimique, de volumétrie d'adsorption de gaz, de diffraction des rayons X, de microscopie électronique à balayage et par transmission et de spectroscopies infrarouge et Raman.

Dans un deuxième temps, nous avons collecté méthodiquement des données sur la sorption de quelques molécules organiques simples (acide salicylique/salicylate et acide gentisique/gentisate), en conditions statiques -batch- et en conditions dynamiques -colonne-.

Le plan de travail, en toute logique, comportait 3 grandes étapes :

- a) préparation et caractérisation d'un sable modifié par un oxyde de fer, y compris sa stabilité,
- b) études d'adsorption en batch,
- c) application de ces connaissances à la dynamique des réactions en colonne,

accompagnées d'études spectroscopiques à tous les stades dans le but:

- de caractériser au mieux les phases minérales en présence
- de relever la signature des espèces en solution
- d'établir quel type de complexe est formé (mononucléaire, monodenté, pontant...voir à ce sujet le chapitre Bibliographie)

Ainsi, les observations macroscopiques sont associées à des mécanismes et à leur cinétique à condition qu'elle soit lente par rapport à l'enregistrement des spectres.

Concrètement, une étude complète d'adsorption en batch inclut :

- l'étude de la cinétique réactionnelle ;
- le tracé d'une isotherme d'adsorption, représentant la quantité de soluté adsorbée en fonction de la concentration du soluté restant en solution à l'équilibre ;
- le tracé d'un saut de sorption (à une concentration totale fixée), qui donne la quantité de soluté adsorbée en fonction du pH ;
- la détermination de l'influence de la force ionique, du rapport solide/liquide ;
- éventuellement l'effet d'autres solutés, par exemple des ions compétiteurs ou complexants ;
- un test de désorption.

Le dispositif expérimental qui entoure la colonne a permis d'effectuer des mesures de détection en sortie de colonne pour atteindre les paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques du système et une étude *ex situ* des solides par spectrométries (Raman et infrarouge) pour décrire les évolutions structurales et de surface.

La spectroscopie Raman utilisée ici seulement dans une configuration simple, demande une mise au point plus fine que l'infrarouge mais autorise des investigations plus locales, par

exemple à l'échelle d'un grain de sable. Elle est capable de révéler des hétérogénéités au sein de l'échantillon. Le Raman est nettement moins courant que l'infrarouge dans les études d'adsorption. Les techniques Raman et SERS (Surface Enhance Raman Spectroscopy) ou diffusion Raman exaltée de surface apparaissent spécifiquement dans les études de catalyseurs (Lana-Villarreal et al., 2006 ; Ren et al., 2003), nouveaux matériaux carbonés ou même macromolécules biologiques (Bolboaca et al., 2004).

L'analyse infrarouge renseigne sur le type de complexe formé: soit *ex situ* en mode réflexion totale atténuée (ATR, Attenuated Total Reflexion), soit en réflexion diffuse après séchage, avec l'inconvénient que les espèces de surface ont perdu leur sphère d'hydratation; soit *in situ*, en mode ATR. De là sont proposées les réactions envisagées qui peuvent donner lieu à modélisation.

V. Bilan

Ces travaux ont été motivés par une volonté de collecter des informations tant à l'échelle microscopique que macroscopique sur les systèmes considérés en analysant le solide et la solution. A l'échelle macroscopique, la phase solide a été caractérisée avant et après sorption, nous avons tracé les cinétiques, isothermes et saut de sorption en batch et courbes de percée en colonne. L'étude à l'échelle microscopique ou nanoscopique a consisté à récolter des informations essentiellement qualitatives sur le statut des espèces chimiques de surface par le biais des spectroscopies vibrationnelles.

Ce mémoire de thèse est divisé en quatre grands chapitres.

Le chapitre A, sous la forme d'une étude bibliographique, présente plus en détail les minéraux ainsi que les molécules organiques retenus et propose un état des connaissances relatives au transport réactif dans la littérature.

Le chapitre B Matériaux et méthodes expose la façon dont nous avons préparé les assemblages minéraux sable-oxyde de fer et les différentes caractérisations effectuées. Il aborde ensuite l'hydrodynamique dans les colonnes et les méthodes telles que le traçage qui servent à l'interprétation des courbes de percée.

Le chapitre C « Assemblages quartz-oxydes de fer » tente d'expliquer les spécificités des assemblages minéraux par rapport aux phases pures prises une par une et en tire les conséquences au point de vue de leur réactivité.

Le chapitre D « Sorption et transport du salicylate et du gentisate sur les matériaux quartz-oxyde de fer » s'intéresse au transport réactif de ces deux molécules. Le comportement macroscopique observé en batch ou en colonne est expliqué par l'étude des complexes de surface et la mise en évidence des paramètres qui influencent la sorption.

Chapitre A: Etude bibliographique

Ce chapitre présente les systèmes quartz-oxyde de fer dans la perspective du transfert d'espèces dissoutes à travers les connaissances que fournit la littérature. Nous précisons aussi des définitions importantes comme celle de « charge de surface » ou « adsorption ».

Une partie introductive souligne la place des oxydes métalliques dans les sols et le rôle qu'ils jouent dans le transfert de nombreux solutés. Nous donnons ensuite quelques informations sur le quartz, les voies de synthèse et caractéristiques de la goëthite et l'hématite, puis la préparation d'assemblages quartz - oxyde. Même si les échantillons de goëthite ou d'hématite produite en présence de quartz n'ont pas forcément la même réactivité qu'une phase pure de goëthite ou d'hématite, notre référence dans les études d'adsorption sera des échantillons d'oxyde pur. Notamment, quelques travaux mettant en jeu la spectroscopie infrarouge pour une approche moléculaire de ces processus interfaciaux sont rappelés. Enfin par delà les études en « batch », la dernière partie décrit les expérimentations en colonne, nécessaires pour caractériser le transport réactif, déjà publiées dans la littérature et les outils de modélisation existants.

I. Introduction

Les phases réactives des sols et aquifères, formés d'argiles, sables et d'oxydes métalliques avec des substances humiques, jouent un rôle crucial dans la régulation du transfert des contaminants, notamment en raison de leur capacité d'adsorption (Bertsch et Seaman, 1999). Cependant, l'essentiel des connaissances actuelles sur les interactions minéral/polluant au niveau moléculaire proviennent d'expérimentations sur des systèmes minéraux modèles : typiquement, une espèce en solution vis-à-vis d'une phase solide cristallisée, dont la surface est extrêmement propre, le tout dans une solution de pH et force ionique maîtrisés (Ainsworth et al., 1989 ; Bürge-Weirich et al., 2003 ; Hanna et Carteret, 2007). Bien que les groupes fonctionnels de surface soient clairement identifiés sur les phases minérales individuelles, ces informations ne peuvent pas être extrapolées facilement aux assemblages minéraux complexes des systèmes naturels (Bertsch et Seaman, 1999), à l'instar du quartz et de la goëthite. Des études (Tipping, 1981 ; Kaplan et al., 1993 ; Kretzschmar, 1993 ; Heil et Sposito, 1993) ont clarifié le rôle des substrats minéraux et organiques minoritaires, qui modifient notablement les propriétés chimiques de surface des phases qui les supportent. Sous la forme de dépôts superficiels ou d'enrobages, les matières organiques et oxydes métalliques contrôlent les processus de transport dans les environnements de surface et sub-surface aussi bien que le transfert de solutés réactifs. Notre travail se focalise sur le cas des oxydes de fer associés au quartz vis-à-vis de deux molécules organiques en solution, l'acide salicylique et l'acide gentisique.

II. Les minéraux des sols

II. A) Quartz et texture des sols

Constituant à lui seul 12 % (en masse) de la lithosphère, le quartz est le minéral le plus commun (l'oxygène et le silicium sont respectivement les premier et deuxième constituants, par ordre d'importance, de la lithosphère). C'est un composant important du granite, dont il remplit les espaces résiduels, et des roches métamorphiques granitiques (gneiss, quartzite) et sédimentaires (sable, grès).

Le quartz α est un cristal trigonal de symétrie D_3 qui a 9 atomes par maille élémentaire (Figure A-1). Ce polymorphe de basse température est stable sous pression atmosphérique jusqu'à 573 °C température à laquelle il se transforme de façon réversible en quartz β hexagonal. A plus haute température, on rencontre d'autres formes de silice cristallisée telles que tridymite et cristobalite.

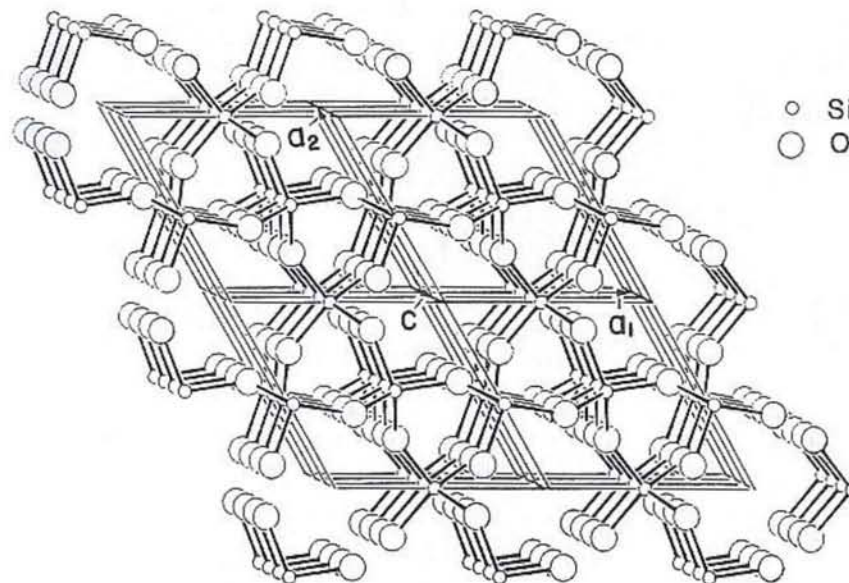


Figure A-1 : Structure du quartz α . L'axe vertical z qui serait normal au plan du dessin a été tourné d'un petit angle pour rendre visible la longueur c de la maille selon la direction z . Les parallélépipèdes représentent chacun une maille primitive hexagonale de paramètres a_1 , a_2 et c . (d'après Klein et Hurlbut, 1999)

Les pédologues ont l'habitude de classer les sols en fonction de leur texture. La texture d'un sol correspond à la répartition des minéraux par catégorie de grosseur (en fait, dimension caractéristique des particules) indépendamment de la nature et de la composition de ces minéraux. La texture du sol ne tient pas compte du calcaire et de la matière organique pour lesquels la notion de taille de particule est inappropriée.

Les cailloux et graviers (diamètre > 2 mm) sont classés à part. La granulométrie proprement dite concerne la terre fine (< 2 mm).

- sables : de 2 mm à 50 μm
- limons : de 50 μm à 2 μm
- argiles : < 2 μm

Toutefois, par commodité, nous utiliserons par la suite le mot « sable » comme appellation générique des grains de quartz, quelle que soit leur taille.

La classification des textures est représentée à l'aide d'un triangle, appelé triangle des textures (Figure A-2), dont les trois côtés correspondent respectivement aux pourcentages de sable, de limon et d'argile.

Il est possible de regrouper les textures en quatre classes fondamentales, qui permettent de définir les principales propriétés du sol:

- texture sableuse: sol bien aéré, facile à travailler, pauvre en réserve d'eau, pauvre en éléments nutritifs, faible capacité d'échange anionique et cationique.
- texture limoneuse: l'excès de limon et l'insuffisance d'argile peuvent provoquer la formation d'une structure massive, accompagnée de mauvaises propriétés physiques. Cette tendance est corrigée par une teneur suffisante en humus et calcium.

- texture argileuse: sol chimiquement riche, mais aux propriétés mécaniques contraignantes; milieu imperméable et mal aéré, formant obstacle à la pénétration des racines; travail du sol difficile, en raison de la forte plasticité (état humide), ou de la compacité (sol sec). Une bonne structure favorisée par l'humidification corrige en partie ces propriétés défavorables.
- texture équilibrée: elle correspond à l'optimum, dans la mesure où elle présente la plupart des qualités des trois types précédents, sans en avoir les défauts. Pour la culture par exemple, une texture favorable est la suivante : 20 à 25 % d'argile, 30 à 35 % de limons, 40 à 50 % de sables.

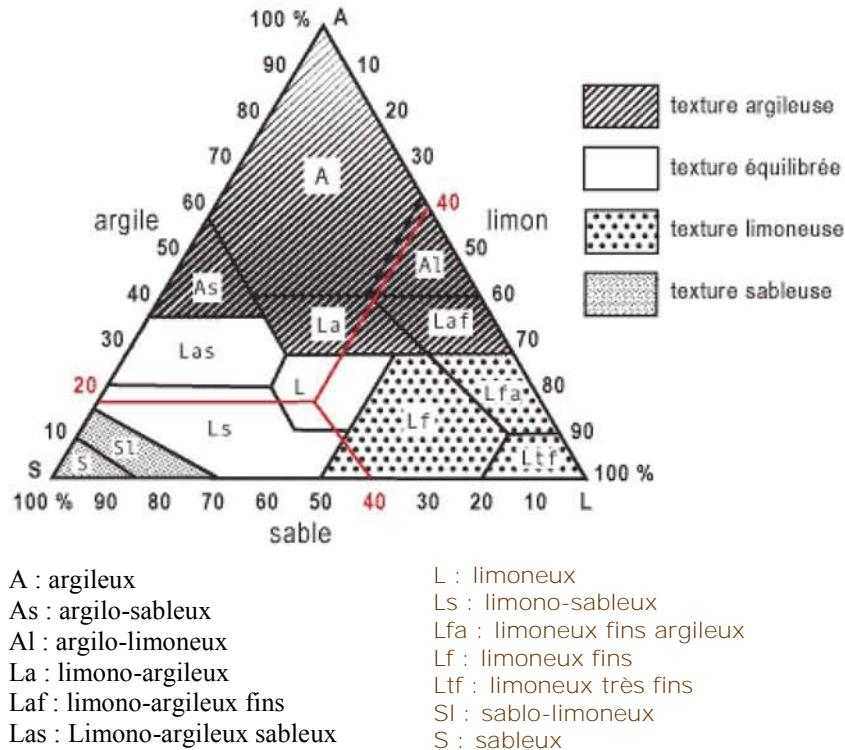


Figure A-2 : Un exemple de triangle des textures du sol (d'après le département américain de l'agriculture, USDA).

Les assemblages minéraux que nous employons dans la suite de ce travail se rapprochent d'un sol sableux, car les oxydes de fer ne modifient pas fondamentalement la texture de l'ensemble. L'assemblage quartz-goëthite se rencontre par exemple dans certains horizons de sol comme les podzols ou dans des résidus d'exploitation minière.

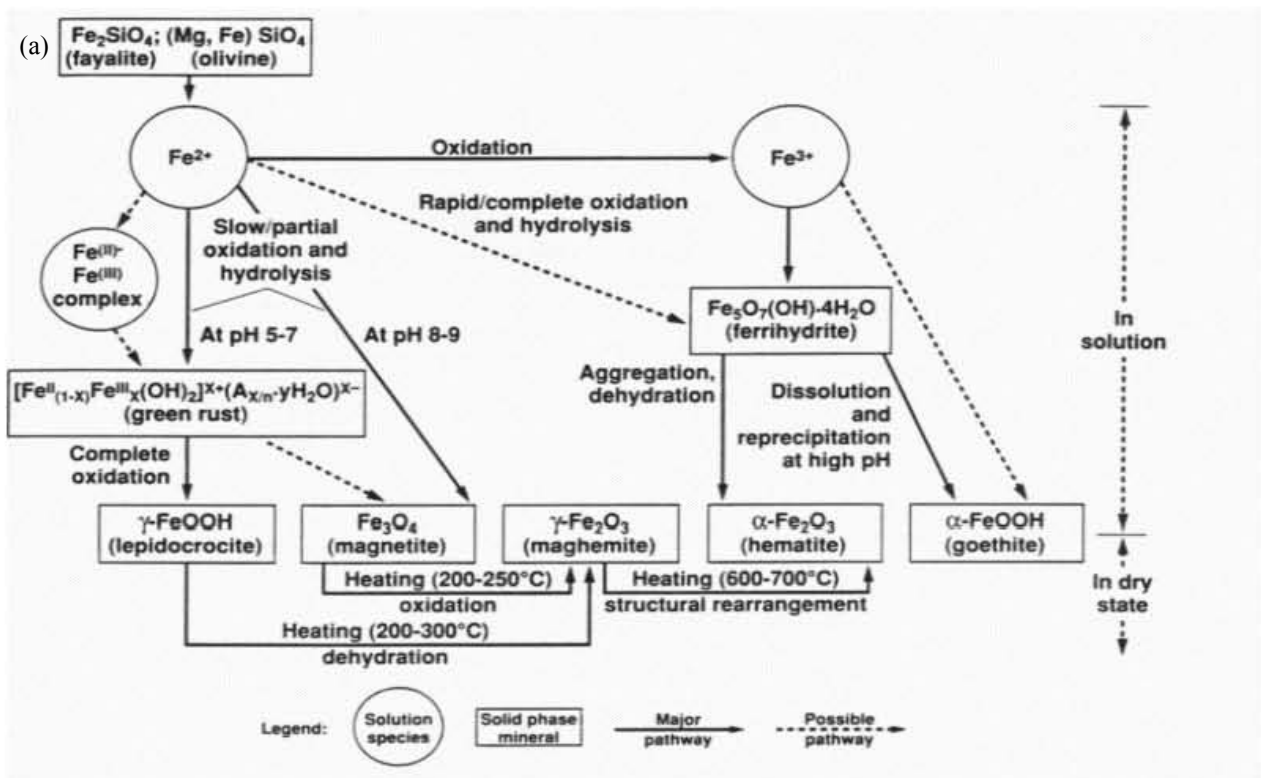
II. B) La goëthite et l'hématite

B) 1. Place parmi les oxydes de fer

La famille des oxydes de fer est caractérisée par la variété des interconversions possibles entre les différentes phases. Il est difficile de les résumer par un schéma plan, les représentations diffèrent d'un auteur à l'autre (Figure A-3). Dans des conditions appropriées, chaque oxyde

de fer peut se transformer au moins en deux autres. En présence d'oxygène, la goëthite et l'hématite sont thermodynamiquement les composés les plus stables et sont par conséquent les produits finaux de plusieurs transformations. Ces interconversions jouent un rôle important dans les processus de corrosion et les transformations dans les environnements naturels et sont largement utilisées dans l'industrie comme au laboratoire (Schwertmann et Cornell, 1996).

Ces réactions hétérogènes sont classées à la fois selon la nature de la transformation chimique et selon des considérations structurales. Les transformations sans changement de composition chimique sont qualifiées d'isochimiques. Celles qui s'accompagnent de modifications de composition sont les déshydratations (perte d'eau), déshydroxylations (perte de OH) et oxydations / réductions (transfert d'électrons). Du point de vue structure, certaines transformations sont topotactiques (elles se produisent par réorganisation au sein des cristaux), les autres relèvent de la reconstruction.



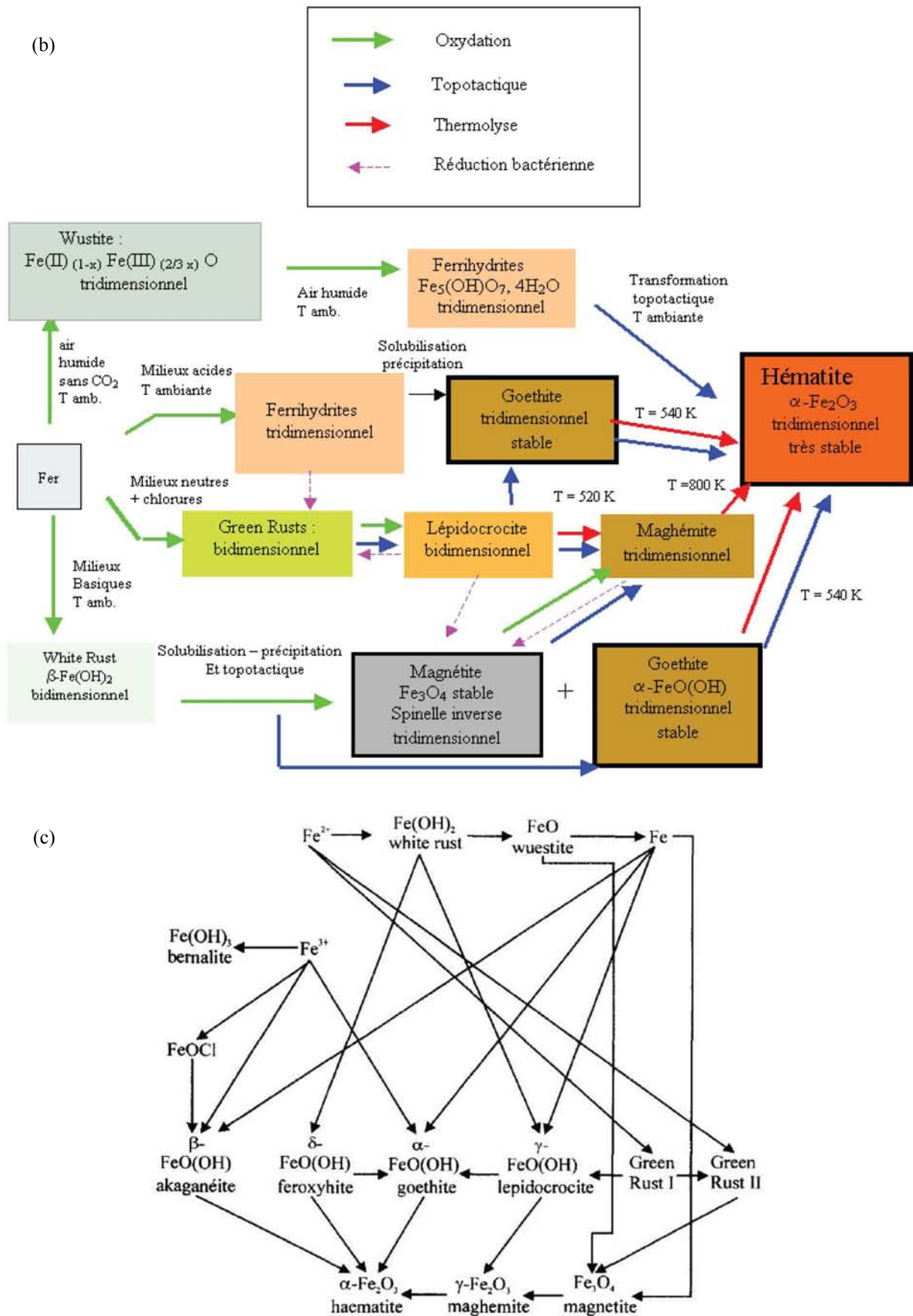


Figure A-3 : Principales voies de transformation dans la famille des espèces du fer. D'après (a) Banin et al (1993) ; (b) Cudennec et Lecerf (2003) et (c) Weckler et Lutz (1998).

La goëthite occupe une place importante dans la famille des oxydes et hydroxydes de fer. Ses plus proches parents parmi tous les oxydes sont la ferrihydrite, du côté des précurseurs, et l'hématite. En effet, la déshydratation de la goëthite est une voie d'obtention de l'hématite sans changement de la structure du type diaspore ($\alpha\text{-AlOOH}$), tandis que la couleur jaune-brun de la goëthite vire au rouge de l'hématite. En parallèle, il arrive souvent qu'hématite et magnétite se forment conjointement avec la goëthite. En effet, le domaine d'existence de la goëthite sur un diagramme de Pourbaix se superpose aux domaines de stabilité de l'hématite et la magnétite (Figure A-4).

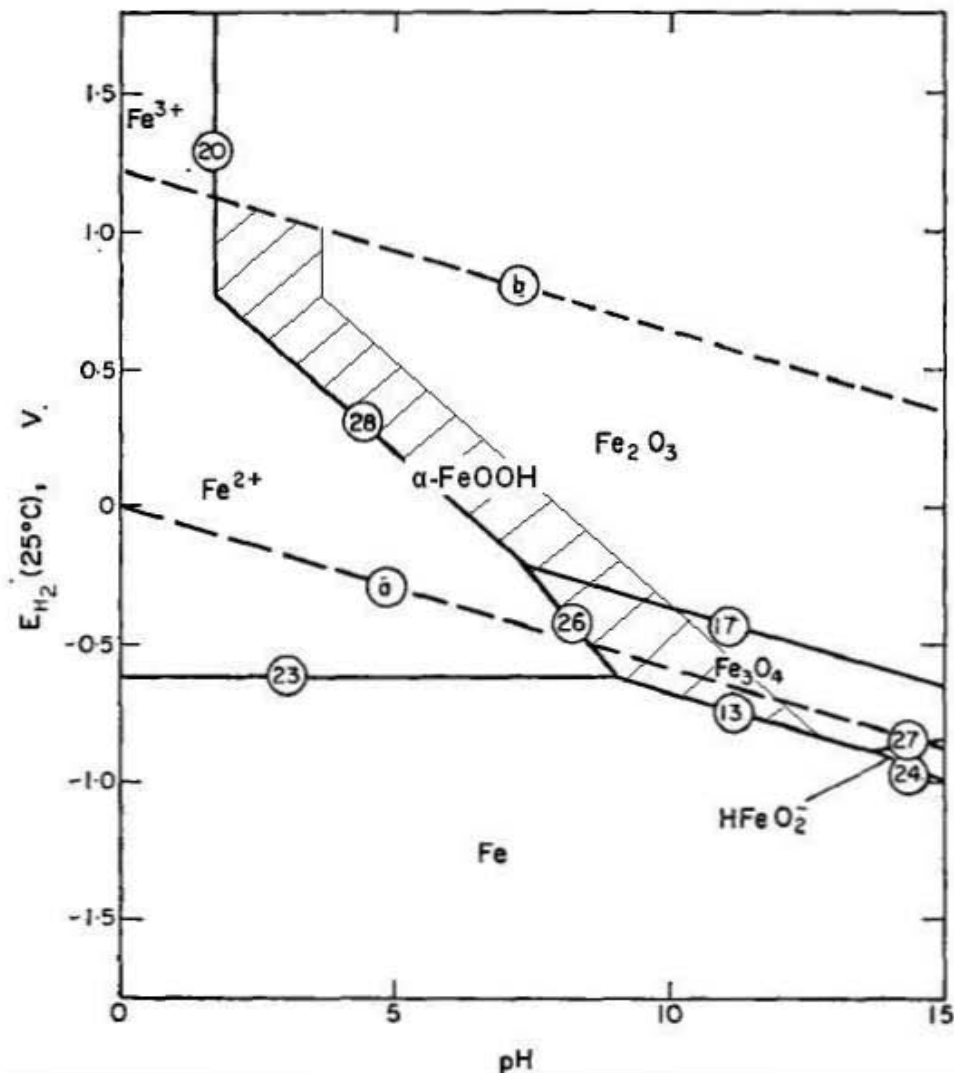
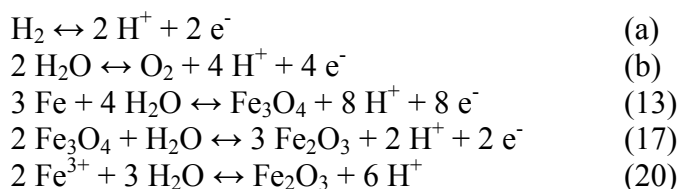
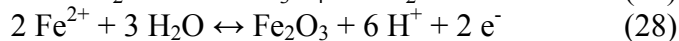
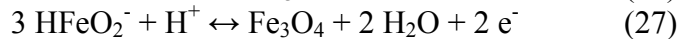
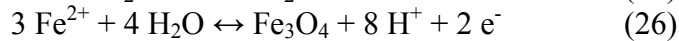
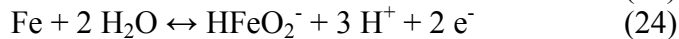


Figure A-4 : Diagramme de stabilité potentiel-pH du système Fe-H₂O à 25°C construit en supposant Fe, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ comme des solides, pour des concentrations en espèces dissoutes de 10⁻⁶ mol/L et à la pression d'une atmosphère (d'après Townsend, 1970 et Scheffer, 1989).





B) 2. Occurrence naturelle et usages de la goëthite

La latérite, un sol naturel très courant dans les régions tropicales, renferme souvent de la goëthite (Blot, 2004). D'une manière générale, goëthite et hématite sont les principaux oxydes de fer cristallins identifiés dans les sols, les quantités relatives de ces deux oxydes par rapport au total des minéraux ferrifères ainsi que la cristallinité de la goëthite augmentent avec l'âge du sol. (Torrent et al., 1980). Des petites quantités de lépidocrocite sont présentes dans certains échantillons, mais la couleur des sols est liée à l'oxyde dominant : plus rougeoyant avec l'hématite, plutôt ocre avec la goëthite (Ibanga et al., 1983). La goëthite pure (α -FeOOH), jaune, et l'hématite (α -Fe₂O₃), rouge, étaient déjà employées comme pigments par les artistes préhistoriques dans leurs peintures rupestres (Pomies, 1997).

L'extraction à l'oxalate (réactif de Tamm) du fer amorphe d'un sol naturel donne une idée de la fraction de fer amorphe et de fer engagé dans des espèces cristallines. Les goëthites naturelles contiennent souvent de l'aluminium (Norrish et Taylor, 1961 ; Torrent et al., 1980). Les gisements de goëthite sont très nombreux à travers le monde: Siegen en Allemagne, les mines Restormel et Botallack en Angleterre, les districts de PikesPeak et du lac Supérieur aux États-Unis. En France, les principaux gisements sont situés dans le Vaucluse, face au Luberon. La goëthite fait partie des composants de la limonite (assemblage complexe essentiellement composé de ferrihydrite), parfois exploitée comme minerai de fer. La goëthite a suscité aussi beaucoup d'intérêt pour la fabrication de bandes d'enregistrement magnétiques. Des brevets ont été déposés pour la produire en quantité industrielle comme intermédiaire vers la maghémite. Citons parmi les premiers Pingaud (1974) et Sasazawa et al. (1976), plus récemment Kurokawa (1993).

La goëthite employée en laboratoire est une poudre sèche jaune ocre à brun mais dans la nature, elle se présente le plus souvent en masses compactes, réniformes ou stalactiformes, à la structure radiée et d'aspect terreux. Lorsqu'elle est en masses compactes, elle prend une couleur noire métallique dans une gangue de limonite jaune ocre. Quand les conditions sont favorables à une bonne cristallisation (ce qui est nettement plus rare), les cristaux peuvent mesurer jusqu'à 45 cm.

B) 3. Cristallographie de la goëthite

3. a) Description de la structure

La goëthite est le polymorphe α de l'oxyhydroxide de fer (III), analogue structural de la diaspore AlOOH dans la famille des oxyhydroxydes d'aluminium et de la groutite MnOOH. La goëthite cristallise dans une maille orthorhombique de groupe d'espace Pnma (n°62).

Il y a principalement deux façons de décrire ou représenter la structure cristalline des oxydes de fer, soit en considérant l'enchaînement des octaèdres et / ou tétraèdres formés à partir d'un cation central et ses plus proches voisins anioniques (ligands oxydes), soit du point de vue de l'arrangement des anions (empilement par plans).

Si on adopte la première possibilité, la structure tridimensionnelle (Figure A-5) est construite à partir « d'octaèdres » légèrement distordus $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ formant des tunnels qui s'étendent suivant la direction $[010]$ et où sont placés les atomes d'hydrogène (non représentés sur la Figure A-5). Chaque « octaèdre » est relié à huit octaèdres voisins par 4 arêtes et 4 sommets ; les atomes d'oxygène se trouvent dans un environnement pseudo-tétraédrique OFe_3H (liaison hydrogène entre O et H) ou $\text{OFe}_3\text{-H}$ (liaison O-H à fort caractère covalent). Les atomes d'oxygène définissent des couches de type hexagonal compact hc (ABA) comme dans l'hématite.

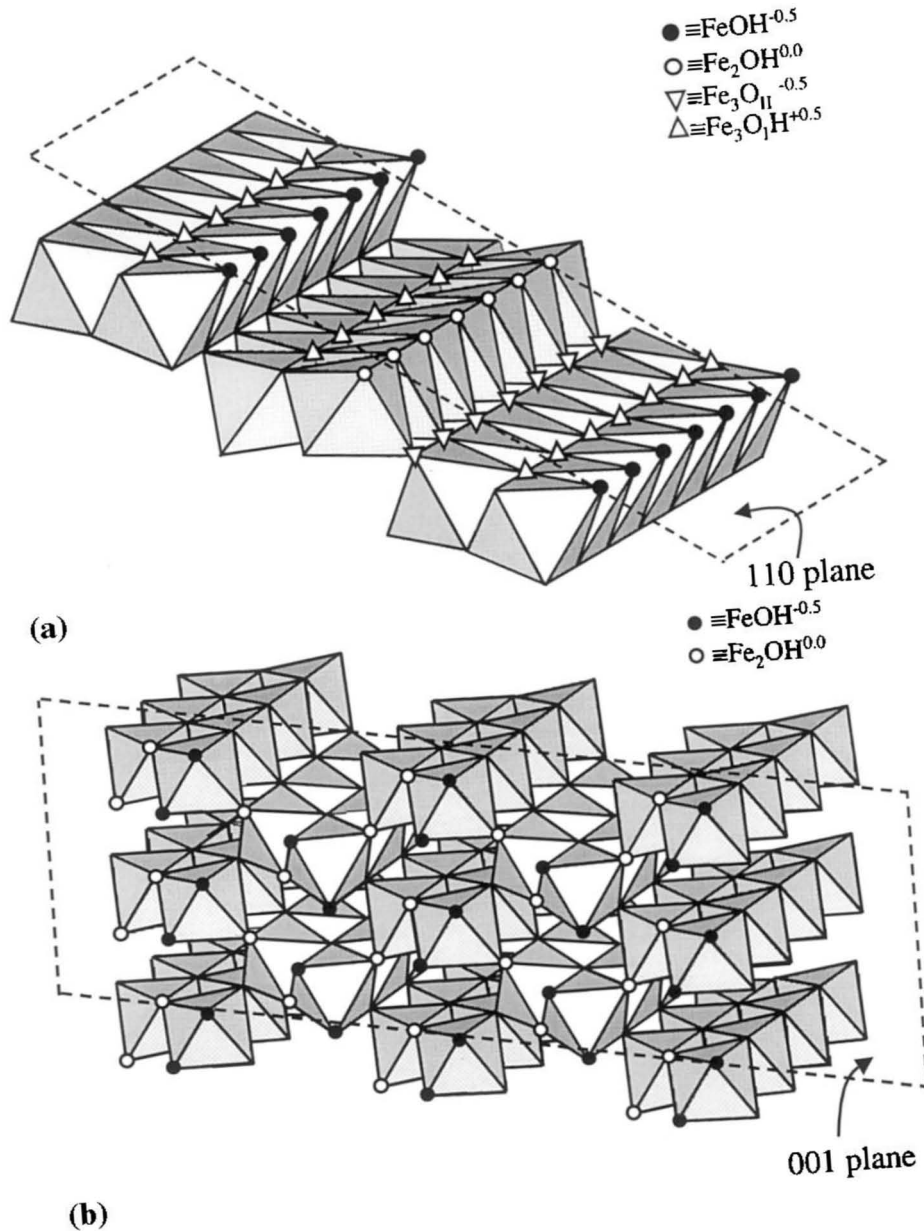


Figure A-5 : Représentation schématique de la structure en volume et de la surface de la goëthite. Répartition des groupes fonctionnels de surface sur les plans dominants (a) (110) et (b) (001). Les symboles indiquent le mode de coordination de l'oxygène de surface avec les atomes de fer (III) sous-jacents. D'après Boily et al. (2001).

La structure de la goëthite peut aussi être décrite comme un arrangement hexagonal compact légèrement déformé (par un glissement relatif des plans successifs) d'atomes d'oxygène dans

lequel les atomes de fer occupent une cavité octaédrique sur deux et avec tous les atomes localisés sur des plans miroirs. Par conséquent, on rencontre deux types d'atomes d'oxygène, O1 et O2, chacun liés à trois atomes de fer et également un atome d'hydrogène pour les O2 tandis que les O1 n'établissent qu'une liaison hydrogène avec un atome H (Yang, et al., 2006).

3. b) Caractéristiques des cristaux et surface

Les particules de goëthite synthétique comportent de nombreux domaines cristallographiques cohérents. D'après des images en microscopie électronique, la germination de la goëthite se produit aussi bien en surface de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qu'au sein de la solution. (Wang et al., 1998). La croissance de cristaux aciculaires à partir de la ferrihydrite prend généralement plus de temps que celle des cristaux jumelés. Ces derniers germent dans la ferrihydrite, tandis que la nucléation des particules aciculaires a lieu en solution (Cornell, 1985b).

Beaucoup de travaux rapportent que les cristaux de goëthite sont délimités par des faces (100), (010) et (001) (Cornell et al., 1974). Ce sont des plans denses du réseau cristallin, dans lesquels l'empilement des atomes est assez compact. Pourtant des images en microscopie électronique (Schwertmann, 1984 ; Schwertmann et al., 1985) montrent que les faces (110) et (021) sont dominantes. L'explication fait intervenir la notion de surface vicinale. Il s'agit d'une face dont l'orientation est voisine d'une orientation cristalline dense (Figure A-6). La désorientation par rapport à la face dense est de 0 à 15° environ. Comme la position des atomes en surface est imposée de façon discrète par le réseau cristallin, la surface des atomes n'est plus un plan mais s'organise en un réseau de marches dont la hauteur correspond à la distance entre deux plans cristallographiques denses.

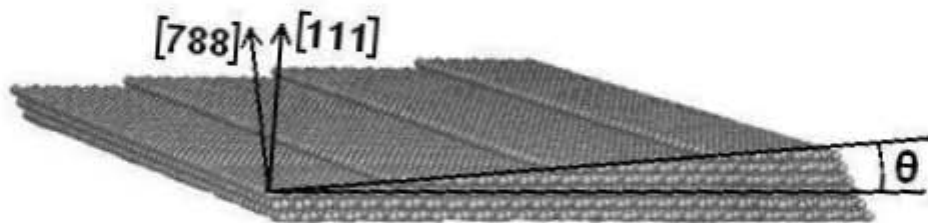


Figure A-6 : Illustration de la notion de face vicinale avec la face (788) vicinale de la face (111) d'un réseau métallique cubique à faces centrées (d'après « Nanoobjets sous contrôle », CNRS publications, 2009)

Dans la goëthite, les faces vicinales de la face (100) trouvées par AFM sont des faces (021). Elles influencent la vitesse de croissance de la face (100) à un degré tel que cette face disparaît et que des faces (110) seules forment des surfaces externes stables (Weidler et al, 1996).

Les tableaux suivants rassemblent des caractéristiques cristallographiques et physiques de la goëthite et l'hématite :

Composé	Système cristallin	Groupe d'espace	Empilement des plans d'anions O ²⁻	Dimensions de la maille (nm)		
				a ₁	a ₂	c
gœthite	Orthorhombique	Pnma ou D _{2h} ¹⁶	ABAB [001]	0,9956	0,30215	0,4608
hématite	Hexagonal	R $\bar{3}c$ ou D _{3d} ⁶	ABAB [001]	0,5034		1,3752

Composé	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Dureté sur l'échelle de Mohs	Ordre magnétique à l'ambiante	Température de Néel (K)
gœthite	4,26	5-5,5	antiferromagnétique	400
hématite	5,26	5-5,5	antiferromagnétique	950

Tableau A-a : Données cristallographiques et physiques de la gœthite et l'hématite.

B) 4. Origines et formation de la gœthite

La genèse de la gœthite peut emprunter plusieurs voies : elle se forme notamment (1) dans les gisements de fer, par altération de minéraux riches en fer (pyrite FeS, etc...), (2) dans les dépôts marins hydrothermaux et (3) par recristallisation progressive de la ferrihydrite.

L'altération d'autres minéraux ferreux/ferriques donne naissance à la gœthite dans certaines conditions. C'est le cas de la magnétite Fe₃O₄, oxyde mixte de Fe(II) et Fe(III). Sous l'effet des intempéries, la magnétite grossière évolue vers la gœthite en passant par la maghémite Fe₂O₃, oxyde de Fe(III) uniquement (Kojima, 1964). La désagrégation de l'hématite commence avec la croissance de cristaux de gœthite aciculaires le long des marches des faces (0001). Quand ces cristaux deviennent plus nombreux, ils s'agrègent en sphères qui forment des rangées le long des directions cristallographiques. Enfin les rangées fusionnent en donnant une croûte de gœthite microcristalline (Bedarida et al., 1973). La parenté entre gœthite et hématite est plus souvent évoquée dans l'autre sens : la déshydroxylation thermique de la gœthite portée à 270°C (Morterra et al., 1983) conduit à sa transformation en hématite (Figure A-3). Mais des dépôts atmosphériques de fines particules minérales contenant du fer sous forme de magnétite, hématite, gœthite ou silicates de fer se transforment en hydroxydes solides par réaction avec la matière organique de la litière forestière et l'humus. Au fur et à mesure que la couche de sol se développe au dessus, les hydroxydes amorphes immergés comme la ferrihydrite, cristallisent en gœthite (Il'ina et Karpachevskii, 1988)

Dans les dépôts marins : les hydroxydes de fer se retrouvent mélangés, à l'état microcristallin, dans la limonite (parfois appelée hématite brune) et constituent le « chapeau de fer ». Il s'agit d'un minerai d'origine sédimentaire qui contient de la gœthite, de la lépidocrocite et en faibles quantités de l'hématite, des hydroxydes d'aluminium, de la silice colloïdale, des minéraux argileux, des phosphates, des arsénates, ainsi que des composés organiques.

Les milieux chlorurés à pH acide (1-2) favorisent la formation d'akaganéite (β -FeOOH) au détriment de l'hématite et la goëthite. Sa transformation ultérieure en hématite / goëthite en présence de germes s'opère par dissolution et reprécipitation. (Posner et Quirk, 1977)

Le processus généralement utilisé au laboratoire pour préparer la goëthite est celui qui transite par la ferrihydrite ou du moins un précipité peu cristallisé d'oxyhydroxyde de fer (III) : le protocole est détaillé un peu plus loin.

En outre, en raison de leur grande stabilité dans des conditions environnementales typiques (présence d'oxygène et humidité), la goëthite et l'hématite figurent aussi parmi les produits d'altération des matériaux ferreux. La goëthite peut être un des constituants de la rouille (Suzuki, Masuko et Hisamatsu, 1974). Par exemple, la spectroscopie Mössbauer (Cook et al. (1999) a permis d'identifier sur un acier les produits de corrosion suivants : goëthite (75 %), lépidocrocite (20 %) et maghémite (5 %). La couche de protection la plus proche du substrat acier est formée de goëthite nanoparticulaire (entre 5 et 30 nm, taille moyenne 12 nm), substituée par du chrome.

Les minéraux renfermant du fer (III) sont aussi impliqués dans le cycle de vie de bactéries ferri-réductrices (par exemple, l'espèce *Shewanella alga* strain BrY) capables d'agir sur la goëthite, la convertit superficiellement en oxyde de fer (II). Elles sont capables par ce mécanisme de survivre en milieu anaérobie (Roden et Zachara, 1996). D'autres micro-organismes, bactéries et champignons sont capables de solubiliser la goëthite en produisant des sidérophores s'ils ressentent une carence en fer (Watteau et Berthelin, 1990).

La goëthite à l'état naturel peut être associée à de la pyrite (FeS), de la sidérite (FeCO₃), de la pyrolusite (MnO₂). Les difficultés que poserait son extraction sans l'altérer à partir du milieu naturel en vue d'obtenir un substrat pur rendent préférable de la synthétiser. En particulier, la cristallinité des minéraux conditionne leur réponse aux procédures d'extraction et pourrait être un paramètre important en science du sol pour justifier des écarts de comportement observés entre échantillons renfermant la même teneur d'un minéral donné (Kuehnel, Roorda et Steensma, 1975).

B) 5. Synthèse de la goëthite au laboratoire

L'étude du transfert de polluants nécessite de travailler sur une certaine variété de goëthite bien caractérisée. La synthèse au laboratoire est la méthode la plus sûre dans ce cas pour garantir la constance de ses propriétés.

La littérature fournit peu de travaux sur l'étude systématique de la synthèse de goëthite.

5. a) Par oxydation-précipitation

Certains auteurs (Solcova et al., 1984) rapportent la synthèse de la goëthite par oxydation et précipitation contrôlée de solutions aqueuses de fer (II) (par exemple FeSO₄). Selon le type de germes cristallins et les conditions réactionnelles, il est possible d'orienter la réaction vers la précipitation d'hématite, goëthite ou leur mélange. La concentration en fer (II) et la vitesse d'agitation peuvent affecter la taille des cristaux obtenus par oxydation à l'air mais une oxydation trop rapide conduit à la lépidocrocite tandis qu'une oxydation trop lente donne de la magnétite (Gilbert et al., 2008).

5. b) Par hydrolyse d'une solution de Fe(III)

Des cristaux de goëthite aciculaire peuvent être obtenus par vieillissement suite à l'hydrolyse d'une solution de nitrate de fer (III) 0,5 M à partir de cristaux extrêmement petits qui se sont formés durant l'hydrolyse lente de la solution mère. Si l'hydrolyse est rapide, les cristaux de goëthite s'apparient en croix quand la croissance épitaxiale a commencé sur des noyaux qui étaient de très petites particules d'hématite. La valeur du pH orientent la croissance vers l'hématite, de l'hématite couverte de goëthite ou des cristaux de goëthite associés par 2 apparemment sans hématite (Atkinson et al., 1968).

5. c) Morphologie des cristaux obtenus

Très fréquemment, la synthèse de la goëthite à partir d'un sel de fer (III) comme source de fer, passe par la ferrihydrite comme phase intermédiaire. La morphologie de la goëthite obtenue en milieu alcalin à 70°C à partir de ferrihydrite dépend principalement du pH du système. Des cristaux de goëthite aciculaire sont obtenus au dessus de pH = 12,2. Les cristaux jumelés épitaxiaux sur hématite prédominent en dessous de 11 et des couples sans hématite sont formés aux pH plus élevés (Cornell, 1985b). Les conditions de départ étant fixées, le pH est directement corrélé à la quantité de ferrihydrite restante et également relié à l'aire spécifique totale (Lewis et Schwertmann, 1980). Si la synthèse s'effectue en présence de KOH et à température plus élevée (essais entre 4 et 90°C), la croissance de cristaux de goëthite plus grands et avec de moins nombreux domaines est favorisée, et l'aire spécifique diminue de 153 à 9 m²/g. (Schwertmann, 1985). A l'inverse, Cabral-Prieto et al. (1998) rapportent une synthèse de goëthite nanométrique (taille de particules entre 7 et 13 nm), superparamagnétique, et dont l'aire spécifique atteint 200 m²/g. Comme on le conçoit de façon assez intuitive, la taille des cristallites et plus généralement le degré de cristallinité dépendent de quelques paramètres essentiels au cours de la synthèse.

B) 6. Facteurs influençant la cristallisation de la goëthite et l'hématite

Les facteurs déterminants pour la cristallinité de la goëthite et de l'hématite sont le pH, la température et la composition du milieu.

6. a) Le pH

La vitesse de cristallisation d'un hydroxyde de fer (III) fraîchement précipité en goëthite augmente de façon continue lorsque la concentration en hydroxydes passe de 0,1 à 2 mol/L. Mais si le vieillissement, défini comme l'évolution spontanée du produit au cours du temps sans agitation, est accéléré par un pH élevé (Baltpurvins, 1996), les cristaux ont tendance à devenir plus petits et leur aire spécifique augmente en conséquence.

6. b) La température

Une température plus élevée que l'ambiante favorise la formation rapide de goëthite à partir du précipité initial presque amorphe. Schwertmann et Cornell (1991) recommandent une température de 70°C pour obtenir une goëthite bien cristallisée en quelques jours. A des températures qui excèdent 80°C, le taux de formation de l'hématite devient de plus en plus rapide par rapport à celui de la goëthite (Collepari et al., 1972), même à pH 12. Des conditions de température hydrothermales (entre 100 et 125°C) accélèrent encore nettement la cristallisation de la goëthite et l'hématite (Christensen et al., 1980), sans grand intérêt pour la préparation de l'une ou l'autre phase pure, puisque les deux apparaissent en mélange.

L'effet des deux facteurs pH et température est additif (Baltpurvins, 1996).

En laissant vieillir un gel d'oxyde de fer amorphe exempt de chlorure, goëthite et hématite se forment conjointement (Collepari, Massidda et Rossi, 1972). La quantité totale de goëthite et surtout la taille des cristaux progressent lentement au cours du vieillissement, induisant un changement de couleur. La taille des cristaux d'hématite est conditionnée en grande partie par la morphologie de la ferrihydrite, celle des particules de goëthite n'est a priori pas limitée.

Ces observations s'expliquent par les mécanismes de conversion de la ferrihydrite en goëthite et hématite (Figure A-3) : la goëthite se forme par dissolution-reprécipitation, tandis que l'hématite résulte de l'agrégation et déshydratation de la ferrihydrite, une transformation presque topotactique. Le pH a une influence prédominante sur la première réaction, la température joue plus sur la seconde.

6. c) La composition du milieu

D'autre part, le vieillissement est sensible à l'anion présent aux côtés du fer en cours de synthèse. L'influence du type d'anion sur la vitesse de transformation de la ferrihydrite en goëthite est reliée à l'affinité des anions pour la surface de la ferrihydrite. La vitesse décroît dans l'ordre : nitrate > chlorure > sulfate (Baltpurvins, 1996). Une hausse de salinité (NaCl) améliore la cristallinité de la goëthite. Toutefois la goëthite risque d'être mélangée à de la lépidocrocite (Taitel-Goldman et Singer, 2002). La présence d'autres anions comme les phosphates qui s'adsorbent fortement en surface de la goëthite gêne sa formation à partir de ferrihydrite (Shaw et al., 2005). L'adsorption de composés organiques tels que les sucres simples dextrose et maltose à la surface de la ferrihydrite ralentissent aussi sa transformation en goëthite et hématite dans la gamme de pH 9-13. (Cornell, 1985a). Plusieurs auteurs décrivent les effets pratiquement analogues de différentes impuretés métalliques sur la formation et la croissance des cristaux de goëthite. (Al, Morozov et al., 1982 ; Ni et Cu, Lussiez et Osseo-Asare, 1981 ; Co, Sahu, 1987 ; Ti, Fitzpatrick et Le Roux, 1976).

6. d) Bilan

En règle générale, la synthèse et/ou le vieillissement à température plus élevée que l'ambiante améliorent la cristallinité de la goëthite ou de l'hématite. L'hydrolyse rapide d'une solution de fer (III) favorise la germination de goëthite, une hydrolyse plus lente joue en faveur de l'hématite (Goni-Elizalde et Garcia-Clavel, 1990). Les cristaux de goëthite qui vieillissent rapidement à pH élevé ont tendance à rester plus petits. On peut déplorer toutefois l'absence

dans la littérature d'étude systématique des synthèses portant à la fois sur le pH, la température et la composition du milieu.

Les ions ou molécules susceptibles de s'adsorber sur les réactants solides sont défavorables à la croissance des cristaux. Bien que les oxydes de fer hydratés amorphes jouent le rôle de piège pour les autres métaux des solutions dans lesquelles ils ont précipité, la présence de ces métaux qui s'incorporent aux cristaux naissants ralentit la transformation de la ferrihydrite en goëthite. La goëthite partiellement substituée qui en résulte est d'autant moins bien cristallisée que sa teneur en métal étranger est plus importante.

B) 7. Formation de la goëthite en présence d'espèces silicatées

En marge des éléments métalliques, le silicium revêt une importance particulière du fait de son abondance dans les roches et de sa présence à faible concentration dans les eaux d'infiltration. Dans la plupart des sédiments naturels, la goëthite présente deux morphologies dominantes : des cristallites multi-domaines et des cristaux aciculaires mono-domaine. Les goëthites qui renferment le plus de Si ont des cristaux plus petits et entachés de nombreux défauts, observables en spectroscopie Mössbauer (Taitel-Goldman et al., 2004). Une addition de Si dans le milieu de synthèse jusqu'à un rapport molaire Si/Fe = 0,1 retarde la croissance cristalline et des bandes d'élongation Si-OH apparaissent sur les spectres infrarouge. Quand Si/Fe = 1, le précipité n'est ordonné qu'à courte distance (Taitel-Goldman et Singer, 2002). Sur la base de mesures statistiques sur les profils de raies aux rayons X. (valeur de 2ζ), Kuehnel et al. (1975) ont établi que la présence de silice dans les solutions d'infiltration des sols empêche la croissance des cristaux et conduit à un moindre degré de cristallinité de la goëthite en particulier, mais pas seulement. Lorsque fer et silicium coprécipitent, la formation de liaisons Si-O-Fe gêne la croissance des oxyhydroxydes de fer. Le ratio Si/Fe = 1 représente un point de transition entre la formation de liaisons Si-O-Fe et Si-O-Si à pH 3 et 5, où des agrégats silicatés apparaissent lorsque l'essentiel des liaisons Si-O-Fe sont formées (Doelsch et al., 2001). En présence d'espèces silicatées (9,6 % molaire), la goëthite (α -FeOOH) qui se forme à partir de ferrihydrite à pH 12,5 donne un mélange de lamelles pseudo-hexagonales et de bipyramides, tandis que sans silicates, les cristaux de goëthite sont aciculaires (Cornell, 1987).

B) 8. Etude infrarouge

La littérature rassemble d'assez nombreuses études infrarouge de la goëthite, à des fins de caractérisation en fonction de différents facteurs mais également pour préciser sa réactivité chimique de surface.

8. a) En volume

Les spectroscopies de vibration fournissent des informations structurales à travers l'interprétation des modes de vibration des liaisons au sein du cristal. La démarche rigoureuse pour relier la minéralogie aux modes de vibration du cristal passe d'abord par une détermination précise du groupe d'espace auquel le minéral appartient : Pnma ou D_{2h}^{16} pour la goëthite et $R\bar{3}c$ ou D_{3d}^6 pour l'hématite. La table de caractères du groupe où apparaissent les représentations irréductibles de la représentation vibrationnelle sert à prédire le nombre de

modes de vibration actifs en infrarouge (et en Raman). La goëthite a 20 modes de vibration actifs en infrarouge: 8 B_{1u} , 4 B_{2u} et 8 B_{3u} ; et 24 modes actifs en Raman : 8 A_g , 4 B_{1g} , 8 B_{2g} et 4 B_{3g} (Weckler et Lutz, 1998) dont on ne trouve pas l'attribution précise dans la littérature. La maille élémentaire de l'hématite possède 24 degrés de liberté vibrationnels qui se répartissent comme suit : 4 modes A_1 non dégénérés totalement symétriques, inactifs en infrarouge (et actifs en Raman), 4 modes A_2 non dégénérés actifs en infrarouge (et inactifs en Raman) et 8 phonons doublement dégénérés actifs en infrarouge (et en Raman). Moyennant quelques données supplémentaires sur les masses atomiques et les énergies de liaison, il est possible de calculer un spectre théorique. Le spectre expérimental permet en comparaison un retour d'information, par exemple sur les liaisons hydrogène internes.

Cambier (1986a et b) relie les variations spectrales à l'ordre cristallin et la taille de particule. Les vibrations d'élongation OH se divisent en deux composantes actives à hautes fréquences, plus deux inactives à basses fréquences. Deux modes différents de déformation existent du fait du partage des sites en 2 groupes. Les bandes de vibration de réseau à 630 et 400 cm^{-1} correspondent aux élongations Fe-O ou Fe-OH, approximativement parallèles aux axes cristallographiques a et c, donc respectivement sensible et insensible à la forme de particule, pourvu qu'elle reste allongée selon c.

La faible cristallinité de plusieurs goëthites (non-substituées) se caractérise notamment dans la maille élémentaire, par une liaison hydrogène plus faible, ce qui augmente la fréquence de vibration OH et abaisse les fréquences de déformation angulaire. Aussi une augmentation du paramètre a et un changement des liaisons Fe-O, qui pourrait correspondre à une petite inclinaison des octaèdres, abaissent la fréquence de la bande à 630 cm^{-1} , particulièrement sensible à la cristallinité.

Weckler et Lutz (1998) ont mené une étude infrarouge détaillée des différentes variétés cristallines d'oxyhydroxyde de fer (FeOOH) et de leurs analogues deutérés. Ils discutent en particulier des bandes correspondant aux vibrations et librations OH, car il s'agit des meilleures sondes de l'environnement de la goëthite. Dans ce cas, les signaux de surface prennent aussi une grande importance.

8. b) En surface

La perturbation des liaisons en surface conduit à l'apparition d'un signal spécifique de ces groupements. En particulier, la grande sensibilité de la spectrométrie infrarouge aux vibrations des liaisons O-H a permis la caractérisation des groupements hydroxyles en surface de la lépidocrocite (Lewis et Farmer, 1986) ou de la silice (Burneau et al., 1990a ; Burneau et al., 1990b ; Burneau et Carteret, 2000 ; Gallas et al., 1991 ; Humbert, 1991 ; Zaborski et al., 1989). Des études similaires et systématiques sont parues à propos de la goëthite.

En 1974, Russell et al. (1974) ont identifié les bandes d'absorption infrarouge des groupes FeOH de surface de la goëthite (nue et phosphatée) par traitement avec D_2O suivi de son élimination. Ils concluent que les structures de surface de la goëthite sont bien définies et intimement liées aux structures du cœur du cristal et montrent aussi l'intérêt de l'adsorption d'espèces étrangères pour étudier la surface des oxydes. La surface de la goëthite comporte des oxygènes de surface mono-, di- et tri-coordinés dont certains forment des hydroxyles (mono- et dicoordinés).

Des groupes binucléaires $(\text{FeO})_2\text{POOH}$ établissant un pont entre des ions Fe^{3+} adjacents ont été observés sur les faces 100 de la goëthite phosphatée par Parfitt et al. (1976). Sur des surfaces mises en présence de D_2O , 3 sortes de OD apparaissent sur la goëthite non traitée, 2 sur la goëthite fluorée et 4 sur la goëthite phosphatée (Figure A-5). Le spectre de la pyridine

adsorbée montre que la goëthite et la goëthite phosphatée possèdent des sites acides au sens de Lewis uniquement sur les faces des bords mais pas d'activité de Brönsted (Parfitt et al., 1976). A température et pression ambiantes se produit une chimisorption progressive de CO₂ sur la goëthite : CO₃²⁻ se forme sur les surfaces humides, avec une conversion partielle en HCO₃⁻, tandis que CO₃²⁻ et HCO₃⁻ se forment sur les surfaces sèches (Russell et al., 1975).

Selon Boily et Felmy (2008), deux groupes d'hydroxyles se distinguent sur la base de leur différence d'affinité pour le proton. Les hydroxyles du groupe I apparaissent par deux paires de bandes à 3698/3541 et 3660/3490 cm⁻¹ ; les hydroxyles du groupe II se manifestent par des bandes à 3648 et 3578 cm⁻¹ quand la surface est plus chargée en protons. Ces 2 groupes ont été identifiés respectivement aux hydroxyles principalement mono- et dicoordinés.

II. C) Matériaux mixtes

La fragilité des assemblages minéraux naturels vis-à-vis des procédures d'extraction risquant de les dénaturer impose le recours à des techniques et approches expérimentales non invasives pour décrire leur chimie de surface et réactivité sans artefact. Par conséquent, l'étude de ces phases au laboratoire n'est possible que sur des matériaux approchants obtenus par voie de synthèse.

La synthèse de matériaux mixtes « sable/oxyde de fer » a très rarement été étudiée de façon systématique pour optimiser la préparation de silice enrobée d'oxydes de fer. Scheidegger et al. (1993) est l'une des premières références citées pour la synthèse et l'étude de goëthite sur du sable. En faisant varier différents facteurs, Xu et Axe (2005) ont atteint des teneurs entre 0,59 et 21,36 mg Fe/g de solide. Ces auteurs soulignent l'importance prépondérante de la granulométrie du quartz ; la température, la concentration initiale en fer et le temps de contact important moins. Les dépôts produits ne sont pas uniformes et se concentrent dans les zones concaves et rugueuses. Les résultats infrarouges suggèrent la formation de liaisons chimiques entre l'oxyde et la surface de la silice (Xu et Axe, 2005)

Lo et Chen (1997), en cherchant à préparer des oxydes de fer hydratés, notent qu'une plus grande quantité de fer a été déposée sur le quartz dans la gamme de pH les plus bas (0,5-2,0). Ultérieurement, le dépôt d'oxyde de fer produit est plus résistant à la dissolution en milieu acide ou basique que ceux obtenus à pH entre 8,0 et 11,0. Mais outre le risque de dissolution importante du quartz, les pH très acides ne sont pas compatibles avec la préparation de goëthite.

Les 2 méthodes principales pour produire du sable recouvert de goëthite sont les suivantes :

- méthode par précipitation utilisant du chlorure ou sulfate de fer (II) (Schwertmann et Cornell, 2000)
- méthode par adsorption en utilisant de la goëthite pure (Scheidegger et al., 1993)

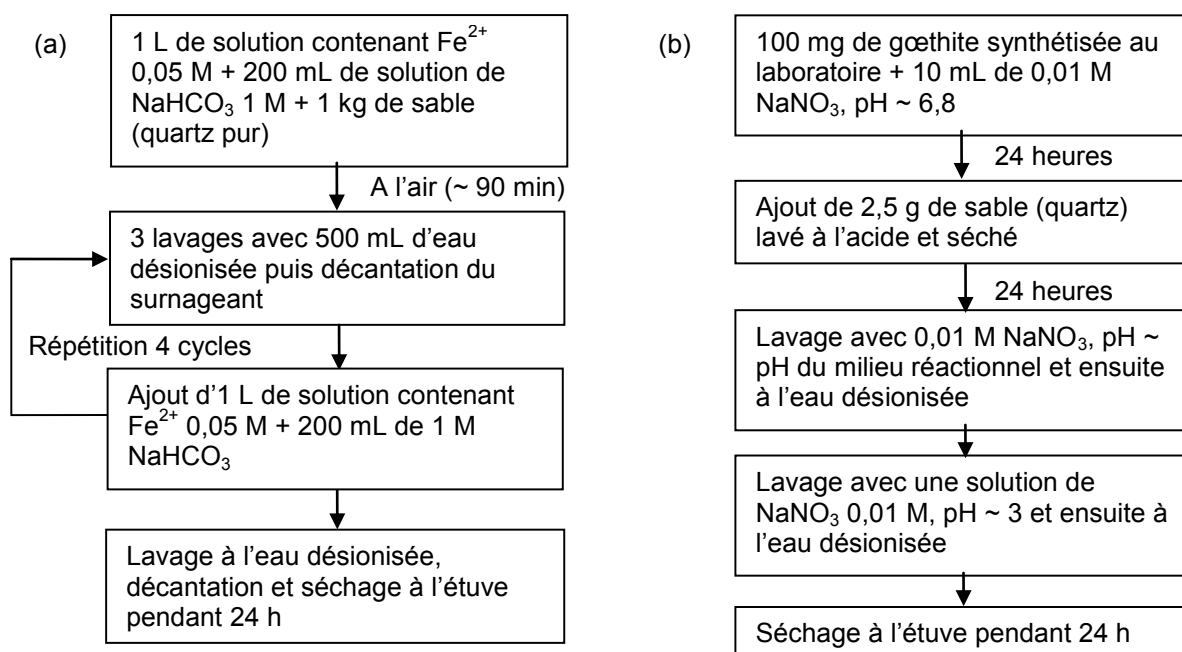


Figure A-7 : Exemples de protocoles pour préparer du sable recouvert de goëthite (a) par précipitation et (b) par adsorption (d'après Loganathan et al., 2008)

Les schémas des protocoles de synthèse sont présentés sur la Figure A-7. Dans la méthode par précipitation, la source de fer peut être aussi bien du sulfate que du chlorure ferreux. La méthode par précipitation permet de mieux contrôler la quantité de fer déposée sur le quartz. L'assemblage silice-oxydes de fer (ou d'aluminium) dans une colonne permet de représenter respectivement les surfaces chargées négativement et positivement qui coexistent dans les milieux de subsurface que sont les sols.

III. Charge de surface et phénomènes d'adsorption

Une grande majorité des réactions naturelles (dissolution, précipitation, oxydoréduction...) sont des réactions de surface et non des transformations volumiques. La charge de surface est un paramètre clé pour comprendre les réactions qui s'y déroulent et mérite d'être définie précisément. La plupart des travaux fondamentaux concernant la charge de surface des oxydes a porté sur quelques oxydes métalliques de référence. Les principaux sont les oxydes de silicium SiO_2 (silice, quartz), les oxydes de titane TiO_2 (anatase, rutil), les oxydes et hydroxydes de fer (hématite, magnétite, goëthite) et les oxydes et hydroxydes d'aluminium (alumine, gibbsite) (Dzomback et Morel, 1990). Ces minéraux présentent en effet de nombreux avantages pour l'étude de l'interface : ils sont représentatifs des milieux naturels, leur structure cristallographique massive est connue et ils sont stables en solution aqueuse.

III. A) Charge de surface

A) 1. Définition de la charge de surface

La charge d'une surface d'oxyde en milieu aqueux dépend à la fois des propriétés intrinsèques du solide et des paramètres physico-chimiques de la solution (composition, pH et Force Ionique). La nature du métal, la coordination de l'atome d'oxygène selon les faces cristallines, et dans une moindre mesure l'environnement (électrolyte...), conditionnent les propriétés d'échange protonique, c'est-à-dire le caractère acido-basique de cet oxyde. La charge d'une surface dépend du degré de protonation des groupes de surface et de la présence d'ions sorbés (Jodin, 2004).

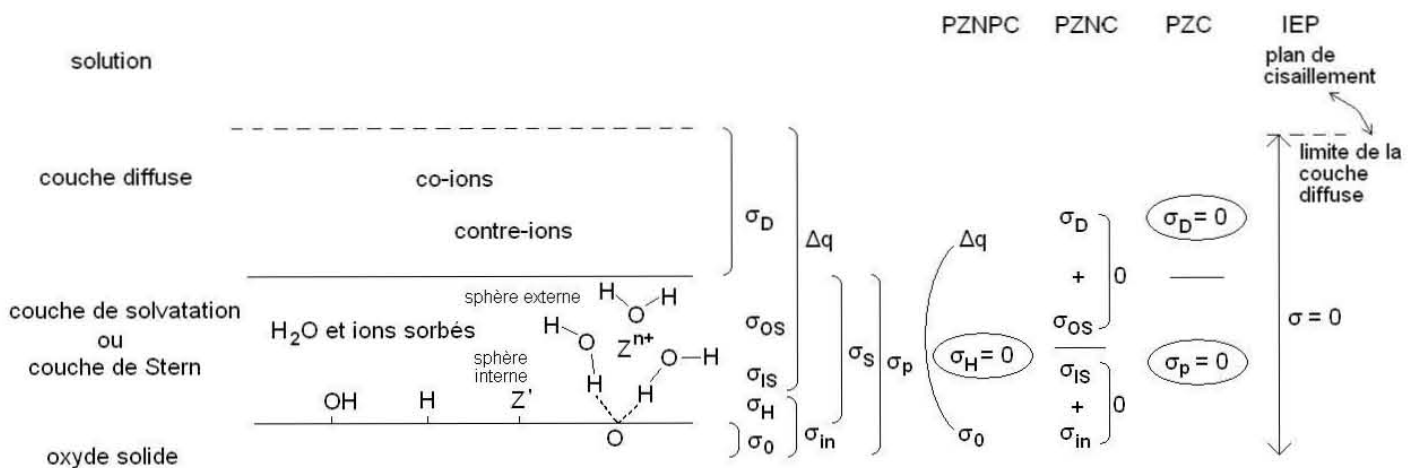


Figure A-8 : Schéma de l'interface oxyde-solution selon le modèle de la couche diffuse ; définition des charges et des points de charge nulle.

Basée sur les travaux de Sposito (1998), la schématisation de la Figure A-8 peut être adoptée pour une interface oxyde-solution selon le modèle de la couche diffuse (ou modèle de la double couche électrique).

La surface de l'oxyde est décrite en faisant appel à trois régions :

- l'extrême surface du solide (le volume du solide sans charge nette, n'apporte pas de contribution à la charge de surface),
- une couche de solvation ou couche de Stern présente à l'interface (cette couche fine contient des molécules d'eau et les espèces sorbées),
- la couche diffuse qui contient des molécules d'eau et des co- et contre-ions non liés ayant pour effet de contrebalancer les charges et d'assurer l'électroneutralité de l'ensemble.

La charge de surface de l'oxyde ou densité de charge totale de la particule sera notée ζ_p , elle est la somme de la charge de surface d'origine structurale ζ_0 et de la charge de la couche de Stern ζ_S . Si on appelle ζ_D la charge de la couche diffuse, l'électroneutralité du système impose que :

$$\zeta_p + \zeta_D = 0$$

Sposito, se situant dans la continuité des travaux de Stumm sur les charges de surface, définit trois grandes catégories distinctes de charges à l'interface :

- les charges structurales propres aux sites de surface ζ_0 ;
- les charges dues aux protons et hydroxydes présents en surface ζ_H ;
- les charges portées par les ions autres que H^+ et OH^- sorbés dans la couche de solvation (chimisorption ou physisorption) ou présents dans la couche diffuse Δq .

L'électroneutralité s'écrit cette fois :

$$\zeta_0 + \zeta_H + \Delta q = 0$$

A-ii

Il est utile encore pour donner les définitions relatives aux points de charge nulle d'introduire quelques appellations supplémentaires :

- la charge intrinsèque $\zeta_{in} = \zeta_0 + \zeta_H$
- la densité de surface des charges dues aux complexes de sphère interne ζ_{IS} , c'est-à-dire la charge nette de surface des ions, hormis H^+ et OH^- , qui ont formé des complexes de sphère interne avec les groupes fonctionnels de surface
- la densité surfacique des charges dues aux complexes de sphère externe ζ_{OS} , c'est-à-dire la charge nette de surface des ions, hormis H^+ et OH^- , qui ont formé des complexes de sphère externe avec les groupes fonctionnels de surface

Par conséquent, la densité de charge totale de la particule est égale à : $\zeta_p = \zeta_{in} + \zeta_{IS} + \zeta_{OS}$

A) 2. Points de charge nulle

Comme il est difficile de délimiter les zones constituant l'interface (surface du solide, couche de solvation et couche diffuse), la définition des catégories de charges associées est délicate. Le point de charge nulle (Point of Zero Charge, PZC) a été bien défini pour la première fois par Parks et de Bruyn (1962). Selon la manière de classer les charges à l'interface, par exemple entre charges de surface et charges appartenant à la double couche ou charges structurales des sites et charges des ions au voisinage de la surface, différentes définitions de points particuliers associés à une charge nulle ont été proposées et sont récapitulées dans le Tableau A-b :

- le PZNPC : *Point of Zero Net Proton Charge* défini par $\zeta_H = 0$ donc $\zeta_0 = -\Delta q$.

Il correspond au pH pour lequel les charges liées à la présence de protons et d'hydroxydes adsorbés se compensent parfaitement. Il est le plus souvent défini à partir de courbes de charges obtenues par titrages potentiométriques, le PZNPC se situant théoriquement à l'intersection des courbes obtenues pour différentes forces ioniques (variations de Δq en fonction du pH).

- le PZNC : *Point of Zero Net Charge* caractérisé par $\zeta_{in} + \zeta_{IS} = 0$.

Il est défini comme le pH pour lequel la charge de la particule incluant tous les ions adsorbés par des complexes de sphère interne est nulle.

- le PZC : *Point of Zero Charge* traduit par « point de charge nulle », défini par $\zeta_p = 0$.

Il correspond au pH pour lequel la charge totale de la particule (comprenant la surface de l'oxyde et la couche de solvation) est nulle. Il peut être représentatif d'une absence totale de charge ou d'une exacte compensation des charges positives et négatives présentes dans la double couche.

- le point isoélectrique (PIE en français, IEP pour *Isoelectric Point* en anglais) correspond au pH pour lequel la surface englobant un ensemble électriquement neutre autour de la particule (frontière entre la couche diffuse et le cœur de la solution) coïncide avec le plan de

cisaillement de la particule. C'est le pH pour lequel les particules sont immobiles dans un champ électrique.

Symbole	Nom	Définition
PZC	Point of Zero Charge (point de charge nulle)	$\zeta_D = 0$ ou $\zeta_p = 0$
PZNPC	Point of Zero Net Proton Charge	$\zeta_H = 0$
PZNC	Point of Zero Net Charge	$\zeta_{OS} + \zeta_D = 0$ ou $\zeta_{in} + \zeta_{IS} = 0$

Tableau A-b : Principales appellations et définitions de points de charge nulle (Sposito, 1998).

En l'absence d'adsorption de cations ou d'anions ($\zeta_{IS} = \zeta_{OS} = 0$), PZNPC et IEP sont identiques au point de charge nulle (PZC). Comme la donnée expérimentale recherchée est souvent le PZC, cette propriété est exploitée pour déterminer le PZC par titrage potentiométrique en fonction du pH. La consommation de H^+ ou OH^- est en lien direct avec le nombre de sites de surface.

A) 3. Aspects expérimentaux

Hormis sur des surfaces idéalement propres, ces mesures sont toujours délicates, ce qui se traduit par des disparités importantes entre les valeurs de PZC mesurées pour un même matériau. Ainsi, les valeurs de PZC de la goéthite rapportées dans la littérature varient entre 7,0 et 9,5 (Gaboriaud et Ehrhardt, 2003).

- des variations de pureté, de structure cristalline ou de morphologie d'un échantillon à l'autre. Selon la morphologie et en lien avec l'aire spécifique totale, la proportion des faces cristallines 001 et 101 par exemple, ayant chacune leur propre PZC, n'est pas la même, impliquant une variation du PZC d'ensemble (Gaboriaud et Ehrhardt, 2003) ;
- des historiques de traitement physico-chimiques et thermiques différents ;
- des problèmes de contamination extérieure se traduisant par des sorptions indésirables et difficilement quantifiables, comme c'est le cas avec les carbonates sur la goéthite (Gaboriaud et Ehrhardt, 2003).

Le PIE s'obtient par mesure de mobilité électrophorétique en fonction du pH ou zétamétrie, à l'intersection commune entre les courbes tracées à différentes forces ioniques. Plus la force ionique est élevée, plus la charge de surface des particules est écrantée. A la différence des titrages potentiométriques, cette méthode prend en compte les ions de la couche diffuse. Le potentiel zéta est une mesure de l'intensité des forces attractives ou répulsives entre particules solides en suspension.

Les différentes techniques donnent donc accès à une mesure de charge de surface, à une distance plus ou moins proche de la particule elle-même. Le Tableau A-c rassemble des informations sur la surface de la goéthite et celle de l'hématite

Composé	goëthite	hématite
teneur massique en Fe (théorique)	0,63 %	0,70 %
gamme d'aires spécifiques rencontrées (m ² /g)	15-200	2-200
PZC	7,0-9,5	6,8-9,0
principales faces exposées ⁽¹⁾	(100), (010), (110), (021)	(100), (110), (012), (104), (108), (113)
contamination fréquente	- en surface : carbonates - en volume : Al substitué au fer	

Tableau A-c : Quelques caractéristiques chimiques et de surface de la goëthite et l'hématite.

(1) Barron et Torrent, 1996.

Dans les assemblages minéraux, la charge de surface ne peut être prédite ni à partir de la minéralogie des cristaux en volume ni en combinant la réactivité de surface connue des phases minérales prises une par une (Bertsch et Seaman, 1999).

III. B) Représentation de l'interface minéral-solution aqueuse

Depuis une quarantaine d'années, de nombreux travaux expérimentaux se sont attachés à la représentation et à la modélisation de l'interface minéral-solution aqueuse.

Des modèles macroscopiques dits modèles à 2 pKa ont été développés en particulier par Stumm et al. (1970, 1980, 1992). Ils considèrent que les sites hydroxylés de la surface d'un oxyde ont tous un caractère amphotère avec les mêmes pKa. La surface présente simultanément des groupements hydroxyles dans les trois états d'hydratation possibles, portant chacun une charge entière (-1, 0 ou +1) et distribués de façon assez homogène qui contribuent à la charge de surface globale.

Les modèles de complexation de surface s'appuient sur les lois d'action de masse et bilan de masse, ainsi que les équilibres chimiques de spéciation, analogues aux équilibres de complexation en phase aqueuse, pour décrire la formation des complexes de surface (Dzombak and Morel, 1990; Davis and Kent, 1990; Davis et al, 1998). Le modèle le plus répandu, a été développé dans les années 1990 par Hiemstra et al. Contrairement aux modèles à 2 pKa, cette approche dite MUSIC (Multi Site Complexation) nécessite des données cristallographiques mais elle donne d'excellentes interprétations qualitatives des phénomènes observés (Hiemstra et al., 2007). La surface est supposée présenter différents types de sites capables chacun de ne donner qu'une seule réaction de protonation/déprotonation décrite par son pKa. Les atomes d'oxygène en surface portent une charge formelle fractionnaire. La répartition de ces différents types d'oxygène de surface dépend de la face cristalline considérée. La Figure A-5 en donne un exemple dans le cas de la goëthite. Boily et al. (2001) ont étudié l'affinité des groupes fonctionnels de surface de la goëthite pour les protons avec le modèle (MUSIC) considérant des oxygènes de surface simplement, doublement et triplement coordonnés par rapport aux atomes de Fe(III) sous-jacents. Ces auteurs concluent que ce sont principalement les O mono- et tri-coordinés qui sont responsables du comportement de charge de la goëthite dans la gamme de pH 2-11. Le modèle MUSIC et plus encore sa version améliorée Charge Distribution Multi Site Complexation (CD-MUSIC) est donc apte à représenter les hétérogénéités de surface ou les faces cristallines distinctes.

III. C) Les différents mécanismes de sorption aux interfaces solide/liquide

L'adsorption est un phénomène se produisant à l'interface gaz-solide ou liquide-solide par lequel des molécules ou des ions (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant). Le phénomène inverse est appelé désorption. Selon l'énergie mise en jeu lors de ce processus, on distingue classiquement physisorption et chimisorption. La physisorption s'explique par des interactions électrostatiques, de Van der Waals ou des liaisons hydrogènes. La chimisorption, plus énergétique, va de paire avec la formation de liaisons chimiques avec un certain caractère covalent. D'autres auteurs, notamment dans le cas des ions, préfèrent parler d'adsorption de sphère externe (non spécifique) et d'adsorption de sphère interne (spécifique). Dans le premier cas, l'ion adsorbé conserve sa sphère d'hydratation et n'est pas en contact avec la matrice. Dans l'adsorption de sphère interne en revanche, l'ion perd son cortège de molécules d'eau et forme une liaison chimique avec la surface.

Différents mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide ont été identifiés :

- la précipitation / dissolution
- l'échange d'ions
- la complexation de surface
- la précipitation de surface

C) 1. Précipitation/dissolution

Lorsqu'un solide est mis en suspension dans une solution, on observe un phénomène de dissolution partielle. Cette dissolution peut être négligeable ou très importante en fonction du solide considéré et des conditions physico-chimiques de la solution (notamment le pH et la température). Les ions ainsi libérés peuvent participer à des phénomènes de précipitation avec des éléments présents en solution et ceci en impliquant souvent des réactions d'oxydoréduction. Par réaction chimique, une nouvelle phase contenant un élément initialement présent en solution se trouve formée à la surface.

Ces phénomènes de sorption par précipitation suite à une dissolution sont courants avec les oxydes et hydroxydes de fer (Sposito, 1984).

C) 2. Echange d'ions

Le mécanisme d'échange d'ions concerne surtout les solides qui possèdent une charge électrique fixe tels que les argiles, les zéolites et les résines échangeuses d'ions, et qui sont capables de retenir des ions de charge opposée à la leur. Les charges fixes peuvent être dues à des lacunes ou à des substitutions dans le réseau. Le modèle d'échange d'ions s'applique aux cas où la sorption équivaut à un échange d'ions en quantité équivalente entre la phase solide et la phase liquide.

C) 3. Complexation de surface

A l'échelle microscopique, la complexation de surface d'espèces chargées ou neutres se définit comme la réaction entre un soluté réactif et des sites spécifiques de la surface du minéral. Les interactions entre les adsorbats et le solide sont décrites par analogie avec les complexes en solution. La sorption de nombreuses espèces anioniques ou cationiques, y compris H^+ et OH^- qui participent aux équilibres acide-base, peut s'expliquer en termes d'adsorption spécifique par complexation de surface. Les équations-bilans mettent souvent en jeu les espèces de l'eau (échange du proton d'un site hydroxyle contre un cation, fixation d'un oxyanion qui entraîne l'expulsion d'une molécule d'eau...).

Habituellement, les complexes de surface sont classés en deux grands types selon la nature de la liaison formée :

- les complexes de sphères externes formés grâce à des forces de nature électrostatique ou des liaisons hydrogène.
- les complexes de sphère interne se caractérisant par la formation d'une liaison chimique forte à caractère covalent entre l'espèce sorbée et un ou plusieurs groupements $-OH$ de la surface.

Au sein de la double couche, les ions sorbés en sphère interne se trouvent réellement à la surface du solide tandis que les ions formant des complexes de sphère externe sont plus éloignés du solide et délimitent le plan de Stern.

Plusieurs sortes de complexes se différencient par le nombre de liaisons qu'ils comportent (Figure A-9). L'emploi des termes mono-, bi-, tridentate fait référence au nombre de liaisons engagées par une molécule adsorbée. Les termes mono-, bi-, multinucléaire indiquent le nombre de sites de surface (nombre de centres métalliques) intervenant dans la réaction de complexation. Un ligand dont plusieurs atomes établissent une liaison avec un même centre métallique de la surface peut être qualifié de chélate, comme en solution. On parle aussi de structure pontante (*bridging*) lorsque deux atomes du ligand se lient avec des sites de surface voisins, à travers un complexe binucléaire.

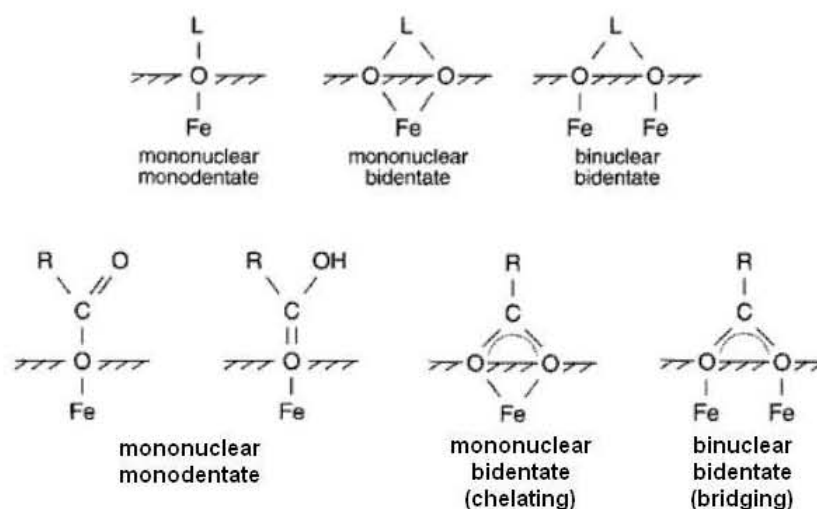


Figure A-9 : Modes de coordination d'un ligand L à la surface d'un oxyde de fer et modes de coordination passant par un groupe carboxylate. Les atomes d'oxygène sont soit ceux de la surface de l'oxyde, soit ceux du ligand en cas d'échange (adapté d'après Schwertmann et Cornell, 1996).

C) 4. Précipitation de surface

La précipitation de surface est un mécanisme de sorption qui peut se produire même si la saturation des sites de surface n'est pas observée. Contrairement à une sorption, la précipitation de surface est indépendante du nombre de sites de surface disponibles.

La composition de la surface est modifiée par l'apparition d'une nouvelle phase dont la composition varie entre celle du solide initial et celle du précipité de surface.

Dans la pratique, il n'est pas toujours évident de distinguer une précipitation d'une complexation de surface qui se limite à une monocouche sorbée (Sposito, 1986). La présence d'un précipité peut se manifester par l'absence de palier lors du tracé des isothermes de sorption. Ceci correspond à l'augmentation du taux de recouvrement avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbat.

La distinction entre précipité de surface et complexe de surface est d'autant moins nette que le mécanisme de sorption varie suivant la zone de pH et la concentration de l'élément à sorber. C'est notamment le cas de la sorption des phosphates sur les oxy-hydroxydes de fer, dont la goëthite. Le mécanisme de sorption passe d'une complexation de surface à faible concentration de phosphore à une précipitation de surface à forte concentration (Li, 2000).

III. D) Les isothermes d'adsorption

Remarque préliminaire : une ambiguïté de langage fait que le mot isotherme désigne tantôt la présentation graphique d'un résultat de mesure brut, tantôt l'équation d'une courbe utilisée pour décrire ce résultat.

L'isotherme d'adsorption (au sens premier) relie la quantité S d'une espèce adsorbée -par unité d'aire, de masse ou de volume d'adsorbant- à la concentration C_e de cette espèce en solution à l'équilibre. Elle présente la réponse globale de l'adsorbant à la présence de l'adsorbat : la courbe tracée est le résultat de tous les phénomènes qui entraînent une baisse de concentration en solution regroupés sous l'appellation générique adsorption ; ainsi elle recouvre des phénomènes multiples tels que la complexation ou la précipitation de surface, l'échange d'ions, l'oxydo-réduction...

Les conditions à respecter pour réaliser une isotherme d'adsorption sont :

- l'équilibre doit être atteint, d'où l'importance d'étudier la cinétique de sorption avant de tracer l'isotherme ;
- les paramètres physico-chimiques doivent être maintenus constants, notamment la température et le pH, la force ionique étant fixée au départ.

La notion d'équilibre ne doit pas occulter l'aspect dynamique du phénomène d'adsorption : l'équilibre est établi quand la quantité instantanée de soluté qui s'adsorbe est égale à la quantité instantanée de soluté qui se désorbe.

D) 1. Classification

L'équation d'une isotherme d'adsorption ne comporte aucune supposition directe quant au mode de liaison impliqué entre l'adsorbant et la surface, c'est une approche phénoménologique.

Selon qu'on considère avant tout l'allure générale de l'isotherme ou l'équation utilisée pour la décrire, différentes classifications des isothermes d'adsorption ont vu le jour.

L'IUPAC a établi une classification des isothermes d'adsorption physiques avec une nomenclature qui utilise les désignations « type I » à « type VI » fondée sur l'allure générale des isothermes.

Les bases théoriques pour la classification des isothermes d'adsorption de solutés en solution diluée ont été posées par Giles et al. (1960). Selon leur pente initiale, ces auteurs distinguent quatre grandes catégories d'isothermes (Figure A-10).

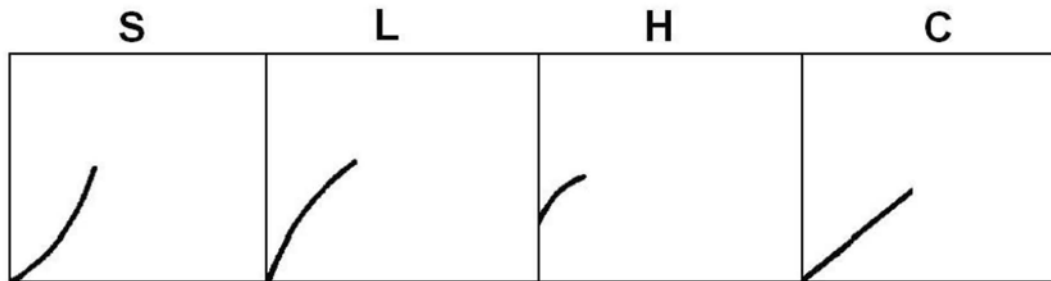


Figure A-10 : Les grandes catégories d'isothermes d'adsorption en solution diluée ; S (*S-shape*), L (*Langmuir*), C (*constant partition*) et H (*high affinity*) (d'après Giles et al., 1974).

Une isotherme de type C est linéaire, une isotherme de type « L » est une isotherme classique de type Langmuir. Une isotherme de type « H » est un cas particulier de l'isotherme de type « L » caractérisée par une très forte affinité et pour laquelle la surface est rapidement saturée. Une isotherme de type « S » présente un point d'inflexion, ce qui signale un processus impliquant au moins deux mécanismes. L'enthalpie d'adsorption sur la surface nue est faible mais augmente dès qu'une certaine quantité d'adsorbat est fixée.

D) 2. Modèles les plus courants

Nous allons décrire maintenant les quelques équations d'isothermes les plus utilisées.

2. a) Isotherme linéaire (ou modèle K_d)

L'isotherme linéaire est le plus simple des modèles empiriques. Elle correspond au cas où la concentration adsorbée est proportionnelle à la concentration à l'équilibre en solution. La relation s'écrit :

$$S = K_d C_e \quad \text{A-iii}$$

Avec S la quantité adsorbée (MM^{-1}), C_e : concentration en solution (ML^{-3}) et K_d le coefficient de partage ou de distribution (L^3M^{-1}) supposé constant au moins dans la gamme de concentration étudiée. Cette relation repose sur les hypothèses suivantes :

- la capacité d'adsorption du milieu est illimitée ;
- l'enthalpie d'adsorption des sites réactionnels est constante, puisqu'elle est proportionnelle à la dérivée de l'isotherme.

Le domaine de validité de ce modèle se limite très souvent aux faibles concentrations en soluté. En outre K_d dépend largement du pH, du rapport solide / liquide, de la présence en

solution de complexants ou ions compétiteurs pour l'adsorption. Et dans de nombreux cas, lorsque K_d deviendrait aussi fonction de la quantité du soluté déjà adsorbée, le concept de coefficient de distribution est tout simplement inadapté.

2. b) Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est décrite par l'équation :

$$S = K_F C_e^n \text{ ou } S = K_F \left(\frac{C_e}{C_0} \right)^n \text{ (forme plus rigoureuse du point de vue dimensionnel)}$$

A-iv

Avec K_F la constante de Freundlich (MM^{-1}), n un exposant ($n > 0$, souvent plus petit que 1, dépendant de la température) et C_0 une concentration de référence (par exemple, 1 mol/L). Cette forme d'équation dont l'isotherme linéaire est un cas particulier, confère à la description un meilleur potentiel d'adaptation. Mais elle n'en demeure pas moins une forme empirique, bien qu'on puisse l'étayer avec des considérations sur l'enthalpie d'adsorption. L'hypothèse d'une capacité de sorption illimitée demeure, ce qui n'est pas physiquement concevable, mais l'isotherme de Freundlich peut convenir aux cas expérimentaux où le palier d'adsorption maximale n'est pas atteint. L'enthalpie d'adsorption des sites réactionnels est une fonction puissance de la concentration en solution.

2. c) Modèle de Langmuir

L'isotherme de Langmuir fait partie aussi des plus couramment employées dans la littérature. Elle a été développée à l'origine pour l'adsorption de molécules gazeuses sur des surfaces solides :

$$S = \frac{K_L S_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{A-v}$$

Avec K_L la constante d'équilibre de Langmuir (L^3M^{-1}) et S_{\max} la capacité maximale d'adsorption (MM^{-1}).

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption de constante K_L et d'une équation de conservation du nombre total de sites :



A-vi

A ce titre, l'approche est satisfaisante sur le plan conceptuel mais elle comporte des hypothèses :

- la surface du solide présente un nombre fini de sites d'adsorption ;
- un seul type de molécules est susceptible de s'adsorber et une seule peut être adsorbée sur chaque site (couche monomoléculaire au plus) ;
- l'enthalpie d'adsorption est la même pour tous les sites et ne dépend pas du degré de couverture de la surface ;
- il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

Ces hypothèses impliquent que la réaction est réversible. Elles sont souvent trop fortes par rapport à la réalité. Mais l'isotherme de Langmuir présente des comportements limites intéressants : à faible concentration, S est proportionnelle à C ; à forte concentration, S tend vers S_{\max} , qui correspond à une saturation monocouche de la surface.



2. d) Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin (ou Tempkin) repose sur celle de Langmuir avec l'idée que l'enthalpie d'adsorption diminue linéairement en fonction de la quantité adsorbée. Le principe d'une diminution d'enthalpie se comprend assez facilement dès lors que les interactions adsorbat-adsorbat sont à dominante répulsive, donc défavorables à l'adsorption. L'expérience en donne de nombreux exemples. En revanche, il est moins évident de justifier pourquoi cette diminution serait linéaire.

La relation entre S et C est de forme logarithmique :

$$S = A \ln(K_T C_e)$$

A-vii

avec A et K_T deux constantes (MM^{-1} et L^3M^{-1}) respectivement. Cette isotherme présente l'inconvénient d'une affinité chimique infinie de la surface (proportionnelle à $\left(\frac{\partial S}{\partial C_e}\right)_{C_e=0}$, enthalpie d'adsorption à $C = 0$).

2. e) Modèle de Brunauer-Emmet-Teller

Une attraction entre molécules adsorbées entraîne aussi une déviation par rapport au modèle de Langmuir. Les molécules ont tendance à se regrouper sur la surface en îlots ou à former des couches multiples avant que toute la surface soit couverte. Ce dernier cas de figure est pris en compte par le modèle de Brunauer-Emmet-Teller (BET en abrégé) associé à l'équation suivante :

$$S = \frac{S_{\max} \frac{C_e}{C_s}}{\left(1 - \frac{C_e}{C_s}\right) \left[1 + (\alpha - 1) \frac{C_e}{C_s}\right]}$$

A-viii

avec C_s la concentration de saturation en solution (ML^{-3}) et α une constante adimensionnelle. Remarque : le modèle BET s'applique bien à l'adsorption de gaz sur des solides, utilisée pour la mesure de l'aire spécifique des solides finement divisés mais non poreux. En cas de porosité, on observe en plus un phénomène d'hystérèse qui s'interprète par la condensation capillaire (un exemple est donné à la Figure B15 du Chapitre B Matériaux et Méthodes). L'adsorption multicouche s'observe aussi avec la vapeur d'eau sur une surface hydrophile.

2. f) Autres isothermes

L'objectif ici n'est pas de passer en revue tous les modèles établis, nous nous limitons donc à ceux qui ont servi dans notre travail.

Les expressions mathématiques plus sophistiquées censées s'adapter mieux aux isothermes d'adsorption expérimentales sont obtenues principalement :

- en combinant des équations parmi les précédentes : isotherme de Langmuir-Freundlich, de Redlich-Peterson...
 - en généralisant un modèle simple au cas de solutions multicomposés ou surfaces à plusieurs types de sites : équation de Langmuir étendue...
 - en ajoutant des termes multiplicatifs pour prendre en compte des phénomènes supplémentaires, par exemple les effets électrostatiques (Van Riemsdijk et al., 1986)
- Mais les considérations de ce genre commencent à s'approcher des descriptions qui se veulent mécanistiques et non plus phénoménologiques.
- L'hétérogénéité de la surface est quelquefois intégrée dans la modélisation par isotherme d'adsorption en utilisant des distributions statistiques des propriétés des sites : l'isotherme de Toth, par exemple, s'obtient en supposant une distribution gaussienne des énergies d'adsorption.

D) 3. Validité des isothermes d'adsorption

La modélisation de l'adsorption à partir d'isothermes obtenues dans des conditions données ne permet pas une extrapolation à d'autres conditions physico-chimiques. En particulier, l'utilisation d'une isotherme unique pour décrire le transfert d'un élément dans une colonne de laboratoire est totalement inadaptée dès que le pH ou la force ionique varient de façon importante.

Notons que la grande majorité des isothermes publiées dans la littérature ont été obtenues en batch et quelques autres en colonne. Or le mode d'obtention de l'isotherme, réacteur discontinu ou colonne n'est pas indifférent. Bajracharya et Vigneswaran (1990) ont remarqué que les isothermes déterminées en réacteur discontinu aboutissent à une quantité fixée inférieure à celles déterminées par expérimentations en colonne.

III. E) Etudes d'adsorption sur la goëthite

E) 1. Ions métalliques

L'adsorption des cations métalliques sur la goëthite a déjà été largement étudiée (Ainsworth et al., 1989, Jinadasa et al., 1995 ; Trivedi et al., 2001). Ceci témoigne que les hydroxydes de fer au même titre que ceux d'aluminium (Kuan et al., 1998), ont été intensément employés à des fins de traitement des eaux. Sigg et Stumm (1981) ont établi les constantes d'équilibre d'adsorption de différents anions et acides faibles (F^- , SO_4^{2-} , acétate, $H_2SiO_4^{2-}$, PO_4^{3-}) sur la goëthite. Les constantes d'équilibre d'adsorption d'une série de ligands à la surface de la goëthite peuvent être corrélées avec les constantes de formation des complexes des mêmes ligands avec Fe^{3+} en solution.

E) 2. Molécules organiques

Les polluants organiques sont habituellement classés en plusieurs familles : hydrocarbures (dont HAP), pesticides, composés pharmaceutiques... L'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque), l'acide gentisique (acide 2,5-dihydroxybenzoïque) et leurs bases conjuguées salicylate et gentisate, ont été retenues dans ce travail car elles ont des spectres de

vibrations relativement simples. Ils ne sont pas les polluants les plus nocifs mais plutôt des modèles en tant que sous-entité d'autres molécules possédants les mêmes fonctions. L'adsorption du salicylate ou de molécules apparentées sur la goëthite pure a déjà fait l'objet de quelques travaux. Boily et al. (2000) se sont intéressés à l'adsorption de composés du type benzenecarboxylate sur la goëthite. Leur étude a mis en évidence des complexes de sphère interne en dessous de pH 6 et des complexes de sphère externe entre pH 3 et 9. Ils ont modélisé la complexation de surface avec un modèle de type MUSIC, en supposant des particules de goëthite avec des surfaces représentées par des plans de la famille {110} (90 % de l'aire spécifique totale des particules) et des plans {001} (10 %). Selon Balistrieri et Murray (1987), le sulfate, présent même à faible concentration, empêche l'adsorption ultérieure de la plupart des acides organiques faibles sur la goëthite, en particulier à bas pH.

E) 3. Apport de la spectroscopie infrarouge : exemple du salicylate sur la goëthite

L'appui de la spectroscopie infrarouge est précieux quand il s'agit de déterminer la structure exacte des complexes de surface. Le salicylate fait partie des anions organiques de faible poids moléculaire assez souvent employé comme sonde moléculaire dans les expériences de sorption.

Zeltner et al. (1986) ont étudié la sorption du salicylate sur la goëthite dans des suspensions colloïdales entre pH 4 et 7, en couplant les techniques de calorimétrie de titration et de spectroscopie infrarouge de réflexion interne dans un cylindre (CIR-FTIR). Ils mettent en évidence que le salicylate s'adsorbe principalement sur la goëthite en formant une structure de chélate dans laquelle chaque ion salicylate remplace deux hydroxyles rattachés au même atome de fer de la surface.

Le travail a été repris par la même méthode expérimentale *in situ* par Yost et al. (1990). Les résultats infrarouge ont été confrontés aux expériences d'isothermes d'adsorption pour relier le taux de couverture du salicylate à la nature du complexe de surface. Aux plus bas taux de recouvrement, tout le salicylate interfacial a une structure de chélate, dans laquelle un oxygène carboxylique et l'oxygène phénolique en ortho sont liés à un atome de fer de la surface de la goëthite (Figure A-11). En cohérence avec la capacité de sorption relativement faible de la goëthite, la contrainte, dans la structure proposée, que chaque ligand sorbé forme deux liaisons avec le même atome de fer, limite le nombre de sites propice à l'adsorption. C'est ce qui amène les auteurs à localiser les sites sur des arêtes du cristal.

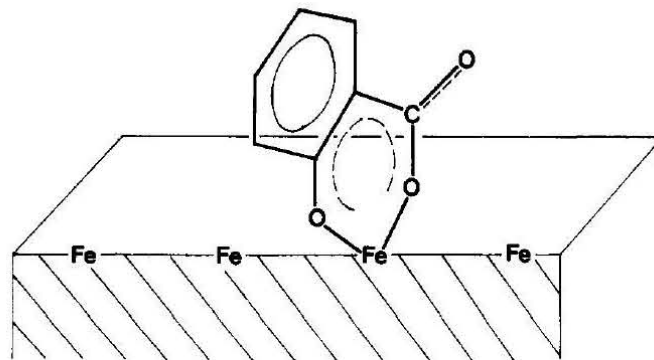


Figure A-11 : Structure du complexe de surface fer-salicylate proposée par Yost et al. (1990).

Quand le recouvrement est plus important, ce complexe coexiste avec des ions salicylates, qui sont faiblement liés dans la double couche.

Biber et Stumm (1994) ont étudié l'adsorption de plusieurs ligands organiques sur différents oxyhydroxydes métalliques. Du fait que les vibrations des liaisons directes métal-ligand absorbent dans la même région que les vibrations métal-oxygène au sein de l'oxyde, la mise en évidence de la liaison a été obtenue en observant les changements dans le spectre du ligand lui-même. La structure proposée à la Figure A-11 a été confirmée mais il est apparu que le salicylate ne se lie pas identiquement à toutes les surfaces d'oxydes métalliques. Mais c'est bien la composition chimique de l'oxyde et non la morphologie (dans le cas d'analogues structuraux comme goëthite et diaspore) qui dicte la structure du complexe de surface.

Tout récemment, avec des expériences en batch et une étude en cellule à circulation, Cooper et Vasudevan (2009) se sont intéressés à la sorption sur la goëthite de 2 isomères de l'acide hydroxynaphtoïque possédant une liaison hydrogène intramoléculaire entre les groupes carboxylique et hydroxyle. Cette configuration fait apparaître des modes de vibration couplés comme dans le salicylate. Le mode de sorption dominant est un complexe de surface à structure bidentée impliquant les groupes carboxylate et phénolate, tout comme dans le cas du salicylate.

E) 4. Critique de ces travaux

Cependant, la grande majorité de ces études d'adsorption de composés solubles sur les minéraux se limitent à des investigations détaillées en batch. Certains travaux abordent aussi le transfert des espèces solubles à travers des colonnes de sol selon le principe suivant : les expériences d'adsorption en batch fournissent les constantes cinétiques et thermodynamiques de l'équilibre d'adsorption. Ces valeurs sont utilisées pour expliquer par la modélisation le comportement expérimental observé sur les courbes de percée en colonne (Petrangeli Papini et Majone, 1997), ou bien les expériences en colonne servent à remonter à ces paramètres pour la comparaison avec le batch (Sjoerd et van der Zee, 1992 ; Moradi et al., 2005 ; Vereecken et al., 1999 ; Delolme et al., 2004). Mais le passage batch-colonne est rarement justifié. Il arrive aussi fréquemment dans les études qui envisagent d'emblée la problématique du transfert de polluants en colonne et tentent de le modéliser qu'aucun parallèle ne soit fait avec l'adsorption de ce soluté sur le même solide en batch (Qafuku et al., 2005).

En d'autres termes, la question suivante est passée sous silence : les mécanismes de sorption sont-ils identiques en batch et en colonne ? Selon Wang et al. (2009), une cause essentielle des écarts observés entre quantités sorbées en batch et en colonne vient du rapport solide/liquide. Mais d'autres raisons peuvent être invoquées : mécanismes de sorption différents, non-équilibres ou accessibilité aux sites réduite en colonne.

IV. Du batch vers la colonne

Une étape intermédiaire entre les expériences en batch et celles en colonne consiste quelquefois à employer des réacteurs en flux ou cellules à circulation. La solution contenant l'espèce à sorber transite au contact d'un lit adsorbant sous forme de film ou plus épais. Mais à la différence d'une colonne, toute la solution n'est pas contrainte de percoler dans les pores de la phase solide.

Le principe des expériences en colonne s'applique aussi bien aux cations majeurs qu'aux espèces présentes à l'état de traces, fortement retenues qui sont d'une importance cruciale

pour l'environnement. Certaines études à caractère environnemental traitent de colonnes non-saturées (Delolme et al., 2000). Le problème, cependant puisque notre objectif était différent (relier les structures moléculaires à l'interface minéral/solution au comportement macroscopique de transport), nous ne nous référons pas à ces travaux dans la suite. Dans notre contexte, nous nous intéresserons uniquement aux milieux saturés, c'est-à-dire dans lesquels tous les vides sont remplis d'eau : la teneur en eau volumique ζ est alors égale à la porosité ε et la répartition de l'eau dans le milieu est invariante au cours du temps.

IV. A) Phénomènes impliqués dans le transport

En l'absence de méso/macropores, un milieu poreux ne comporte pratiquement pas de passages préférentiels, c'est-à-dire d'itinéraires d'écoulement rapides par lesquels la phase aqueuse passe en interagissant peu avec la phase solide. Lorsque l'écoulement est homogène, les solutés sont transportés par la seule phase aqueuse. Dans cette phase, le transport des solutés résulte du couplage de l'advection et de la dispersion hydrodynamique.

1. Advection

Le transport advectif résulte de l'entraînement des solutés par le mouvement global de l'eau. En l'absence d'autres processus, l'advection confère aux solutés la même vitesse moyenne que l'eau.

Remarque : le terme « advection » est préférable à « convection » qui devrait être réservé au sens strict au mouvement d'un fluide sous l'effet d'un gradient de densité, notamment sous l'effet d'un gradient de température.

A) 2. Dispersion hydrodynamique

Même en l'absence de mouvement de l'eau, les solutés diffusent dans toutes les directions de l'espace des concentrations les plus fortes vers les concentrations les plus faibles. Les solutés sont contraints pour diffuser des concentrations les plus fortes vers les concentrations les plus faibles d'emprunter le réseau poral tortueux. Il en résulte un processus de diffusion moléculaire. En cas de mouvement de l'eau, la dispersion des solutés est accrue du fait de la variabilité des vitesses au sein d'un même pore et d'un pore à l'autre du fait de la tortuosité du milieu. Le mélange est facilité essentiellement dans la direction de l'écoulement. Ce processus est appelé dispersion mécanique ou dispersion cinématique. La dispersion hydrodynamique, caractérisée par un coefficient D , résulte de la superposition de la diffusion moléculaire et de la dispersion mécanique.

Pour des solutés non réactifs (ou traceurs) en écoulement permanent, il est possible d'établir des équations physiques régissant leur concentration C en tout point au cours du temps. Dans le cas unidirectionnel, les flux advectif (3) et dispersif (2) se traduisent par une variation de la concentration locale (1) selon :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z}$$

① (2) (3)

Cette équation se rencontre fréquemment sous l'appellation ADE ou CDE (Advection ou Convection Dispersion Equation). Pour appliquer cette équation à un soluté réactif vis-à-vis de la matrice poreuse, il convient d'ajouter un terme qui prenne en compte tous les phénomènes physico-chimiques affectant son trajet dans la colonne.

IV. B) Le modèle eau mobile-eau immobile (Mobile-Immobilized Water, MIM)

Dans le cas de porosité très hétérogène, l'écoulement peut résulter de la juxtaposition de différentes fractions d'eau avec différentes mobilités. Le milieu poreux offre des passages préférentiels tandis que l'eau est très peu mobile dans les zones microporeuses. L'écoulement n'est plus homogène, dans la mesure où il y a plusieurs écoulements propres à chaque fraction d'eau. Une expérience préalable avec un traceur peut révéler l'existence d'un transport d'eau régionalisé dans une colonne, typiquement lorsque le profil de la courbe d'éluion en réponse à une injection brève présente un profil fortement asymétrique avec une traînée (Figure A-12).

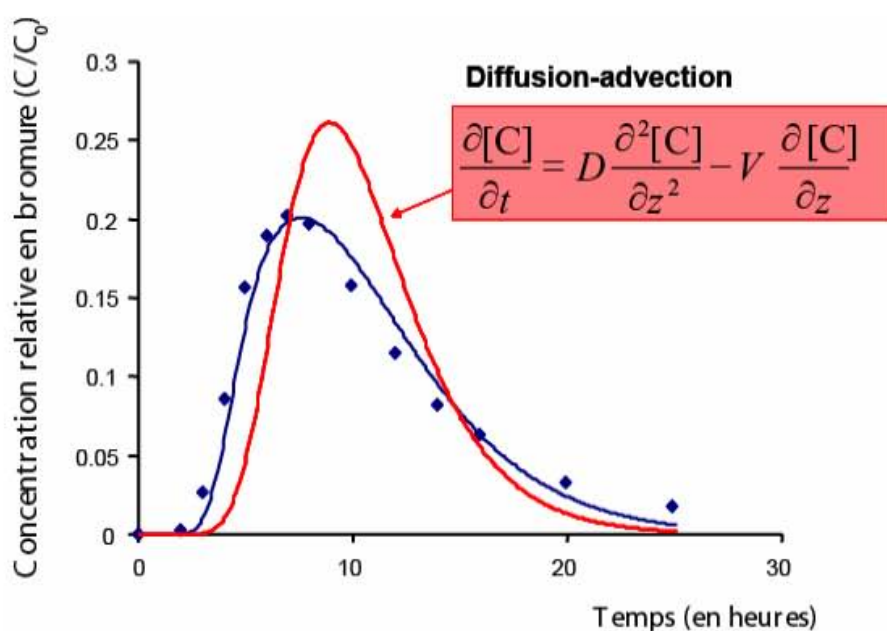


Figure A-12 : Exemple de résultat obtenu lors d'un traçage. Les losanges représentent les données expérimentales et les courbes correspondent aux simulations obtenues avec un modèle d'advection - diffusion (courbe rouge) et à l'aide d'un modèle MIM (courbe bleue). D'après Mermillod-Blondin et al., 2006.

Un modèle conceptuel baptisé MIM (Mobile-Immobilized water) a été développé de manière à décrire l'écoulement dans de tels milieux poreux (Van Genuchten et Wieranga, 1976). Ce modèle repose sur l'hypothèse d'une séparation de l'eau en une fraction d'eau mobile (quantifiée par la teneur volumique en eau mobile ζ_m) et une fraction d'eau immobile (ζ_{im}), assortie d'un coefficient de transfert entre ces deux fractions (noté le plus souvent α). La fraction mobile obéit à l'équation d'advection-diffusion. Cette eau s'écoule dans le milieu poreux et échange avec la fraction d'eau immobile des molécules d'eau et des solutés par diffusion. C'est l'expérience menée avec un traceur qui permet de dire si le recours à ce modèle, qui alourdit les calculs, est nécessaire ou non.

IV. C) Le traçage

Expérimentalement, le comportement advectif-dispersif d'une colonne s'établit par une expérience de traçage. La procédure du traçage permet de rendre observable le déplacement réel de l'eau dans le milieu poreux, entre un point d'origine et un point de détection grâce à une substance appelée traceur. Le champ d'application des traceurs inclut le génie des procédés, les sciences du sol, la médecine... Idéalement, le traceur employé doit avoir en tout point un comportement identique à celui de l'eau qui s'écoule à travers le milieu poreux. Il doit donc être indifférent vis-à-vis du contenu de la colonne, ou du moins présenter un minimum d'interaction avec la matrice poreuse. Sa restitution complète en sortie de colonne en fait une espèce conservative. En pratique, des traceurs anioniques monovalents de petite taille et sans propriétés d'oxydo-réduction sont souvent utilisés car faciles à identifier par une mesure conductimétrique: Cl^- , Br^- notamment. La courbe qui donne la réponse de la colonne à l'injection du traceur s'appelle courbe d'élution (ou de restitution). Le comportement d'un soluté réactif par rapport au traceur permet de déduire l'effet des interactions qu'il a subies, notamment grâce à sa courbe de percée.

IV. D) Adsorption en colonne

Quelques études, notamment celle de Darland et Inskeep (1997) pour décrire la mobilité de l'arsenate AsO_4^{3-} , ont tenté de déterminer l'applicabilité des modèles de transport fondés sur l'équation d'advection-dispersion en utilisant des expressions d'équilibre et de cinétique de sorption variées. Par comparaison des courbes de percée obtenues pour plusieurs vitesses de pores, il apparaît que la percée est plus précoce (Figure A-13) et la quantité de soluté récupérée dans l'éluat augmente lorsque la vitesse de pore est accrue. Des processus diffusionnels plus lents que l'étape chimique d'adsorption de l'arsenate sur l'oxyde de fer contrôlent la vitesse de sorption-désorption pendant le transport (Darland et Inskeep, 1997).

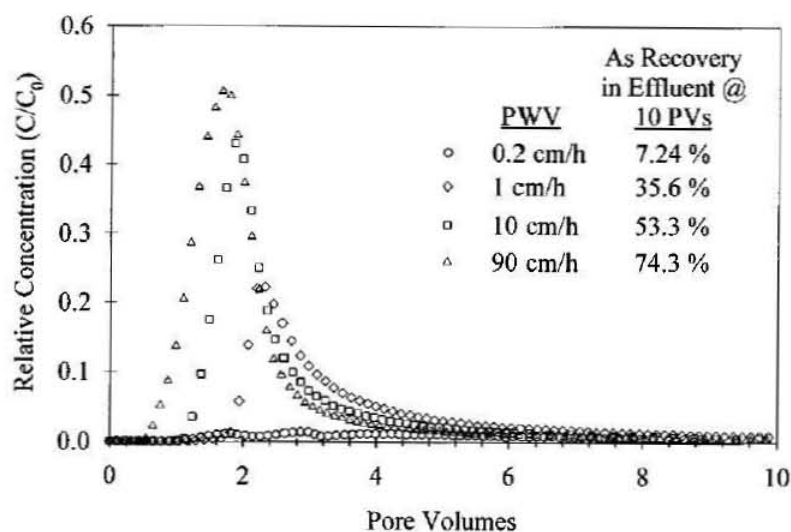


Figure A-13 : Courbes de percée de l'arsenate observées à quatre vitesses de pore différentes (0,2 ; 1 ; 10 et 90 $\text{cm}\cdot\text{h}^{-1}$) en réponse à l'injection d'un volume poreux de solution d'arsenate à 133 μM . Electrolyte de fond : KCl à 0,01 M. D'après Darland et Inskeep, 1997.

Dans la même idée, au sujet de l'uranyle, Gabriel et al. (1998) ont montré que l'adsorption se produisait proche de l'équilibre avec une vitesse de pore égale à 1,21 cm/h tandis qu'elle est loin de l'équilibre à 12,1 cm/h. L'équilibre thermodynamique local est pratiquement atteint lorsque l'échelle de temps caractéristique des réactions de sorption est courte par rapport au temps de séjour dans la colonne.

L'uranium (VI) fait partie des premiers cations dont le transport a été étudié dans des colonnes remplies de sable et goëthite. Selon Gabriel et al. (1998), les courbes de percée asymétriques indiquent une isotherme d'adsorption non-linéaire et/ou une réaction d'adsorption/désorption contrôlée cinétiquement. Dans les expériences en batch, la dissolution de la silice a induit une plus grande compétition des espèces de silice aqueuse avec les ions carbonate et uranyle pour l'adsorption à la surface de la goëthite avec pour conséquence une moindre adsorption d'uranyle que dans les expériences en colonne où la silice dissoute est négligeable. La sorption d'uranyle est bien reproduite par le calcul en faisant l'hypothèse de sites de faible affinité sur lesquels l'adsorption s'accompagne du relargage d'un ou deux protons, et de forte affinité qui libèrent deux protons sous l'effet de l'adsorption. En cas de solutés multiples (potentiels adsorbats), des synergies sont observées, c'est ce qui interdit de combiner simplement les résultats obtenus avec des solutés pris un par un. Ainsi la présence de phosphate soit comme co-soluté avec l'uranium (VI) ou préadsorbé, augmente considérablement l'adsorption et donc le retard de l'uranium (VI). L'adsorption d'uranium (VI) et celle des phosphates sont limitées par la cinétique du transport en colonne et non complètement réversibles. Des limitations cinétiques plus prononcées lors de la désorption que lors de l'adsorption ont été observées (Cheng et al., 2004).

IV. E) Modélisation couplée du transport et de la réactivité chimique

La modélisation du transport réactif comprend le transport hydrodynamique et les interactions physico-chimiques avec la matrice. Elle doit tenir compte des éventuels effets cinétiques d'origine physique ou chimique. Du point de vue modélisation, différents codes de calcul ont vu le jour au cours des 20 dernières années. L'approche numérique des problèmes de transport réactif implique de coupler chimie et transport, c'est-à-dire un algorithme résolvant le volet hydrodynamique et un code dédié à la partie physico-chimique (ou biologique, le cas échéant) des phénomènes. La plupart des modèles effectuent le couplage selon deux grandes catégories, les approches globales et les approches séquentielles, itératives ou non. Ces modèles fournissent un outil puissant capable de représenter la plupart des cas de transferts de soluté en colonne de laboratoire.

Nous citons ici pour mémoire quelques-uns des codes les plus courants dans le domaine du transfert géochimique, avant de présenter ceux que nous avons utilisés, HYDRUS et PHREEQC.

Le code de calcul IMPACT (Jauzein et al., 1989) couple un modèle de transport et des réactions d'équilibres chimiques. Il a notamment été plusieurs fois utilisé dans des investigations sur l'échange cationique (Marcos, 2001). Il permet de prendre en compte l'existence d'un ou plusieurs sites réactifs de surface.

Le programme HYDROGEOCHEM (Yeh et Tripathi, 1990) résout de façon itérative les équations en trois dimensions du flux de fluide, du transfert de chaleur et des réactions chimiques.

FITEQL (Morel et Westall, 1975) est un programme conçu pour déterminer les valeurs optimales de constantes d'équilibre ou les concentrations totales en composants à partir de données expérimentales.

CHESS («Chemical Equilibrium of Species and Surfaces» ; Van der Lee, 1993) est un modèle de spéciation spécifiquement développé pour la simulation de l'état d'équilibre de systèmes aqueux complexes. Il est complété par une interface graphique JCHESS. Il est plus orienté vers la composition de la solution que vers les espèces formées en surface.

Le modèle de transport réactif ou « hydrochimique » KIRMAT, a été développé à partir du modèle géochimique thermodynamique et cinétique KINDIS, en intégrant les principaux mécanismes de transport de masse: la convection, la dispersion hydrodynamique et la diffusion moléculaire (Gerard et al., 1998). KIRMAT permet de quantifier le transport réactif à partir d'une représentation en «double porosité».

HYDRUS (Simunek et al., 1996) a été conçu pour l'analyse des flux d'eau et du transport de solutés dans des milieux poreux non nécessairement saturés. Il propose une approche macroscopique de la sorption en décrivant l'interaction entre solide et soluté sous la forme d'une isotherme de Langmuir généralisée. Il offre aussi la possibilité de prendre en compte des conditions initiales et conditions aux limites variées dans le transport et la cinétique des réactions d'adsorption afin de prédire une courbe de percée.

Proposant aussi une approche non-électrostatique, le code PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) autorise la résolution concomitante de la spéciation chimique et du transport d'eau régionalisé, selon une approche séquentielle. Incluant un modèle d'échange de cations, il traite très bien les problèmes de complexation de surface. Pour la description d'un système « batch », PHREEQC s'appuie sur une cellule unique dans laquelle l'équilibre chimique de tous les constituants est calculé. De façon similaire, un système « colonne » est décrit par un transport unidimensionnel avec p cellules successives, chacune d'égale longueur ($z = L/p$, L étant la longueur totale). La solution est transportée de la cellule i à la cellule $i+1$ pendant le pas de temps Δt à un débit défini et avec une dispersion hydrodynamique connue. Après chaque pas de temps, l'équilibre chimique est recalculé dans toutes les cellules (Parkhurst and Appelo, 1999).

V. Bilan

La goëthite et l'hématite, quoique présentes en faible proportion dans les sols (quelques pourcents), font partie des minéraux qui influencent fortement le transfert des polluants métalliques mais aussi organiques véhiculés par les eaux d'infiltration. De nombreuses études en batch ont permis de décrire l'adsorption des espèces dissoutes sur les oxydes de fer, y compris en cas d'adsorption mixte métallique/organique, de compétition ou influence entre adsorbats. D'autre part, les expériences dans des colonnes de sol contenant les mêmes oxydes fournissent des résultats qui ne peuvent s'expliquer uniquement par les données obtenues en batch.

Plusieurs interrogations demeurent en suspens :

- la réactivité des oxydes de fer vis-à-vis des espèces dissoutes est-elle inchangée lorsqu'ils se trouvent associés à d'autres minéraux et non à l'état de phases pures ?
- les mécanismes responsables de la sorption en batch et en colonne sont-ils identiques ?
- en particulier, quelle est la limite de validité de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local en colonne ?
- comment relier le comportement macroscopique d'une molécule en colonne donné par la courbe de percée et la structure des espèces formées en surface à l'échelle microscopique ?

L'ambition de cette thèse, en choisissant un couple molécule organique/oxyde de fer est d'apporter des réponses à ces questions au moyen d'expériences en batch et en colonne couplées à des investigations spectroscopiques infrarouge et Raman. Une bonne compréhension de la chimie de surface des assemblages minéraux complexes est un préalable pour comprendre l'adsorption de composés organiques sur ces solides.

La comparaison batch / colonne doit passer par l'étude microscopique de la surface après sorption et justifiera le passage du système statique au système dynamique avec la même description. Un modèle approprié construit sur ces observations établira le lien entre structure à l'interface et comportement macroscopique de transfert.

Chapitre B: Matériaux et méthodes

Ce chapitre décrit dans une première partie les différents types de quartz que nous avons utilisés puis les oxydes synthétisés et enfin la préparation du matériau mixte jusqu'à la mise en place des expériences en colonne. Il concerne donc aussi bien la préparation et la caractérisation des minéraux employés que les techniques mises en œuvre. Pour éviter une présentation sous forme de catalogue, ce chapitre a été construit dans la perspective des expériences à mener en colonne.

I. Préparation des matériaux mixtes employés en colonne

I. A) Choix du matériau support

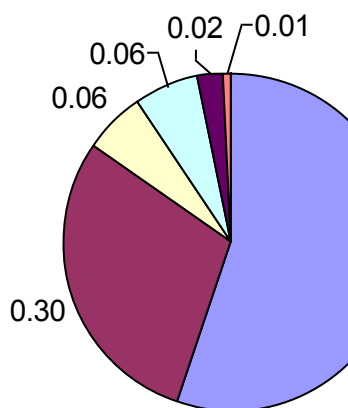
Les choix des préparations d'un matériau adsorbant ont été guidés par l'objectif de pouvoir faire une étude de nos systèmes en colonne. Les échantillons de goëthite pure ne conviennent pas pour réaliser des études de transport en colonne. Sa réactivité importante, ajoutée à une aire spécifique supérieure à 15 m²/g, entraîne des temps de rétention longs si la colonne est remplie de cette seule phase pure. En phase pure, on aurait plus un filtre qu'un modèle de sol naturel. D'autre part, le milieu poreux obtenu en compactant de la goëthite dans une colonne offre une grande résistance à l'écoulement qui amène des pertes de charges élevées et imposerait en entrée une pression problématique pour l'ensemble du circuit (éventuellement, P entrée > 11 bars, la limite de l'appareil).

Ces raisons nous ont conduit à envisager un assemblage de goëthite avec un support peu voire pas réactif dans l'idéal, le quartz sous forme de grains de sable. Cet assemblage très commun (Davis et Kent, 1990) est donc à même de mimer un sol naturel simplifié.

Le meilleur matériau pour la colonne résulte d'un compromis entre : (i) disposer d'un sable suffisamment fin pour fixer une quantité de goëthite correcte pour obtenir, notamment après adsorption, des spectres satisfaisants et (ii) avoir un lit fixe remplissant la colonne, c'est-à-dire retenu par les filtres en téflon aux extrémités de la colonne sans risquer d'obstruer les pores (10 µm). Notons la différence de morphologie entre des grains de quartz de plusieurs dizaines de µm et des particules submicroniques de goëthite qui définissent la texture de l'ensemble de l'assemblage minéral.

En premier lieu, nous nous sommes intéressés au « sable de Fontainebleau » et avons comparé les produits de différents fournisseurs : Carlo Erba, Alfa Aesar, VWR-Prolabo. Outre une première comparaison visuelle, leur distribution granulométrique obtenue après une opération de tamisage, a permis de faire un premier choix (Figure B-1). Les tamis retenus visaient à séparer principalement les grains de taille comprise entre 100 et 200 µm.

Sable Carlo Erba: répartition en fonction de la taille ϕ



Sable PROLABO: répartition massique en fonction de la taille des particules

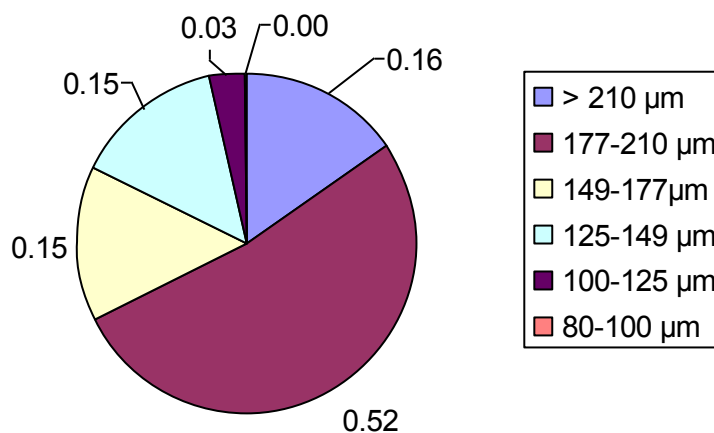


Figure B-1 : Deux exemples de diagrammes de répartition massique des grains de sable de Fontainebleau en fonction de leur taille.

Un seul sable a été retenu pour la couleur uniforme de tous ses grains et sa granulométrie : VWR-Prolabo (seau de 5 kg, réf. 27460.364). Ce sable annoncé par le fournisseur dans la gamme 150-300 μm , présente aussi des grains plus fins (Figure B-1), à vrai dire les plus intéressants pour leur aire spécifique.

Afin que l'écoulement dans la colonne soit relativement uniforme, il importe que la dispersion en taille des grains soit relativement limitée. Dans la fourchette 100-150 μm , les deux fractions retenues ont été réunies, elles représentent 18 % de la masse totale du sable de Fontainebleau VWR-Prolabo. Les grains de 100 à 150 μm sont suffisamment fins pour présenter une aire spécifique qui dépasse 0,1 m^2/g . Ainsi la quantité de goëthite recouvrant les grains (de l'ordre de 2 % en masse) devait permettre l'étude spectroscopique des mécanismes d'adsorption. En dernier lieu, avant d'utiliser ce sable avec de la goëthite, nous l'avons traité par un lavage acide (HCl 1 M) qui décape la surface des grains et élimine les traces d'impuretés métalliques éventuellement présentes (Al, Mg, Fe, Na, K, Ca sous forme d'oxydes).

Ce sable présente un fort effet abrasif vis-à-vis des contenants (verre ou plastique) quand il est agité en suspension et ces suspensions décantent presque instantanément. Pour les études en batch qui nécessitent des ajouts fréquents ou de multiples prélèvements, nous avons essayé de maintenir les particules en suspension par une agitation avec un barreau aimanté, qui ne garantit pas une agitation réellement uniforme. Autrement, nous avons retenu pour un brassage efficace la méthode qui consiste à retourner tête-bêche par rotation un flacon fermé.

Pour acquérir des spectres de surface et pour étudier les aspects minéralogiques, d'autres sables plus fins (quartz concassé fourni par Karl Roth ou quartz en poudre fine de marque Chempur) ont été également étudiés dans les expériences de batch. Leur intérêt principal consiste à augmenter les signaux de surface (vibrations SiO-H) par rapport à ceux du volume des grains de sable. Le quartz Roth se présente sous forme de poudre « blanc gris » dont la majorité des grains a une taille inférieure à 40 μm . La moyenne se situe à 10 μm selon une analyse de la distribution des tailles de particules par diffusion laser, réalisée avec un granulomètre classique (Horiba LA 920). C'est le sable qui a été le plus utilisé par la suite. Quant au plus fin, le quartz Chempur, la taille moyenne des grains a été estimée à environ 1,3 μm avec un appareil du type nanosizer (Malvern Nano ZS au Laboratoire Environnement et

Minéralurgie) qui utilise le principe de diffusion de lumière par les particules en mouvement. Le quartz Roth sédimente trop vite pour ce type d'analyse.

Les techniques de spectroscopies vibrationnelles infrarouge et/ou Raman selon le cas, ont été employées à des fins de contrôle de la phase en présence mais aussi pour obtenir des informations structurales plus détaillées. Tout d'abord, les spectres Raman du sable de Fontainebleau, du quartz Roth (spectre du 13/10/06), et de la silice Chempur indiquent sans ambiguïté qu'ils sont constitués exclusivement de quartz (Figure B-2).

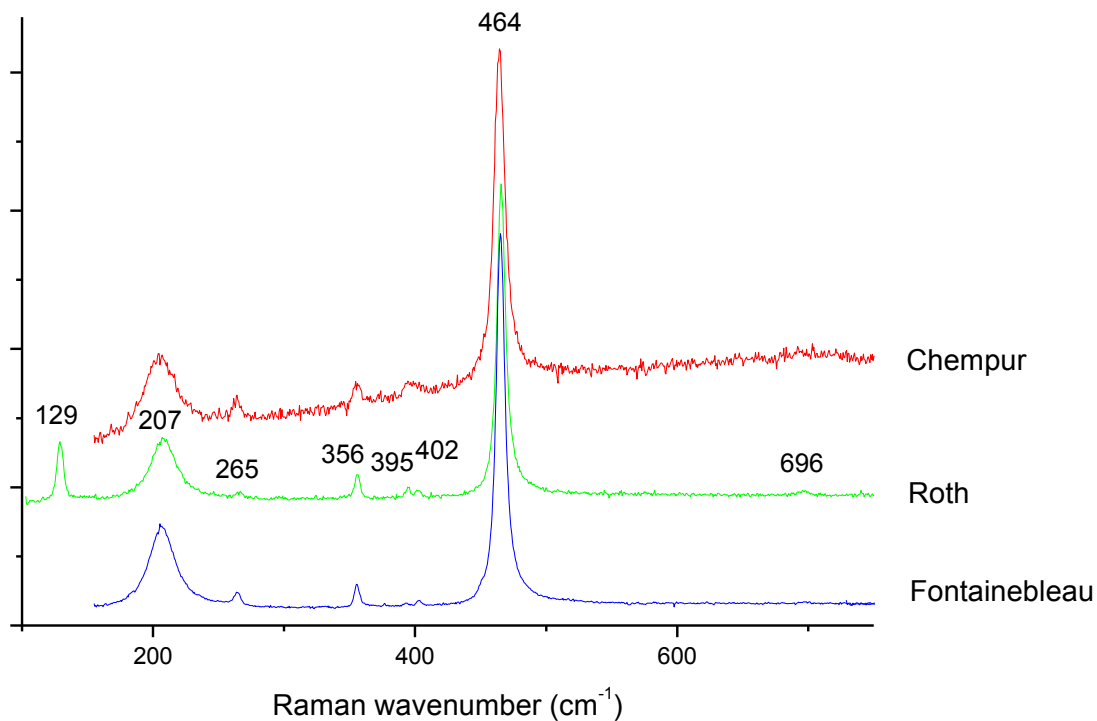


Figure B-2 : Spectres Raman à bas nombres d'onde des trois variétés de quartz : Chempur, Roth et Fontainebleau.

I. B) Synthèse de la goëthite et intérêt de la méthode proposée

B) 1. Considérations préliminaires

Pourquoi avoir retenu la goëthite comme principal objet d'étude? Elle n'est certes pas l'oxyde le plus réactif, en comparaison de la ferrihydrite par exemple, mais sa réactivité est mieux contrôlée. Il s'agit d'une phase fréquemment identifiée dans les sols naturels et bien cristallisée en général donc facile à caractériser. A ce titre, elle a été jusqu'à présent la plus étudiée dans la littérature des sciences du sol (voir le chapitre A Etude bibliographique).

L'emploi d'une goëthite commerciale n'a pas été retenu car il ne permet pas de choisir ou ajuster les caractéristiques que nous souhaiterions, ni comprendre l'influence d'un paramètre donné sur la synthèse. D'autre part, il ne nous dispense pas du travail de

caractérisation et ne garantit pas un produit de qualité constante lors de plusieurs approvisionnements successifs. Mais surtout, avec une goëthite déjà prête, il ne serait pas possible de faire le parallèle entre les synthèses en l'absence et en présence de quartz.

Nous avons cherché alors à produire une goëthite de grande aire spécifique (environ 100 m²/g), facile à préparer, si possible sans étape de chauffage ni dialyse qui de toute façon n'interviennent pas dans les milieux naturels.

B) 2. Mise au point du protocole de synthèse

La synthèse de la goëthite met en jeu soit directement un sel de Fe(III) à précipiter par une base, soit un sel de Fe(II) qui doit être oxydé en milieu neutre ou légèrement alcalin, par exemple en présence d'un tampon. Le pH dans ce dernier cas offre une marge de manœuvre limitée car un milieu acide favorise la lépidocrocite (Engel et Hilsenbeck, 2006). Mais la présence de carbonates supprime la formation de lépidocrocite (Goodman et Lewis, 1981). Pour cela, un rapport molaire [HCO₃]/[Fe] de 1,5-2 est requis.

La méthode par oxydation/précipitation a été retenue car elle conduit généralement à un produit de plus grande aire spécifique (Gilbert et al., 2008). Il n'était pas question dans le cadre de ce travail d'entreprendre une étude systématique de la synthèse de goëthite. Nous avons essayé d'emblée de restreindre le nombre d'essais pour sa mise au point en opérant des choix. Les paramètres susceptibles de modifier le produit obtenu au cours d'une synthèse sont nombreux :

- L'origine et la pureté des réactifs employés,
- Les quantités relatives à chaque instant, définies surtout par l'ordre d'introduction des réactifs dans le milieu réactionnel, leurs concentrations,
- L'intervalle de temps alloué à chaque étape,
- Le mode et la vitesse d'agitation,
- La valeur du pH (ou les valeurs locales du pH) et son contrôle avec ajustement éventuel,
- L'évolution de la température,
- L'électrolyte de fond et la force ionique,
- La présence d'une atmosphère contrôlée ou non,
- La procédure d'arrêt de la réaction et de récupération du produit.

Le choix du contre-ion du fer s'est fait de façon à garder le même depuis la synthèse jusqu'aux expériences d'adsorption :

- le nitrate NO₃⁻, est couramment employé : nitrate de fer (III) Fe(NO₃)₃ pour la synthèse, nitrate de sodium NaNO₃ pour ajuster la force ionique et pH ajusté par l'acide nitrique HNO₃. Mais cet anion absorbe dans l'UV vers 205 nm ce qui risque d'empêcher la détection de molécule organique dont la bande serait masquée.
- le perchlorate ClO₄⁻, volumineux, est réputé être un anion parmi les moins réactifs vis-à-vis des surfaces d'oxydes et serait un bon candidat dans toutes les manipulations d'adsorption. Mais le perchlorate ferreux Fe(ClO₄)₂, 6 H₂O aussi bien que le perchlorate ferrique Fe(ClO₄)₃, sont mal pratiques à manipuler car très hygroscopiques. D'autre part, c'est une espèce pratiquement absente des milieux naturels.

Nous avons donc retenu le chlorure dans la série de composés FeCl₂, NaCl et HCl. Il présente peu d'interaction avec les surfaces minérales et autres espèces en solution. Le chlorure de sodium fait partie des électrolytes les plus courant au laboratoire, des chlorures sont naturellement présents dans la plupart des eaux d'infiltration.

Une série de spectres infrarouges (Figure B-3) a été réalisée en mode réflexion diffuse sur des poudres de goéthite sèches avec un spectromètre Perkin Elmer 2000. Les échantillons purs trop absorbants, ont été dilués à 5 % en masse dans du bromure de potassium (KBr). La goéthite de référence a été préparée antérieurement au laboratoire avec de grandes précautions (Gaboriaud et Ehrhardt, 2001). Finalement, au vu des spectres infrarouges, les goéthites obtenues lors de l'oxydation de FeCl_2 par NaClO_3 ou NaNO_3 en milieu tamponné par NaHCO_3 sont assez similaires, notre préférence s'est portée sur la première (NaClO_3) qui présente des pics légèrement plus fins. Cette synthèse a été reproduite à trois reprises (désignées ci-après n°1, n°2 et n°3), avec une bonne reproductibilité, à en juger par les spectres : nous avons atteint un rendement de 80 %, en incluant l'étape finale de filtration-lavage ou centrifugation.

B) 3. Caractérisation de la goéthite NaClO_3

Avant toute chose, il est nécessaire de s'assurer que l'échantillon synthétisé ne renferme pas (ou peu) d'autres phases plus ou moins bien cristallisées. La diffraction des rayons X détecte mal les phases amorphes et sa limite de détection d'une phase cristalline se situe aux environs de 2-3 % en masse. La spectrométrie Raman se révèle plus pointue dans le cas présent, comme montré sur les phases d'hydroxydes d'aluminium par Phambu et al. (1996). Les informations apportées dans le paragraphe « Caractérisations de base » concernent surtout la nature même du produit. Le paragraphe « Caractérisations plus approfondies » répond davantage à la question : comment se comporte-t-il ?

3. a) Caractérisations de base :

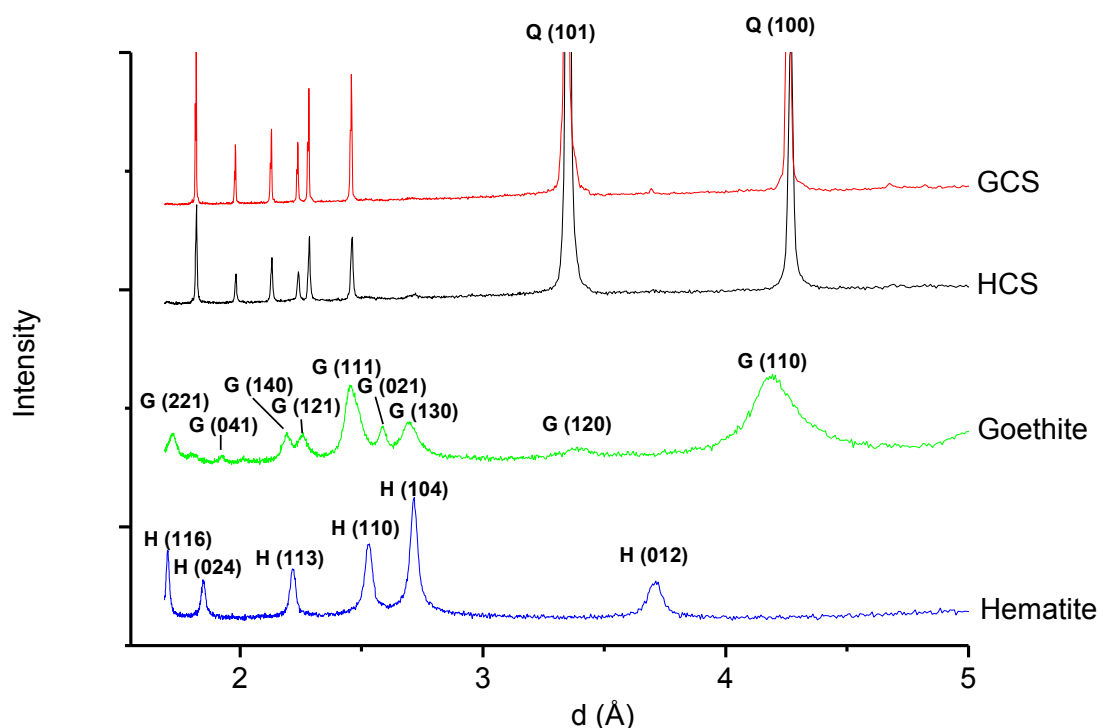


Figure B-4 : Diffractogrammes X de plusieurs échantillons : goéthite précipitée sur quartz Roth (GCS : *Goethite Coated Sand*) ; hématite adsorbée sur quartz Roth (HCS : *Hematite Coated Sand*) ; goéthite préparée par oxydation (NaClO_3) / précipitation et hématite.

Des diffractogrammes X ont été enregistrés pour apporter un éclairage sur le degré de cristallinité de la phase principale (Figure B-4). La diffraction des rayons X prend en compte l'ensemble des atomes de l'échantillon ; elle est sensible au matériau massif, mais pas à la surface en particulier. Le diffractogramme de la goéthite (Figure B-4) confirme la nature de l'échantillon mais n'est pas suffisant pour juger de sa pureté. Nous reviendrons aux autres diffractogrammes par la suite.

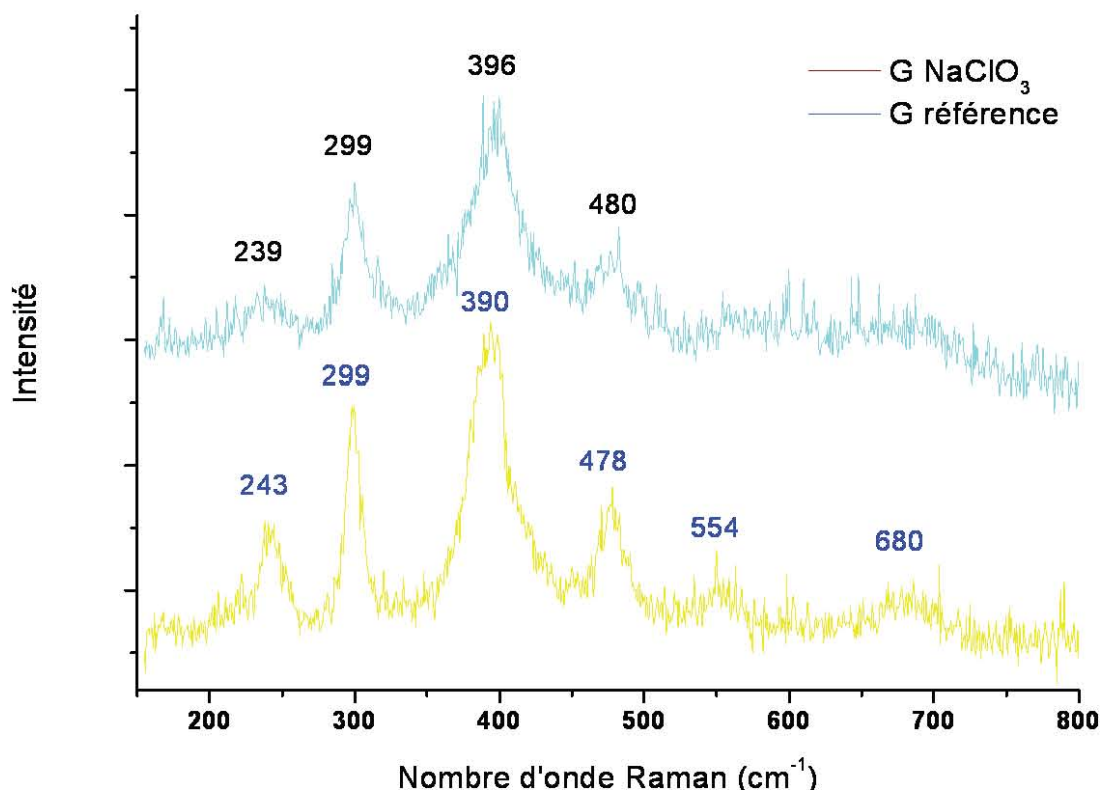


Figure B-5 : Spectres Raman de la goéthite préparée par oxydation (NaClO_3) et d'une goéthite de référence (Gaboriaud et Ehrhardt, 2001).

La Figure B-5 présente des spectres Raman enregistrés en rétrodiffusion sur la poudre de goéthite sèche. Afin de ne pas altérer l'échantillon -la transformation en hématite est à craindre-, de très faibles puissances sont requises : nous avons placé des densités optiques (habituellement, D.O. = 1,3 soit une atténuation d'un facteur 20) sur le trajet du faisceau laser incident de façon à réduire la puissance du spot sur l'échantillon en deçà de 1 mW. Ces spectres sont caractéristiques de la goéthite avec 5 bandes principales dont la plus intense est à 390 cm^{-1} (De Faria et al., 1997).

L'aire spécifique de la goéthite a été mesurée par volumétrie d'adsorption d'azote, puis traitement fondé sur le modèle BET. L'isotherme (Figure B-6) est décrite en termes de volume équivalent de N_2 (dans les conditions normales de température et de pression 0°C et 1 atm) adsorbé par unité de masse d'échantillon, en fonction de la pression relative P/P_0 . P_0 représente la pression de vapeur saturante de l'azote à sa température d'ébullition (77 K). Le modèle BET prend en compte seulement une partie des points expérimentaux dans le domaine des basses pressions relatives $0,05 < P/P_0 < 0,2$ sur lequel l'isotherme est supposée linéaire.

D'après la Figure B-6, on peut considérer que c'est le cas. Si l'allure de l'isotherme met en doute la validité du modèle BET, il est possible aussi de recueillir les données brutes de mesure pour les exploiter autrement.

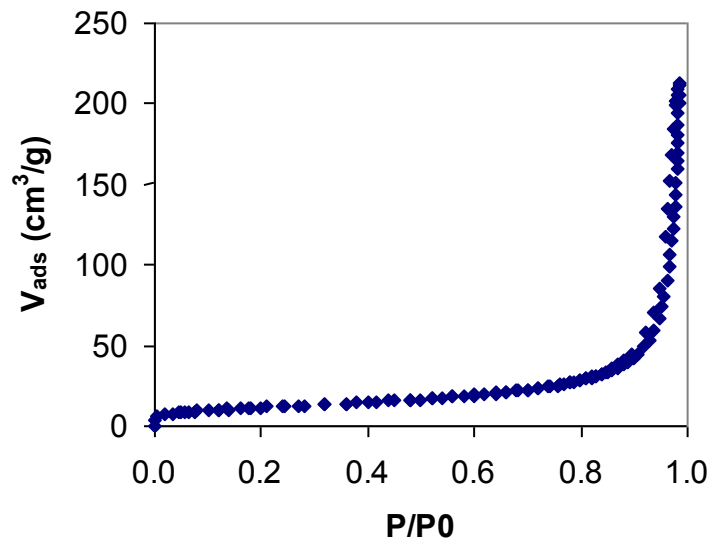


Figure B-6 : Points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption / désorption d'azote sur la goëthite (NaClO₃, n°1)

Le calcul est automatiquement réalisé par le programme de l'appareil Coulter SA 3100 qui donne une moyenne de 106 m²/g. C'est une valeur assez élevée même si Strauss et al. (1997) ont préparé une goëthite atteignant 132 m²/g. Le fabricant Aldrich propose aussi une goëthite à 208 m²/g (Lu et al., 2002), non disponible actuellement. La mesure fournie par cette approche n'apporte aucun renseignement sur la diversité cristalline de l'échantillon en termes de nature et de proportion des faces cristallines présentes. En revanche, des isothermes d'adsorption de gaz monoatomique (Ar et Kr dans l'idéal) comparées entre elles pourraient donner une description plus fine de l'aire spécifique puisque la dérivée de ces courbes représente une affinité énergétique pour les différentes faces cristallines. En principe, la disparition préférentielle d'une face sous l'effet du dépôt de la goëthite sur du quartz serait visible. Ces isothermes autorisent aussi le calcul de la distribution de taille des pores (Villieras et al., 1997) mieux que par des spéculations mathématiques à partir d'une volumétrie d'adsorption d'azote.

La réactivité globale des oxydes en solution est le résultat de nombreux processus se déroulant localement à l'interface oxyde-solution. Afin de représenter un comportement macroscopique à l'aide de mécanismes à l'échelle microscopique ou moléculaire, il est nécessaire de caractériser au mieux les sites de surface que présentent les particules en suspension.

3. b) Spectroscopie infrarouge

b) i. Observation sous forme de film en mode réflexion totale atténuée

Des spectres infrarouges ont aussi été enregistrés en mode réflexion totale atténuée (ATR-IR) sur un cristal de diamant de surface réduite (0,25 cm²) ou de ZnSe plus étendu (7,2 cm²) monté sur un spectromètre Vector 22 (Brucker).

Plusieurs essais visant à obtenir des films de goëthite stables sur ZnSe (détachement de particules limité lors d'un rinçage à l'eau) et des spectres reproductibles des films correspondants nous ont conduits à mettre au point empiriquement le protocole de dépôt suivant :

- suspension de goëthite à 20 g/L dans l'éthanol (solvant qui permet une meilleure dispersion de la goëthite et améliore le mouillage du cristal), passée deux minutes aux ultra-sons juste avant emploi ;
- 1 mL de cette suspension qu'on dilue avec 4 mL d'eau distillée. Le tout est homogénéisé à nouveau 2 min aux ultrasons ;
- 300 μ L de la nouvelle suspension déposés avec une micropipette sur le cristal ZnSe jusqu'à séchage. Le fait d'avoir utilisé de l'éthanol et pas seulement de l'eau n'a pas de conséquence sur les spectres du film sec ou remis en milieu aqueux.

La suspension de goëthite forme un film humide sur le cristal après quelques minutes de décantation puis un film bien sec après 1 h environ (plus de trace d'éthanol). Sur la Figure B-7, le premier spectre enregistré quand le film paraît sec visuellement fait apparaître des restes d'éthanol (1090 et 1051 cm^{-1}). En revanche, les spectres pris après 1h20 (rouge) et après une nuit (bleu) sont quasiment superposables, indiquant que 1h20 de séchage est une durée largement suffisante.

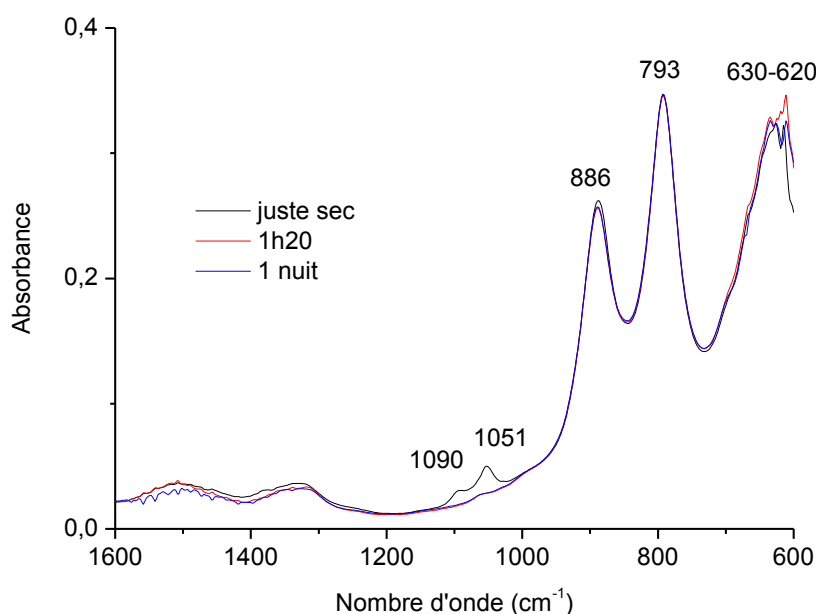


Figure B-7 : Spectre infrarouge obtenu en réflexion totale atténuée d'un film de goëthite déposé sur un cristal ZnSe par évaporation d'une suspension réalisée dans un mélange eau / éthanol en proportions volumiques 4 / 1.

Le détecteur (DTGS, *deuterated triglycine sulfate*) offre de bonnes performances entre 6000 et 350 cm^{-1} mais la qualité du spectre se dégrade en dessous de 600 cm^{-1} car le cristal lui-même n'est plus transparent. Les trois pics principaux visibles sur ces spectres (886, 793 et 630 cm^{-1}) sont caractéristiques de la goëthite. A noter la présence de carbonates bien visibles autour de 1320 et 1500 cm^{-1} (Villalobos et Leckie, 2001). Ces anions, s'ils sont adsorbés en surface de la goëthite risquent de compromettre la validité des études d'adsorption.

b) ii. Problème des carbonates et de la vapeur d'eau

Les teneurs massique en fer déterminées par digestion acide puis analyse par spectrométrie d'émission atomique ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) sur un échantillon issu de chacune des synthèses n°1, n°2, n°3 sont : 55,0 % ; 53,5 %, 46,2 %. Théoriquement, la stœchiométrie de la goëthite FeOOH correspond à 63 % de fer en masse. Puisque ces mesures ont été faites sans traitement additionnel à l'issue de la préparation, la différence peut s'expliquer par la présence d'impuretés, carbonates notamment, qui ont précipité en même temps que la goëthite ou se retrouvent adsorbées dessus.

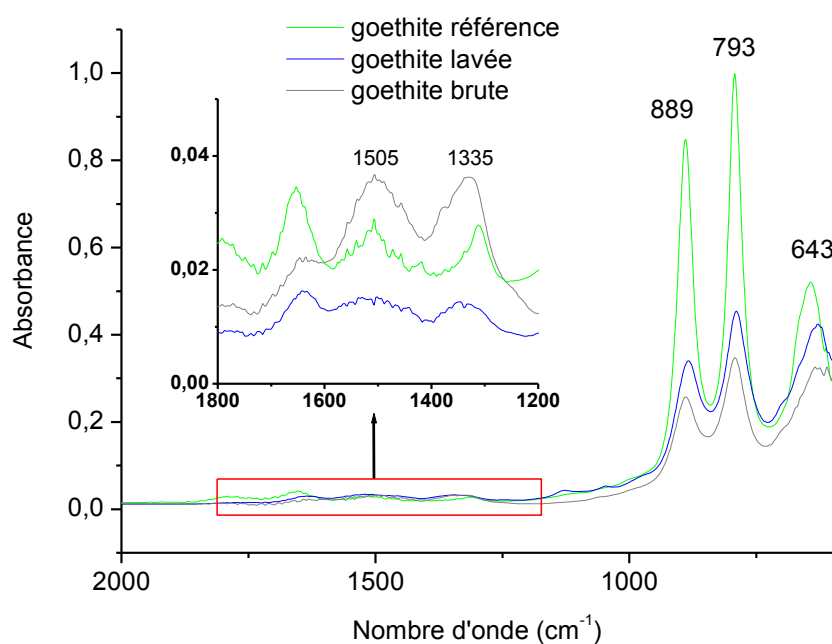


Figure B-8 : Comparaison entre spectres infrarouges d'une goëthite de référence et de la goëthite préparée dans ce travail, déposée après un lavage acide ou telle qu'elle est recueillie en fin de synthèse. L'encart permet de mieux visualiser dans la plage 1800-1200 cm^{-1} les vibrations d'élongation dues aux carbonates de contamination.

La Figure B-8 présente les spectres de différents films de goëthite déposée sur le cristal de sélénure de zinc (ZnSe). La goëthite de référence a pratiquement la même aire spécifique (90 m^2/g) et l'intensité de ses signaux est la meilleure des trois en respectant des conditions d'acquisition identiques.

Nous avons montré qu'il était possible pour préparer les films de goëthite d'éliminer l'essentiel de la contamination carbonatée : on peut laisser le film s'équilibrer pendant 20 min sous un petit volume de solution acide (NaCl 10 mM à pH 4) qu'on draine ensuite en posant un papier absorbant bord à bord avec le cristal incliné. L'effet est amélioré en renouvelant l'opération une deuxième fois. De ce constat, nous avons alors lavé la goëthite avant la préparation du film) : mise en suspension à 8 g/L dans une solution de NaCl 10 mM à pH 3 pendant 20 min suivie de 3 lavages avec une solution de NaCl 10 mM (cycles centrifugation-remise en suspension du culot dans une solution fraîche). C'est ainsi qu'a été traitée la goëthite

lavée présentée à la Figure B-8, et qui présente une nette amélioration par rapport à la goëthite brute au regard de la contamination carbonatée (vibrations d'élongation C-O à 1505 et 1335 cm^{-1} ; Villalobos et Leckie, 2001). D'ailleurs, la goëthite de référence n'apparaît pas plus propre que la goëthite lavée.

Cependant, l'observation des bandes d'élongation C-O des carbonates peut être gênée par la présence de vapeur d'eau. La Figure B-9 montre son effet sur des signaux infrarouges de faible intensité. Un peigne de bandes fines relatif au spectre de ro-vibration de l'eau s'ajoute (spectre bleu) ou se retranche (spectre rouge) du spectre du film selon le signe de la différence d'humidité entre l'enregistrement du spectre de référence et le spectre de l'échantillon. C'est pourquoi la purge à l'azote du compartiment échantillon du spectromètre s'est révélée très utile.

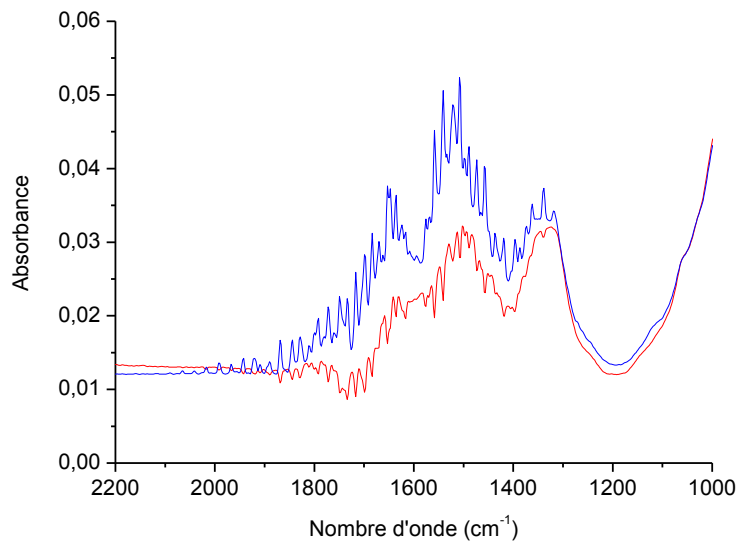


Figure B-9 : Spectres infrarouges de films de goëthite sur cristal ZnSe brouillés par de la vapeur d'eau.

La stabilité de ce type de film, indispensable pour envisager des expériences d'adsorption / désorption ou la circulation d'une solution sur le film, a été testée de la façon suivante :

- enregistrement du spectre du film sec ;
- rinçage à l'eau avec une pissette ;
- séchage à l'air libre.

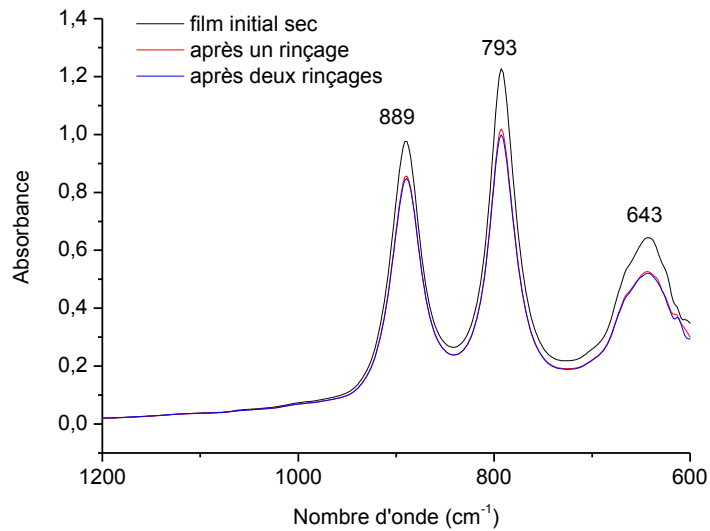


Figure B-10 : Effet de rinçages à l'eau successifs sur un film de goëthite de référence à travers son spectre infrarouge.

Les étapes sont répétées plusieurs fois. L'absorbance du film au niveau des pics principaux du spectre permet d'évaluer la qualité de goëthite sondée au niveau des points de réflexion du faisceau dans le cristal. La corrélation n'est pas évidente avec l'apparence que présente le film. On voit la goëthite se détacher par plaques, ce qui donne l'impression d'un retour à nu du cristal. Pourtant, les spectres apportent la preuve qu'il reste au moins quelques micromètres de goëthite. Un seul lavage suffit à éliminer la fraction de goëthite prête à se détacher du cristal (Figure B-10).

La limite de reproductibilité de la synthèse a été mise en évidence, en comparant la signature infrarouge dans la région des elongations O-H ($3600-3000\text{ cm}^{-1}$) de surface des échantillons synthétisés successivement, en principe à l'identique. Comme le montre la Figure B-11, la goëthite NaClO_3 n°3 donne une signature infrarouge un peu différente des précédentes (produits n°1 et n°2) : le signal à 3660 cm^{-1} est atténué et celui à 3489 cm^{-1} n'apparaît pas. Ceci pourrait provenir d'une contamination plus importante à la surface de cet échantillon en fin de synthèse qui coïnciderait avec sa moindre teneur en fer.

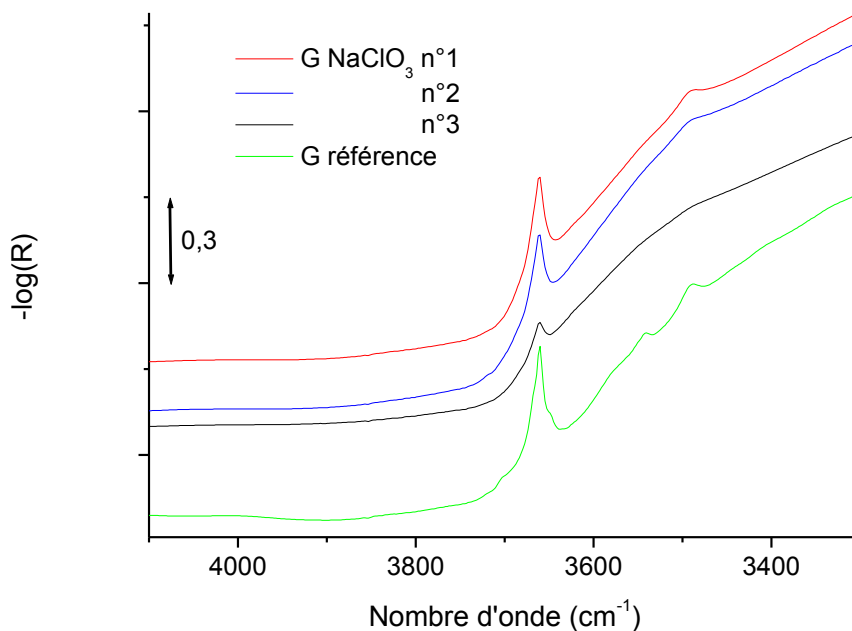


Figure B-11 : Spectres infrarouges en réflexion diffuse des échantillons de goéthite NaClO_3 synthétisés successivement (n°1, n°2 et n°3) comparés à la goéthite de référence dans la région des elongations O-H de surface. Le bromure de potassium a été pris pour référence ; les spectres sont décalés les uns par rapport aux autres pour améliorer la lisibilité de la figure.

Finalement, les spectres IR et Raman ont confirmé la nature de la phase synthétisée et fourni quelques informations additionnelles : par comparaison avec une goéthite de référence qui a pratiquement la même aire spécifique, le degré de cristallinité est moins bon, et des signaux attribués à des carbonates sont bien visibles (CO_3^{2-} provenant du milieu de synthèse). La nécessité d'un lavage acide avant les expériences d'adsorption s'est fait sentir. Les techniques de microscopie électronique ont été également employées en parallèle pour caractériser la goéthite en même temps que les assemblages quartz-goéthite. Elles seront présentées et commentées plus loin (Figure B-16).

3. c) Mesure du point de charge nulle (PZC)

c) i. Principe

Les titrages acido-basiques ou titrages potentiométriques consistent à mesurer la quantité de protons ou d'hydroxydes consommés par la surface d'un solide en suspension sous l'effet d'une variation de pH imposée (Figure B-12). La force ionique étant fixée, le principe est de comparer les quantités d'acide et de base ajoutées à une suspension de concentration connue et à une solution témoin sans oxyde (ou « blanc »), pour atteindre un même pH. La différence entre la suspension et la solution seule donne la quantité d'ions consommée par la surface des particules et détermine leur charge de surface. Le point de charge nulle PZC (rigoureusement, le PZNPC, *point of zero net proton charge*, égal au PZC en l'absence d'adsorption spécifique de cations ou d'anions) est défini au point d'intersection des courbes de titrage réalisées à différentes forces ioniques.

La méthode est applicable aussi bien aux oxydes purs qu'aux assemblages sable-oxyde. Si on appelle Ca et Cb les concentrations respectives d'acide (HCl en l'occurrence) et de base (NaOH) ajoutées, que les ions de l'eau sont les seuls adsorbés, la charge de surface (en C/m²) pour chaque valeur de pH s'obtient alors selon la formule :

$$\zeta = \frac{F}{A\rho_{\text{susp}}} \left[(Ca - Cb)_{\text{suspension}} - (Ca - Cb)_{\text{blanc}} \right]$$

B-iv

avec F la constante de Faraday (96 485 C/mol), A l'aire spécifique du solide (m²/g) et ρ_{susp} la teneur en solide de la suspension (g/L). Il est donc nécessaire au préalable de connaître l'aire spécifique de la goëthite. Les courbes de charge sont tracées à partir de l'équation B-iv à partir des points expérimentaux (volumes ajoutés de solutions titrantes ; pH constaté) relatifs à la suspension et au blanc. Comme elle résulte de l'état de protonation des groupes hydroxyles, la charge de surface diminue quand le pH augmente et s'accroît en valeur absolue avec la force ionique. Pour comparer différents solides entre eux, par exemple la goëthite pure et GCS, il est judicieux d'adapter les concentrations des suspensions pour se placer au même rapport {surface réactive / volume de solution} et non à masse égale par unité de volume.

c) ii. Montage et procédure utilisés

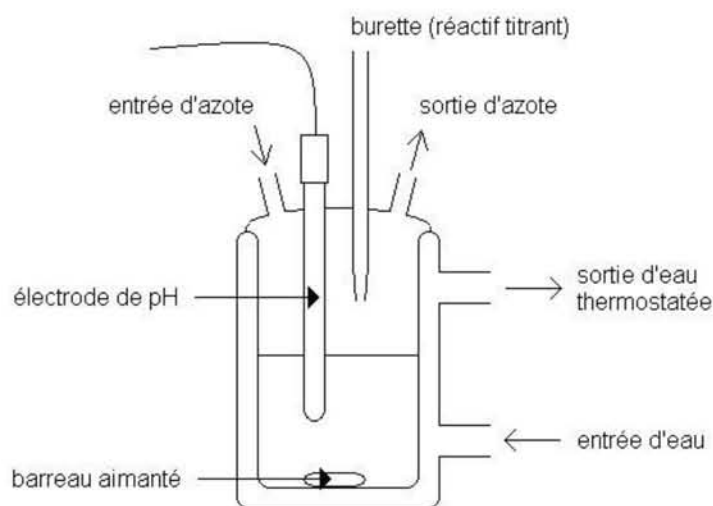


Figure B-12 : Schéma du montage utilisé pour les titrages potentiométriques.

Le titrage potentiométrique de la goëthite est réalisé à l'aide du montage présenté à la Figure B-12 pour une suspension à 1 g/L. 0,1 g de solide sous forme de poudre sèche est placé dans l'enceinte de verre à double paroi (ou le bêcher) puis un volume de 100 mL d'électrolyte de fond (NaCl 10 mM ou autre force ionique) est ajouté. Le récipient est fermé (couvercle rodé ou parafilm) et placé sous flux d'azote. La suspension est laissée pendant 30 min avec un barbotage d'azote, sous agitation par un barreau aimanté pour atteindre au mieux l'équilibre entre solution et solide. Ensuite, les ajouts sont effectués également sous atmosphère d'azote sans bullage. Le volume des ajouts (environ 1 mL) est réduit (0,2 mL par exemple) en cas de variation importante du pH d'un point au suivant et le délai d'attente (30 s à 3 min) est adapté selon la vitesse à laquelle le pH se stabilise. La qualité des mesures résulte d'un compromis entre le temps d'équilibrage à chaque valeur de pH et la durée totale de l'expérience. Il faut

suffisamment de temps pour que le pH atteigne une valeur constante à chaque étape sans que l'expérience ne s'éternise (30 min environ) ; en effet, il faut s'affranchir du problème de dérive de l'électrode de pH (encrassement du fritté) et limiter les risques de contamination par l'atmosphère ainsi que la dissolution possible de la goëthite aux valeurs de pH extrêmes. Des impuretés présentes à la surface du solide, des réactions de dissolution ou d'adsorption concomitantes au titrage ne permettent pas d'effectuer des titrages potentiométriques dans de bonnes conditions, c'est-à-dire d'obtenir des courbes reproductibles et interprétables à l'aide de mécanismes réactionnels simples. Dans ces conditions, les courbes présentent une grande variabilité de pH initial, les hystéréses peuvent être très importantes et non reproductibles. En revanche, comparer les courbes de titrage d'un solide propre et du même solide portant des espèces adsorbées en quantité connue permet d'obtenir des renseignements sur la réaction d'adsorption en fonction du pH.

Toutes ces caractérisations nous amènent à conclure que la méthode de synthèse par oxydation/précipitation produit une goëthite facile et rapide à préparer, moyennement cristallisée avec des particules oblongues, d'aire spécifique relativement élevée.

I. C) Autres oxydes

D'autres oxydes ont été préparés à des fins de comparaison : la lépidocrocite, de même composition que la goëthite ; la ferrihydrite, précurseur de la goëthite par vieillissement et l'hématite, analogue structurale de la goëthite, souvent produite en même temps et produit de la déshydratation de la goëthite.

C) 1. Hématite

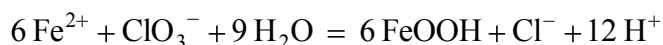
Nos échantillons d'hématite ont été préparés en ajoutant lentement 100 mL d'une solution de chlorure de fer(III) à 1 mol/L contenue dans une burette au rythme de 2 gouttes par secondes dans 900 mL d'eau milliQ bouillante. La solution a viré rapidement au brun ocre puis a pris finalement une couleur rouge profond. Nous avons laissé ensuite la suspension nanoparticulaire refroidir jusqu'à la température ambiante. Dans la suspension de pH final voisin de 1, l'hématite sous forme nanoparticulaire ne se déposait pas. Il a été nécessaire de relever le pH à 3,5 pour la recueillir par décantation et filtration.

Le diffractogramme X de l'hématite est présenté à la Figure B-4. D'après la littérature, l'hématite possède une aire spécifique souvent inférieure à celle de la goëthite ; nous obtenons ici le contraire en raison de la taille des particules comprise entre 10 et 20 nm de diamètre ; hématite 205 m²/g – goëthite 106 m²/g.

C) 2. Lépidocrocite

La lépidocrocite a été préparée en oxydant les ions Fe²⁺ d'une solution de chlorure de fer (II) par du chlorate de sodium. Cette méthode s'inspire de celle d'Engel et Hilsenbeck (2006), mais nous n'avons pas utilisé de tampon pyridine/HCl comme ces auteurs. 12 g de chlorure de fer (II) (FeCl₂, 4H₂O) ont été dissous dans un volume d'eau de 700 mL, puis nous avons ajouté 20 mmol de chlorate de sodium (NaClO₃) solide ; ensuite, la température a été portée à 60°C. Enfin, l'oxyde de fer (III) a été précipité en ajustant le pH à une valeur proche

de la neutralité par une solution d'hydroxyde de sodium (0,1 M). La suspension a été agitée pendant 2h à la même température (60°C).



B-v

Un pH légèrement acide, le ratio Fe/Cl supérieur ou égal à 2 et l'introduction rapide de l'oxydant sont déterminant pour réussir cette synthèse. La température agit plutôt sur la taille des cristallites. Le produit a été centrifugé, lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à l'étuve pendant une nuit à 40°C, son spectre infrarouge est donné à la Figure B-13.

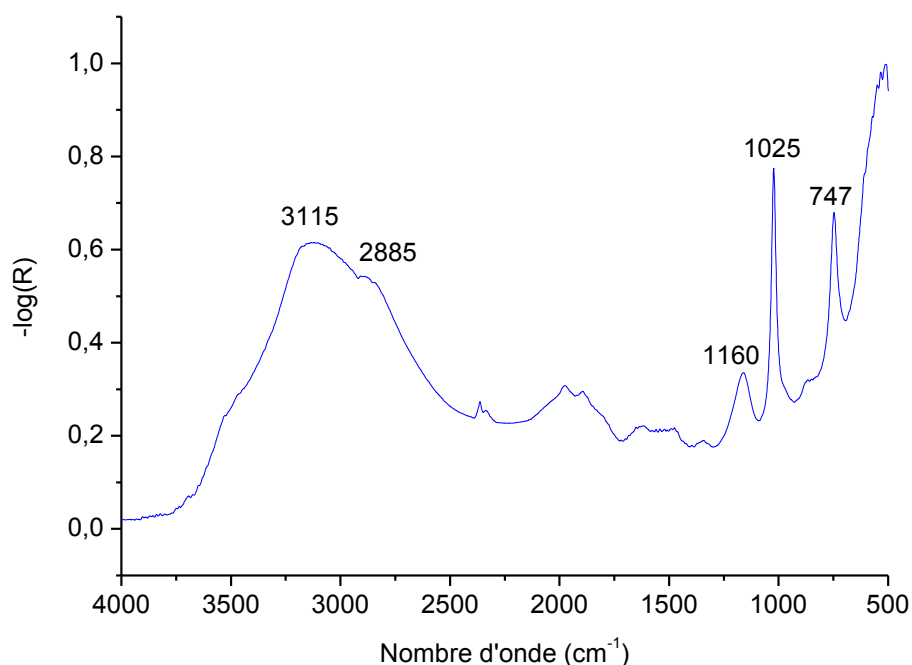


Figure B-13 : Spectre infrarouge de la lépidocrocite en réflexion diffuse.

La Figure B-13 entre 4000 et 500 cm^{-1} fait ressortir avant tout les vibrations d'élongation O-H (autour de 3000 cm^{-1}) et de libration O-H dans le plan (1160 et 1125 cm^{-1}) et hors du plan (747 cm^{-1}). La lépidocrocite cristallise dans un réseau orthorhombique de groupe d'espace $\text{Cmc}2_1$. Les liaisons hydrogènes O...H, comme dans la goëthite, sont pratiquement dans l'axe des liaisons covalentes O-H. Elles apparaissent un peu plus fortes dans la lépidocrocite que dans la goëthite, alors que les groupes accepteurs OH^- de la lépidocrocite sont plus faibles que O^{2-} dans la goëthite. La compacité du réseau de la lépidocrocite ne le justifie pas plus. La raison principale de cet écart est manifestement la coopérativité des liaisons hydrogène dans la lépidocrocite, selon un schéma $\text{O-H}\cdots\text{O-H}\cdots\text{OH}$ au lieu de simples liaisons $\text{O-H}\cdots\text{O-H}$ dans la goëthite.

C) 3. Ferrihydrite

Remarque préliminaire : la littérature fait la distinction entre deux variantes de ferrihydrite, appelées "2 raies" et "6 raies" en référence à leurs diffractogrammes X. A cause de sa stoechiométrie variable, la formule chimique de la ferrihydrite est rarement indiquée. La ferrihydrite est mal cristallisée, surtout la "2 raies". Pour ces deux raisons, dans la littérature,

la ferrihydrite n'est pas toujours distinguée clairement de ce qui est désigné par oxyde ferrique hydraté (*Hydrous Ferric Oxide*).

La ferrihydrite "2 raies" a été synthétisée selon la méthode donnée dans l'ouvrage de Schwertmann et Cornell (2000). Dans un erlenmeyer de 2 L, nous avons fait précipiter rapidement le fer (III) d'une solution de chlorure de fer (III) ($\text{FeCl}_3, 4 \text{H}_2\text{O}$) 1 L à 0,2 M avec 700 mL environ d'hydroxyde de sodium (1 M). Les 20 derniers mL de soude ont été ajoutés goutte à goutte pour obtenir un pH final de 7,5. La solution a été agitée pendant 4 h à température ambiante. Le produit a été récupéré par centrifugation plutôt que par filtration sur papier avec aspiration sous vide. La filtration se heurtait au problème de colmatage du filtre à cause de la quantité importante qui rend le processus extrêmement lent et empêche le lavage. Le produit sec paraît très sombre, presque noir comme de la magnétite, mais de couleur brun foncé après broyage dans le mortier. La masse recueillie est voisine de 20 g. Il vaut mieux éviter un séchage trop violent à l'étuve (100°C ou plus), inutile pour ôter l'eau et responsable de l'agglomération du produit en une croûte formée d'écailles très dures.

I. D) Mise au point d'un protocole de préparation des assemblages sable/oxyde de fer

Après avoir considéré les oxydes sous forme pure, nous abordons à présent la partie consacrée aux assemblages sable-oxyde de fer qui sont réellement au cœur du sujet.

Deux grandes procédures de préparation ont été comparées, en solution uniquement, selon que l'oxyde de fer est synthétisé dans un premier temps puis déposé (adsorbé) sur le quartz, ou obtenu directement par précipitation avec le quartz présent dans le réacteur. Par la suite, nous appellerons ces méthodes respectivement méthode par adsorption et méthode par précipitation.

Le principal matériau mixte développé dans cette thèse est l'association quartz-gœthite. Une fois arrêté le choix de la gœthite, plusieurs possibilités sont réalisables avec les variétés de quartz déjà mentionnées : Fontainebleau, Roth et Chempur et les deux méthodes citées juste avant. En dehors de la gœthite, la ferrihydrite et l'hématite ont aussi été étudiées ponctuellement.

D) 1. Quartz Roth-Ferrihydrite

Comme sa fabrication est très simple, il s'agit du premier sable transformé utilisé en colonne, il a servi de test à la méthode par précipitation. Cette synthèse par précipitation est adaptée à partir de celle de Mustafa et al. (2002) qui préparent des mélanges d'oxydes (*mixed oxides*).

Principe

Du chlorure de fer (III) FeCl_3 en solution est précipité par ajout de soude en présence du quartz (Roth) puis le milieu est porté à un pH voisin de la neutralité. Le quartz et le sel de fer sont introduits dans des proportions qui respectent un rapport molaire Fe/Si de 1/5. Même s'il est possible de préparer un matériau à teneur en fer plus élevée, nous avons souhaité ne pas dépasser trop les valeurs qui peuvent s'observer dans un sol naturel.

Caractérisation

La teneur en fer de cet échantillon, déterminée par ICP-AES comme précédemment, s'élève à 22 % en masse. Caractériser la ferrihydrite sans ambiguïté, comme elle est mal cristallisée, est souvent délicat, qui plus est si elle est accompagnée de quartz. L'échantillon a été observé par spectrométrie Mössbauer utilisant une source de ^{57}Fe . Etant donnée la teneur en fer élevée du matériau, le temps de comptage pour obtenir un spectre avec un bon rapport signal/bruit n'excède pas 24h (Figure B-14).

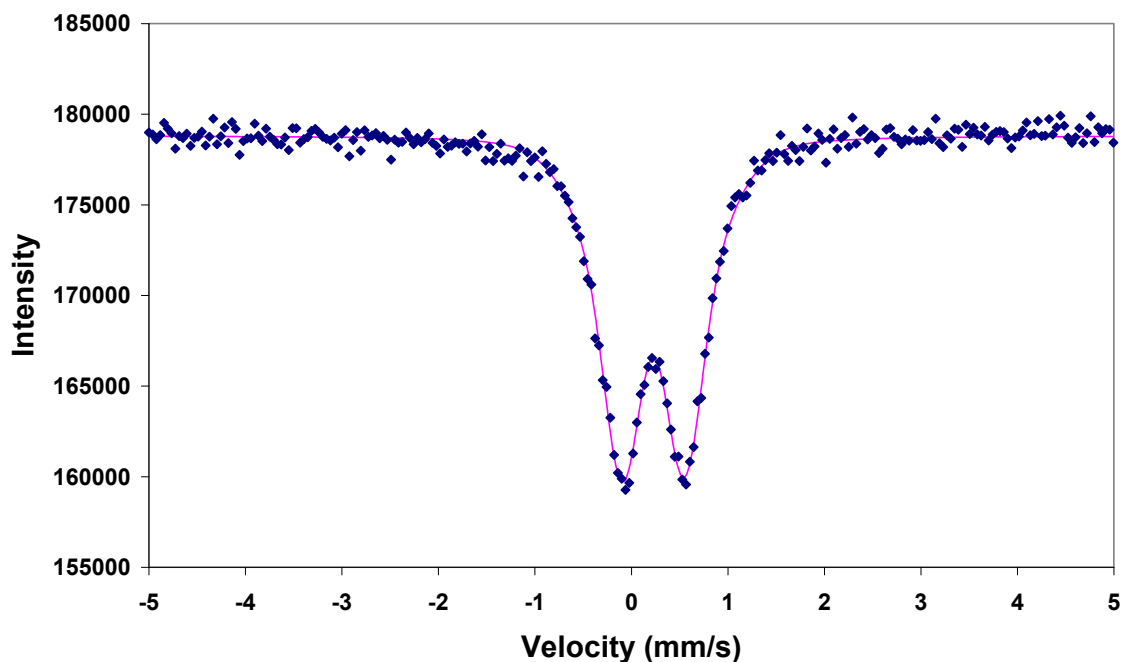


Figure B-14 : Spectre Mössbauer d'un échantillon quartz-ferrihydrite. Spectre obtenu après pliage, enregistré sur 512 canaux. Points expérimentaux (symboles) et ajustement (en trait plein).

Le spectre en transmission à température ambiante se présente sous la forme d'un doublet de raies, qui traduit le paramagnétisme de la phase ferrihydrite. Les paramètres du spectre ajustés sont caractéristiques de la ferrihydrite :

- déplacement isomérique $\delta = 0,33$ mm/s (par rapport à $\alpha\text{-Fe}$) ;
- éclatement quadrupolaire $\Delta E_Q = 0,62$ mm/s ;
- demi-largeur à mi-hauteur de raies : $\Gamma = 0,24$ mm/s.

En spectroscopie infrarouge, les bandes de vibrations d'élongation O-H de surface du quartz Roth nu disparaissent presque complètement quand le quartz est recouvert de ferrihydrite.

D) 2. Quartz-Gœthite

Cette désignation regroupe en fait plusieurs échantillons obtenus avec différents sables déjà mentionnés (Fontainebleau, Roth) et suivant les deux méthodes par adsorption et par précipitation.

Sur un sable de Fontainebleau modifié par de la gœthite, d'aire spécifique globale 2 m²/g, la signature spectrale de l'oxyde de fer est détectable par infrarouge autour de 1000 cm⁻¹ et dans la région des élongations O-H (2800-3500 cm⁻¹) mais l'intensité des signaux n'est pas suffisante pour mettre en évidence la création de nouvelles liaisons (Si-O-Fe) et surtout, par la suite, la présence de soluté adsorbé sur la gœthite. Deux voies d'exploration étaient possibles pour obtenir un sable plus fortement recouvert (*highly coated sand*):

- s'appuyer sur des résultats de la littérature et des tests pour optimiser la synthèse par la méthode d'adsorption ;
- opter pour un sable de plus faible granulométrie (Roth par exemple) ou la méthode par précipitation.

2. a) Synthèse d'un assemblage quartz-gœthite selon la méthode par adsorption

Le protocole de réaction en suspension hétérogène que nous avons retenu s'inspire de Scheidegger et al. (1993), qui ont utilisé des suspensions à 250 g/L de sable et 10 g/L de gœthite. L'étape déterminante consiste à remettre en suspension la gœthite puis introduire le sable dedans. Dans le souci d'optimiser la préparation, des essais préalables portant sur plusieurs paramètres ont été menés sous forme de plan d'expérience.

a) i. Plan d'expérience portant sur la préparation de quartz-gœthite par adsorption

Au premier rang des paramètres influençant la réaction de fixation sur le sable, figure l'aire spécifique de la gœthite, 106 m²/g pour la gœthite « NaClO₃ ». Mais nous avons observé, par exemple, que cette gœthite donne une véritable suspension colloïdale à un pH proche de 4 ; en milieu neutre au contraire, un début d'agrégation se produit. C'est pourquoi l'effet du pH est étudié dans le plan d'expérience qui suit.

Trois facteurs ont été testés : la durée d'agitation, la quantité initiale de gœthite et le pH avec 3, 2 et 2 niveaux respectivement. Le plan complet comporterait 12 expériences, nous avons réalisé un plan fractionnaire qui se limite à 6 (Tableau B-a). La teneur en fer des échantillons est le seul résultat pris en compte. Une seule gœthite commerciale disponible en quantité (fournisseur BASF, 18 m²/g) a été employée pour tous les tests. Le quartz était du sable de Fontainebleau Prolabo non tamisé. Xu et Axe (2005) ont montré que les conditions optimales de préparation de sable / gœthite par adsorption étaient obtenues avec une température de 60°C (avec la gœthite et le sable qu'ils ont employés). Sans étudier le facteur température, nous avons donc choisi d'effectuer tous les tests à 60°C. Le volume de liquide, environ 100 mL, déterminait la concentration des suspensions, le rapport massique gœthite/quartz étant fixé. La force ionique était fixée par l'électrolyte de fond NaCl 10 mM.

Les expériences ont été réalisées dans des erlens en verre de 250 mL couvert par un film d'aluminium. L'évaporation consécutive au chauffage a été compensée par ajout d'eau désionisée une fois par jour. En fin d'expérience, deux ou trois lavages avec une solution de NaCl 10 mM jusqu'à ce que le surnageant soit limpide servent à éliminer la gœthite restée libre. Le fer détecté par ICP-AES après digestion acide, est supposé provenir uniquement de la phase gœthite fixée sur le quartz. L'hypothèse est justifiée par un test de digestion acide du

sable seul dans les mêmes conditions que les échantillons : la concentration en fer du surnageant reste en deçà de la limite de détection. Nous n'avons pas vérifié pour chaque échantillon que l'oxyde déposé était toujours de la goëthite. Mais le processus de synthèse, relativement doux, n'a pas de raison de transformer la goëthite lors de son dépôt sur le quartz.

n° exp	temps (jours)	goëthite/sable	pH	résultats		
				fraction massique Fe	m(Fe)/m(sable)	m(goëthite)/m(sable)
1	1	1 g / 25 g	5	0.00137	0.0014	0.0022
2	1	1 g / 25 g	7			
3	1	2 g / 25 g	5			
4	1	2 g / 25 g	7	0.00056	0.0006	0.0009
5	2	1 g / 25 g	5			
6	2	1 g / 25 g	7	0.00082	0.0008	0.0013
7	2	2 g / 25 g	5	0.00085	0.0009	0.0014
8	2	2 g / 25 g	7			
9	3	1 g / 25 g	5	0.00153	0.0015	0.0024
10	3	1 g / 25 g	7			
11	3	2 g / 25 g	5			
12	3	2 g / 25 g	7	0.00132	0.0013	0.0021

Tableau B-a : Récapitulatif du plan d'expérience et des résultats selon la méthode par adsorption.

Conclusions : en supposant que toute la goëthite initialement introduite dans les réacteurs se fixe au sable, c'est-à-dire 1 g ou 2 g selon les expériences, nous obtiendrions respectivement 2,4 et 4,8 % de Fe en masse dans le produit final sable-goëthite. Le Tableau B-a montre qu'en réalité, l'ordre de grandeur atteint est de 0,1 %. Une durée d'agitation de 3 j est préférable à 1 j seulement. Lorsque le rapport massique initial goëthite / sable dans la suspension est doublé de 4 % à 8 % quand on passe de 1 g à 2 g, la quantité de goëthite fixée n'augmente pas, la perte de goëthite est donc plus importante. Les résultats à pH 5 sont légèrement meilleurs qu'à pH 7.

a) ii. Mode d'agitation des suspensions

Ce travail a montré aussi que l'agitation magnétique est une solution inadaptée à ces synthèses car le sable est abrasif pour le téflon, au point que le fer du barreau est parfois complètement mis à nu en une nuit, et le fond des erlens dépoli. Un agitateur mécanique sous forme d'hélice en acier laisse toujours la possibilité de contaminer le milieu si une ablation de métal se produit sous l'effet de l'abrasion. Une alternative consiste à abandonner le chauffage et changer de contenant pour un récipient fermé en plastique mis en agitation. Le brassage est plus efficace si le flacon est retourné tête-bêche plutôt que secoué par des allers-retours sur une table d'agitation. Un dispositif simple a été conçu au laboratoire pour accueillir deux flacons simultanément.

En tenant compte des résultats du plan d'expérience, deux essais ont servi à comparer ces procédés : ils mettaient en jeu 5 g de goëthite « NaClO₃ » et 125 g de sable de Fontainebleau (soit 10 g/L de goëthite). En 3 jours, le sable porté à 60°C dans un erlen a fixé un peu plus de goëthite que celui qui était brassé à froid dans un flacon Nalgène de 1 L : 2,0±0,2 % et 1,6±0,2 % de fer respectivement selon les mesures par ICP-AES. L'écart important avec les résultats du Tableau B-a s'explique par l'aire spécifique de notre goëthite.

Dans les deux cas, le rendement du dépôt (masse de goëthite fixée / masse de goëthite introduite) dépasse 50 %. L'agitation à chaud améliore légèrement ce rendement mais le brassage à froid est moins contraignant.

a) iii. Préparation de sable de Fontainebleau-goëthite

Finalement, nous avons adopté une combinaison des 2 méthodes d'agitation. Ainsi, 5 g de goëthite « NaClO₃ » ont été mélangés à 500 mL de solution de NaCl 10 mM directement dans un flacon Nalgène avec un barreau aimanté. Nous avons chauffé la suspension au bain-marie à 60°C avant d'ajouter 125 g de sable de Fontainebleau Prolabo tamisé (100-150 µm) et lavé, puis d'ajuster le pH proche de 5. Après 2 heures, nous avons stoppé le chauffage et laissé la suspension refroidir toujours sous agitation magnétique. Ensuite nous avons sorti le barreau aimanté et mis le flacon en rotation. La même alternance a été reproduite le 2^e et le 3^e jour, le flacon a été réchauffé deux heures avant de revenir sur l'agitateur rotatif. Après 72h au total, le surnageant a été éliminé et le solide égoutté a été transféré dans un cristalliseur pour sécher 24 h à l'étuve (50°C) sans lavage préalable. Il a subi ensuite une série de 5 lavages dans une solution de NaCl 10 mM à pH 7 et un deuxième séchage. L'eau des deux derniers lavages restait limpide. Visuellement, les grains ont pris la couleur brune de la goëthite. Deux quantités ont été produites successivement (19/03/07 et 05/05/07). Le matériau final renferme 2,9 % et 2,1 % de fer en masse respectivement et s'avère stable en milieu aqueux : en 24 h sous agitation, aucun détachement de goëthite n'est constaté et la dissolution est négligeable à en juger par la concentration en fer dans le surnageant. Ce matériau se distingue du quartz Roth-ferrihydrate par une granulométrie plus importante (100-150 µm au lieu de 10 µm) et une teneur en fer à peu près 10 fois inférieure.

L'analyse infrarouge directe du produit, comme la goëthite à la Figure B-3, est inexploitable directement : la taille des grains étant environ égale à une dizaine de longueurs d'onde, on ne recueille pas un spectre de réflexion diffuse mais spéculaire, entachée de la dispersion anormale. En mode ATR, il n'est pas possible d'obtenir un contact satisfaisant avec le cristal du fait de la taille des grains. La diffraction des rayons X ne permet pas d'identifier la goëthite sur le sable car la phase d'oxyhydroxyde de fer est trop peu abondante. Cette conclusion se généralise à tous les matériaux mixtes que nous avons préparés, quartz Roth-goëthite (GCS) et quartz Roth-hématite (HCS) comme le montre la Figure B-4. En fait, la preuve que la goëthite n'a pas été affectée par le traitement subi est fournie par un diffractogramme X de la goëthite détachée du sable. Après une heure dans un bain à ultrasons, le sable resté au fond a repris sa couleur claire et la suspension qui surnage conduit après séchage à des paillettes brillantes faciles à analyser. Pour obtenir davantage d'informations sur la surface de la goëthite déposée, le matériau sable de Fontainebleau recouvert a fait l'objet d'une caractérisation par spectroscopie de photoélectrons X (XPS ou ESCA Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

a) iv. Conclusion sur la méthode par adsorption

A l'échelle microscopique, la structure de la goëthite NaClO₃ semble particulièrement importante, ses défauts de surface favorisant la fixation sur le sable, contrairement aux cristaux de plus grande taille de la goëthite BASF qui ont moins d'affinité pour la surface. Quelques faces cristallines seulement sont représentées en surface des particules de goëthite, et il est probable que l'adsorption sur le quartz mette en jeu préférentiellement l'une ou l'autre.

Avec 4 g de goëthite NaClO_3 pour 100 g de sable de Fontainebleau (proportions identiques à celles de Scheidegger et al., 1993), le dépôt obtenu après 3j à $\text{pH} = 5$ est stable et la majeure partie de la goëthite s'est fixée sur le sable. Toutefois, la méthode par adsorption se heurte à la limitation suivante : pour produire une quantité importante de matériau homogène qui assure la reproductibilité et la possibilité de comparer entre elles les manipulations, la quantité de goëthite nécessaire est difficile à produire en une seule fois.

2. b) Synthèse d'un assemblage quartz-goëthite selon la méthode par précipitation

b) i. Conditions expérimentales et résultats

Cette stratégie a consisté, rappelons-le, à préparer la goëthite par oxydation/précipitation, mais en présence du quartz dès le début. Comme dans la méthode par adsorption, un test portant sur l'intérêt du chauffage a été mené avec le sable de Fontainebleau Prolabo tamisé et lavé à l'acide. D'un côté dans un erlen de 2 L à 60°C avec un barreau aimanté et de l'autre dans un flacon Nalgène de 1 L mis en rotation à froid. L'oxydation s'est faite dans l'erlen par l'oxygène de l'air uniquement et dans le flacon par NaClO_3 . Les quantités de réactifs étaient calculées pour permettre la formation de 10 g de goëthite si le rendement est maximum, dans 500 mL d'eau en présence de 125 g de sable, le pH étant maintenu vers 6,5 par un tampon d'hydrogénocarbonate de sodium. Durant les 3 jours de l'expérience, un prélèvement a été effectué chaque jour dans les deux récipients.

Mode opératoire	Quantité de fer déposée (% en masse)		
	Après 1 j	Après 2 j	Fin (après 3 j)
A chaud ; O_2	0,17	0,36	0,42
A froid ; NaClO_3	0,04	0,05	0,05

Tableau B-b : Résultats des tests de synthèse par précipitation avec deux méthodes différentes en fonction du temps d'agitation.

En comparaison de la méthode par adsorption, les résultats indiquent des taux de recouvrement très faibles (Tableau B-b) qui nous ont incités à essayer un sable plus fin. Le protocole avec chauffage semble plus intéressant mais la couleur rouge du sable montrait que nous avons formé en réalité de l'hématite. C'est pourquoi nous avons privilégié ensuite une synthèse calquant celle de la goëthite « NaClO_3 » seule avec les mêmes réactifs et quantités.

Pour la synthèse dans le flacon fermé, nous avons évité l'oxydant NaNO_3 dont la réaction vis-à-vis du Fe(II) génère un dégagement gazeux de NO_2 . Malgré tout, avec NaClO_3 , une hausse de pression récurrente durant les premières 24 heures a entraîné des fuites, imposant d'arrêter l'agitation pour ouvrir le flacon. Il s'agit de la réaction : $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}^+ (\text{aq}) = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{g})$ accompagnant l'oxydation qui tend à acidifier le milieu.

Pour préparer une plus grande quantité correspondant à 5 colonnes environ, le chauffage a été abandonné pour des raisons pratiques. En contrepartie, nous avons choisi d'allonger à 6 jours la préparation à partir du constat qu'une petite augmentation de pH (0,2 unité) était encore constatée entre le 2^e et le 3^e jour, traduisant une évolution inachevée.

b) ii. Protocole de récupération du produit

Une expérimentation en parallèle avec notre étude nous a donné l'occasion de prendre en compte jusque là la façon de récupérer le produit en fin de préparation. L'objectif était de précipiter un oxyde de fer (III) sur du sable de Fontainebleau à partir de FeCl_3 par un ajout de base (NaOH) à chaud. Le protocole a été mis au point à partir de ceux de Lai et al. (2001) et Xu et Axe (2005). Après 4 h de réaction, la suspension a été partagée en deux fractions égales a et b traitées comme suit :

- a : lavage à l'eau désionisée puis séchage à 90°C pendant 3 jours ;
- b : séchage à 90°C pendant 3 jours puis lavage à l'eau désionisée et de nouveau séchage à 90°C pendant 3 jours.

Séquence en fin de synthèse	a : lavage-séchage	b : séchage-lavage-séchage
Quantité de fer déposée (% en masse)	0,28	0,88

Tableau B-c : Résultats des tests sur le traitement final d'un assemblage sable-oxyde à l'issue de la synthèse.

Le produit obtenu sur le sable était majoritairement de l'hématite. Mais indépendamment de ce constat, les résultats (Tableau B-c) prouvent l'influence considérable de l'enchaînement des étapes lavage et séchage. La séquence b a permis de retenir en surface du sable trois fois plus de fer que la séquence a, comme si le séchage participait à la fixation de l'oxyde à l'issue de la synthèse.

b) iii. Bilan des essais par précipitation

Les essais précédents nous ont permis de dégager la façon de faire suivante :

- utiliser du quartz Roth ;
- synthétiser la goëthite avec les réactifs et proportions employés pour la goëthite « NaClO_3 » avec le quartz en plus ;
- poursuivre l'agitation pendant 3 jours avec chauffage ou 6 jours à froid ;
- terminer la synthèse par une séquence séchage-lavage-séchage.

Le retour d'expérience sur la réduction de la contamination carbonatée nous a poussés à laver le solide directement en fin de synthèse avant de le sécher.

b) iv. Préparation du quartz Roth-goëthite (GCS)

Un mélange de quartz Roth et goëthite en suspension dans l'eau au pH qui s'établit spontanément voisin de la neutralité, décante rapidement contrairement à l'un ou l'autre des solides seul. Ce comportement indique une affinité des surfaces l'une pour l'autre, plutôt de nature électrostatique étant donnée la rapidité de la décantation.

Objectif : préparer une quantité de matériau homogène suffisante pour des études en batch, plusieurs études en colonne (au moins 4 colonnes) et toute la série des caractérisations. Dans toute la suite, cet assemblage sera appelé GCS, pour *Goëthite-Coated Sand*.

Principe : nous employons le procédé d'oxydation/précipitation dans une suspension de quartz. Le fer (II) dissous est oxydé par NaClO_3 , le pH est maintenu vers 7 par un tampon de NaHCO_3 pendant 7 jours d'agitation à température ambiante dans un récipient fermé. La synthèse s'inspire de celles de Schwertmann et Cornell (1991) et Engel et Hilsenbek (2006).

Le calcul des quantités de réactifs et volumes nécessaires ainsi que le protocole sont donnés en annexe II. La décantation de ce produit est nettement plus lente que les matériaux à base de sable de Fontainebleau. A l'issue de la synthèse, on procède à un lavage à l'eau osmosée pour éliminer les ions spectateurs et l'excédent de HCO_3^- , ClO_3^- puis nous avons séché le produit obtenu. Un lavage acide est nécessaire pour nettoyer la surface du matériau des carbonates adsorbés et il finit d'éliminer les particules de goëthite faiblement liées au quartz. Comme cette étape entraîne une diminution de la teneur en fer du matériau final (par rapport à une première synthèse qui ne prévoyait pas de lavage), nous avons compensé cette perte par l'augmentation du rapport molaire Fe/Si de 3/100 initialement à 4/100. La goëthite est alors aisément reconnaissable sur des spectres infrarouges ou Raman.

Test d'adhésion

La stabilité du dépôt de goëthite a été testée en mesurant la quantité dissoute de fer quand une suspension de quartz Roth-goëthite (GCS) est agitée dans une solution de NaCl 10 mM à pH 4 pendant 24h. Ces conditions expérimentales sont celles de la plupart des expériences d'adsorption. Des mesures ont été effectuées aussi à l'issue des expériences elles-mêmes. Le premier test au moins est nécessaire avant d'estimer la quantité déposée de goëthite et de caractériser l'assemblage des deux phases. Le pourcentage de fer ôté au cours du test, suffisamment bas pour qu'on le néglige, a montré que la goëthite était fortement liée à la surface de la silice.

b) v. Caractérisations du quartz Roth-goëthite (GCS)

a) i. (1) Aire spécifique

L'aire spécifique de l'assemblage GCS a été mesurée par volumétrie d'adsorption d'azote. L'allure de l'isotherme (Figure B-15) justifie le traitement basé sur le modèle BET. Le calcul donne une valeur de $4,3 \text{ m}^2/\text{g}$ à comparer à $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le quartz nu. Contrairement à l'isotherme de la goëthite pure, celle-ci présente une hystérèse qui se limite au domaine des hautes pressions relatives : ce comportement est dû à la lenteur de la diffusion dans les pores du matériau.

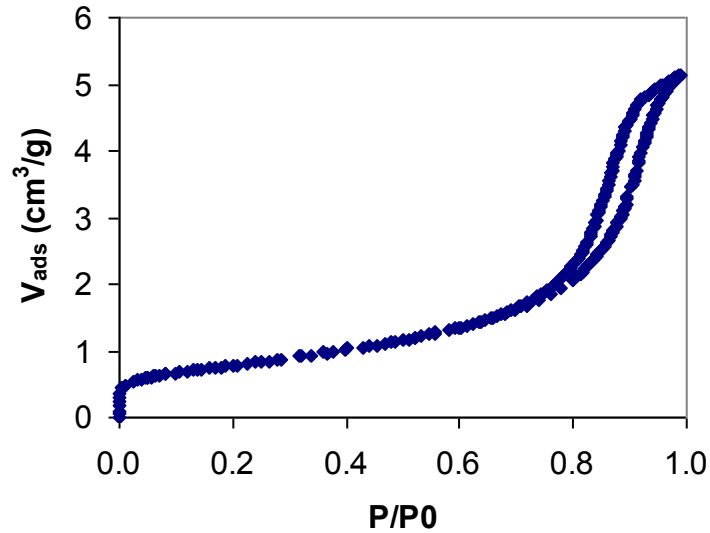


Figure B-15 : Points expérimentaux de l'isotherme d'adsorption / désorption d'azote sur l'assemblage quartz Roth-gœthite (GCS).

a) i. (2) Microscopies électroniques

Les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET) donnent une vision directe de la morphologie des échantillons de gœthite « NaClO_3 » et de quartz Roth-gœthite (GCS). La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer la présence ou non d'une distribution en taille des particules, et avec quelle répartition. L'image donne une impression de relief mais les cristaux apparaissent comme des masses opaques. Au contraire, la microscopie électronique à transmission (MET) montre plus en détail les orientations cristallines à travers l'épaisseur des particules les plus fines avec la possibilité d'un faisceau polarisé. Nos analyses ont été réalisées au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Henri Poincaré grâce à :

- un microscope à balayage Hitachi FEG S-4800 ;
- un microscope à transmission Philips CM20 (200 kV) équipé d'un canon LaB_6 sous un vide de 10^{-6} mbar.

Ces microscopes (MEB et MET) sont équipés d'un détecteur de rayons X, c'est-à-dire un spectromètre à dispersion de longueur d'onde. Le bombardement électronique couplé à une analyse dispersive en énergie des rayons X (EDS, EDX ou EDXS pour *energy dispersive X-ray spectrometry*) permet une analyse élémentaire de surface.

Préparation des échantillons

Pour l'analyse MEB, quelques grains de poudre sont déposés sur un adhésif double face métallique et sont métallisés, c'est-à-dire recouverts d'une fine couche métallique d'or. Pour le MET, les particules sont mises en suspension dans l'éthanol et dispersées aux ultrasons, puis déposées sur un support conducteur.

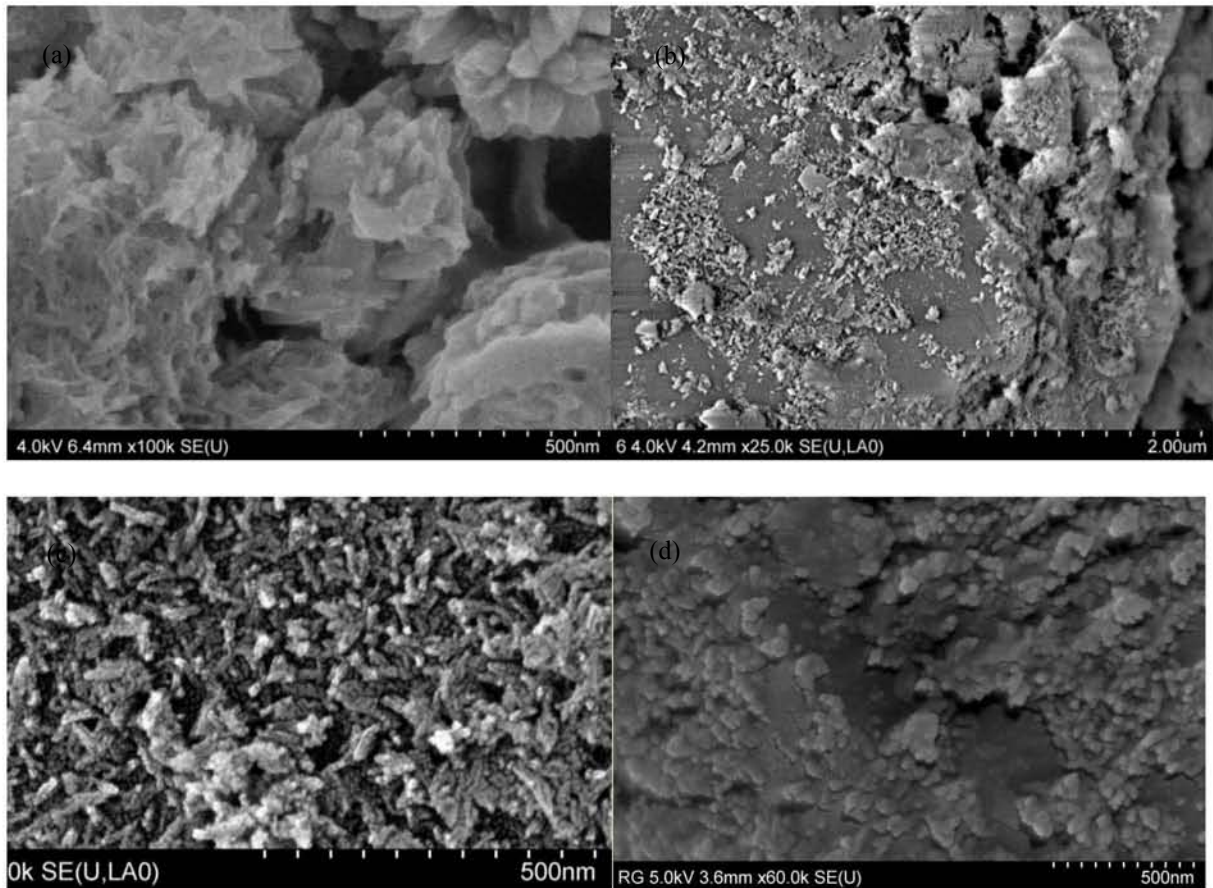


Figure B-16 : Images MEB en électrons secondaires et contraste inversé de la goëthite « NaClO₃ » (image a) et du quartz Roth-goëthite (images b, c, d).

La Figure B-16 présente une image MEB en électrons secondaires de particules de goëthite (image a). Elle fait apparaître des particules allongées en forme d'aiguille, la morphologie habituelle de la goëthite, mais agrégées en structures plus importantes qui font penser à des choux-fleurs.

Les images MEB (Figure B-16) de l'assemblage quartz Roth-goëthite (GCS) montrent que la couverture du quartz par la phase d'oxyde de fer n'est pas complète ni uniforme (image b). Une vue d'ensemble indique la présence de particules presque sphériques par endroits et plus allongées ailleurs (image c). Leur distribution en taille est relativement étroite : 10 à 20 nm de largeur et 20 à 40 nm de longueur. Les particules forment par endroit des agrégats, qui font que l'épaisseur de la couverture est variable (image d). Il faut noter aussi que des fines particules de quartz (les grains les plus massifs sur la vaste surface plane de quartz dans l'image b) sont déposées à la surface des grains plus gros, ce qui rend difficile l'examen du film d'oxyde de fer.

Afin de nous affranchir du quartz pour réaliser des images MET de cette goëthite, nous avons sélectionné des particules de goëthite détachées du quartz. Ces images permettent de faire la meilleure comparaison avec la goëthite « NaClO₃ », présentée au chapitre C en même temps que l'analyse élémentaire de particules individuelles.

Les microscopies électroniques donnent donc une vision précise de la morphologie des particules et permettent une comparaison entre la goëthite seule et le quartz Roth-goëthite (GCS).

a) i. (3) Titrages potentiométriques de GCS

Des titrages potentiométriques ont été effectués comme pour la goëthite, avec une concentration en suspension de 8 g/L au lieu de 1 g/L car l'aire spécifique de l'assemblage est beaucoup plus faible que celle d'un oxyde pur. Bien noter dans ce cas que le calcul de la charge selon l'équation B-iv n'est qu'une approximation en raison de l'ambiguïté sur l'aire spécifique d'une surface hétérogène : seule la surface spécifique réactive, qui n'est pas forcément celle mesurée par adsorption de gaz, contribue à la charge de surface. Si la charge globale mesurée est exacte, la valeur moyenne que donne le calcul ne reflète pas sa répartition réelle. En complément, nous avons déterminé aussi le point isoélectrique (PIE) de ce solide, par des mesures de potentiel électrocinétique (également appelé potentiel zêta). Le montage expérimental est présenté à la Figure B-17 et notre mode opératoire juste en dessous.

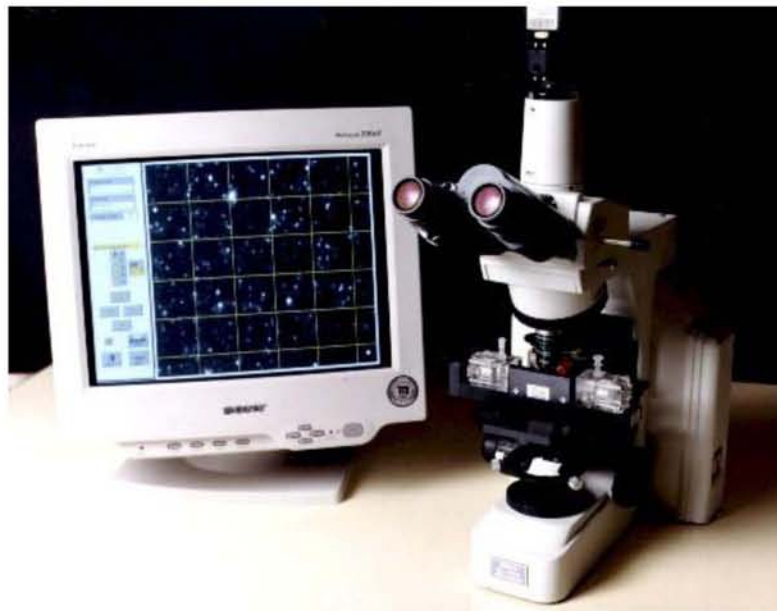
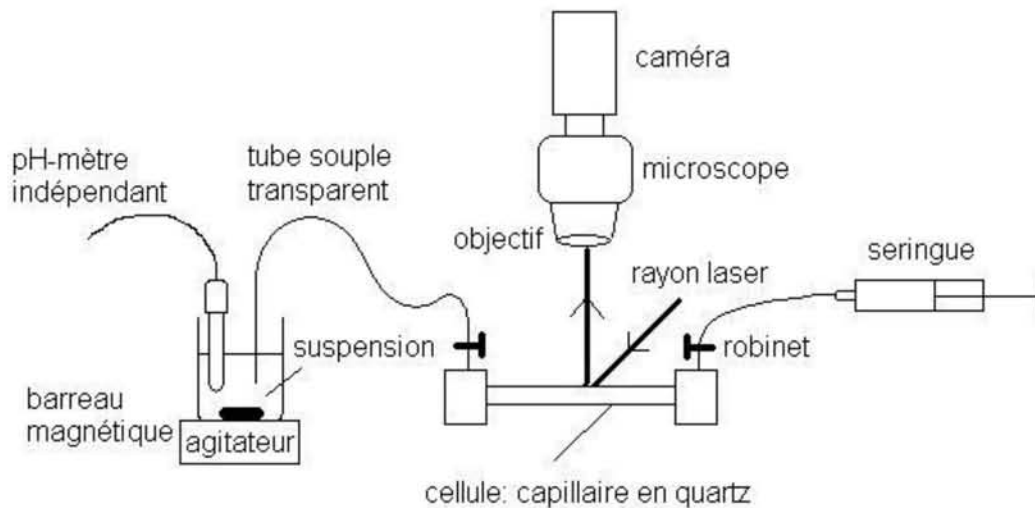


Figure B-17 : Schéma et photographie du montage expérimental utilisé pour les mesures de potentiel zêta.

La suspension initiale de goëthite à 1 g/L et pH spontané est partagée en deux fractions égales, qui serviront chacune à tracer une moitié de courbe, côté acide et côté basique, sans effectuer d'aller-retour de pH dans une même suspension. On ajuste le pH d'une demi-

suspension. A l'équilibre, on ouvre les robinets de part et d'autre de la cellule de mesure centrale sous l'objectif du microscope et on pompe avec la seringue environ 20 mL pour renouveler complètement la solution dans le capillaire puis on referme les robinets. En ajustant simultanément la position du faisceau laser et la distance de mise au point du microscope, on recherche le plan stationnaire (Figure B-18) dans lequel les particules en suspension dans le champ électrique appliqué \vec{E} se déplacent uniquement en raison de leur mobilité électrophorétique μ et non par électro-osmose.

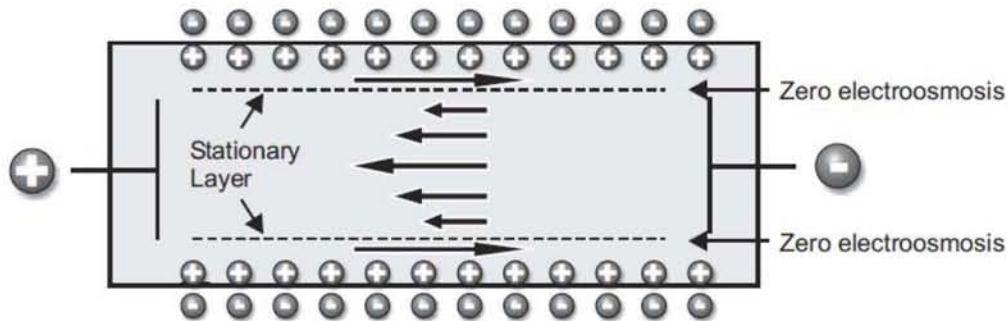


Figure B-18 : Illustration de la notion de plan stationnaire.

Au déclenchement de la mesure, une centaine d'images sont enregistrées à des intervalles de temps égaux de 20 ms. L'analyse des trajectoires et des vitesses \vec{u} d'un nombre de particules représentatif de l'ensemble dans le champ de vision de la caméra donne à chaque valeur de pH un histogramme de mobilité électrophorétique. On retient alors la valeur moyenne, grandeur convertie en potentiel zêta en appliquant le modèle de Smoluchowski.

$$\vec{u} = \mu \vec{E} \quad \text{B-vi}$$

La formule de Henry (1931) permet de relier le potentiel zêta δ à la mobilité électrophorétique μ :

$$\mu = \frac{2\varepsilon\zeta f(\kappa a)}{3\eta} \quad \text{B-vii}$$

où : ε est la permittivité électrique du milieu ;

η est la viscosité du milieu ;

$f(\kappa a)$ est une fonction dépendant de la taille de la particule et de la constante de Debye et Hückel, comprise entre 1 et $\frac{3}{2}$;

a est la taille de la particule ;

κ est la constante de Debye et Hückel correspondant à l'épaisseur de la double couche.

Ensuite, le protocole est répété pour différentes forces ioniques et la valeur cherchée apparaît à l'intersection des différentes courbes. En pratique, les mesures de PIE sont assez délicates avec un matériau tel que GCS car les plus fines particules se rapprochent de la goëthite libre, alors qu'éventuellement les plus grosses sédimentent dans le capillaire et n'apparaissent pas sur l'image si bien qu'elles sont exclues du calcul.

a) i. (4) Sorption d'anions autres que H^+ et OH^-

Les titrages potentiométriques ont été complétés par l'étude de la réactivité de surface de la goëthite vis-à-vis d'une autre sonde que le proton, dont le comportement par rapport aux

sites de surface est différent. En effet, un objectif affiché pour cette partie était de déterminer la densité de sites réactifs de surface. Cette notion de densité de sites est loin d'avoir une signification évidente. Les courbes de charge en donnent un premier aspect, si chaque site acido-basique est considéré comme un site réactif. Mais en présence d'autres ions ou molécules que ceux de l'eau, il est très probable que tous les sites précédents ne soient pas impliqués ou inversement, que d'autres se manifestent.

On donne ci-dessous un tableau comparatif entre quartz Roth-gœthite (GCS) et quartz Roth-ferrihydrate (Tableau B-d).

Méthode <i>Suspension hétérogène</i>	Nature <i>DRX et Raman</i>	Teneur en fer <i>ICP-AES</i>	Diamètre moyen <i>Diffusion dynamique de lumière laser</i>	Aire spécifique <i>Adsorption N₂, traitement BET sur 10 points</i>	Point iso- électrique <i>Zétamétrie</i>
-	Pur quartz	-	10,0 µm	1,1 m ² /g	2,0-3,0 (1)
(a)	Gœthite / quartz	0,8 % en masse	9,8 µm	4,3 m ² /g	7,5
(b)	Ferrihydrate / quartz	22,2 % en masse	10,7 µm	82 m ² /g	-

Tableau B-d : Comparaison entre quartz Roth-gœthite et quartz Roth-ferrihydrate

(a) Oxydation du Fe (II) par ClO₃⁻, pH = 7 tamponné par NaHCO₃, T ambiante

(b) Neutralisation du Fe (III) avec NaOH, 50-60°C.

(1) G. Sposito, The chemistry of soils. Oxford Univ. Press, Ox-Johnson, A.C., C.D. (1989).

2. c) Lien avec les sciences du sol

A ce niveau, le rapprochement avec les sciences du sol devient pertinent puisque les conditions de formation des oxydes ressemblent probablement plus au protocole par précipitation. Mais les phases minérales du sol telles que le quartz pourraient aussi favoriser le dépôt de particules d'oxyde transportées par voie colloïdale. Rappelons que les colloïdes sont des particules en suspension ayant une dimension comprise entre 1 nm et 1 µm, suffisamment petites pour que la phase aqueuse reste homogène et qu'elles ne sédimentent pas en l'espace de plusieurs jours. Le transport colloïdal ne sera pas abordé dans la suite car il ne contribue pas au transport si les substrats mineurs, en l'occurrence des oxydes de fer, adhèrent fortement à leur support quelles que soient les conditions physico-chimiques.

D) 3. Quartz Roth-Hématite (HCS)

Le produit mixte Roth-Hématite ou *Hematite-Coated Sand* (HCS) a été obtenu par une méthode d'adsorption. La préparation de l'hématite (H) décrite au paragraphe I. C) 3. se poursuit en ajoutant la quantité de quartz en poudre dans la suspension refroidie. Le mélange est agité pendant 2 h à température ambiante. Le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau pour enlever tous les ions restants, centrifugé et séché. Alors que l'hématite nanométrique préparée à pH 1 ne décantait pas, l'introduction du quartz dans la suspension a provoqué l'adhésion de ces particules sur les grains et une sédimentation. L'apport du quartz a un effet

similaire à un ajustement du pH à 3,5 qui déclenchait la précipitation de l'hématite pure. A pH proche de 1, les surfaces de l'hématite et du quartz sont chargées positivement. Le dépôt des particules d'hématite qui surpasse aisément la répulsion électrostatique, est un indice en faveur d'une réaction d'adhésion par voie chimique avec la formation d'une liaison (Si-O-Fe ?). Le fait que l'hématite à pH 1 n'est pas récupérable, empêche la comparaison H/HCS qui serait la plus probante.

II. Molécules organiques sondes : acide salicylique (SA) et acide gentisique (GA)

II. A) Propriétés communes

Les acides salicylique et gentisique sont des acides aromatiques de faible masse molaire (Figure B-19) qui présentent un intérêt en tant que sondes moléculaires adaptées aux spectrométries. Ils possèdent en effet une structure moléculaire simple et une solubilité assez élevée en même temps que des similarités avec les substances humiques ou molécules polluantes de synthèse grâce à trois groupes fonctionnels : fonction acide carboxylique, groupement phénol et cycle aromatique, souvent caractéristiques des molécules organiques présentes dans l'eau du sol. Ils peuvent donc être considérés comme représentatifs de plus grosses molécules.

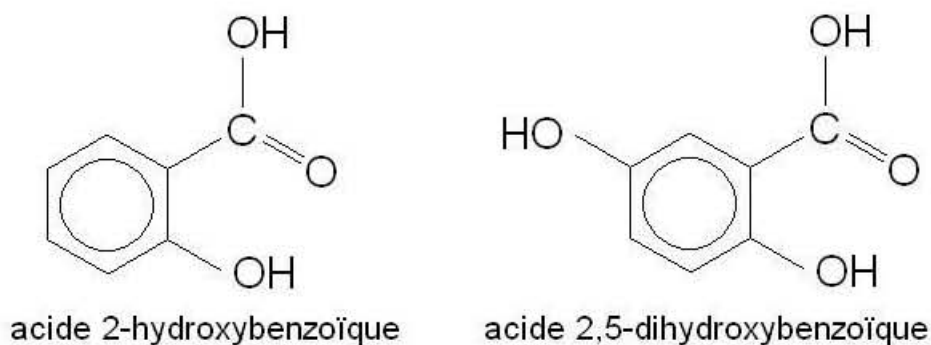


Figure B-19 : Formule semi-développée de l'acide salicylique (SA) à gauche et de l'acide gentisique (GA) à droite.

Ces deux acides sont principalement d'origine naturelle : « salicylique » vient du latin *salix*, *salicis* saule et « gentisique » de la gentiane, une plante des régions montagneuses (on trouve même l'appellation acide gentianique). Mais ils se rencontrent aussi comme sous-produits issus de la dégradation de molécules plus complexes d'origine anthropique (Grund et al., 1992). En médecine, ils sont connus pour leurs propriétés antalgiques et anti-inflammatoires.

	Acide salicylique C ₇ H ₆ O ₃	Acide gentisique C ₇ H ₆ O ₄
Masse molaire	138,12 g/mol	154,12 g/mol
Nom systématique	acide 2-hydroxybenzoïque	acide 2,5-dihydroxybenzoïque
pKa ₁	2,88 ⁽¹⁾	2,96 ⁽¹⁾
pKa ₂	13,56 ⁽¹⁾	10,46 ⁽¹⁾
pKa ₃	-	13,41 ⁽¹⁾
Solubilité dans l'eau	2,2 g/L ou 16 mM	30 g/L ou 195 mM
Détection	UV à 297 nm	UV à 321 nm

Tableau B-e : Quelques propriétés des acides salicylique et gentisique.

⁽¹⁾ Evanko and Dzombak, J. Colloid Interface Sci., 214, 189-206 (1999)

Ces molécules possèdent plusieurs atomes d'hydrogène mobiles donc plusieurs acidités (Tableau B-e) mais leur forme dominante aux pH ordinaires (entre 4 et 9) est un monoanion, base conjuguée de l'acide lorsque le groupe carboxylique est déprotoné. Usuellement, ces anions sont appelés salicylate et gentisate. Les acides salicylique et gentisique se distinguent d'autres acides carboxyliques aromatiques simples par une première acidité (au niveau de la fonction carboxylique) renforcée par rapport à l'acide benzoïque, et un pKa₂ élevé. Si on prend l'exemple de l'acide salicylique, le pKa₁ est égal à 2,8-3 (selon les sources) au lieu de pKa = 4,2 pour C₆H₅COOH. Cette constante de dissociation élevée dans l'eau peut s'expliquer par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire forte entre le groupe carboxylate et le groupe phénolique en position ortho (Figure B-20) : elle facilite le départ du proton de l'acide et stabilise le monoanion conjugué. Un phénomène identique est observé avec l'acide 2-aminobenzoïque par exemple.

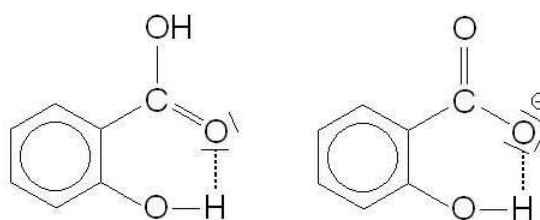


Figure B-20 : Illustration de la liaison hydrogène intramoléculaire dans le cas de l'acide salicylique.

Les solutions d'acide salicylique et d'acide gentisique sont limpides ; en milieu acide, les deux molécules complexent le fer dissous et donnent alors une coloration violette intense à la solution, qui permet de détecter visuellement le fer à des concentrations de quelques mmol/L. Lors d'une augmentation de pH, le complexe salicylate-fer est détruit et le fer précipite. Ce comportement n'est pas observé avec l'acide gentisique. La détection et la quantification de ces composés en solution aqueuse est très facile grâce à leur absorbance dans l'ultraviolet.

II. B) Acide salicylique

Un spectre UV-visible de l'acide salicylique en solution à 0,5 mM est présenté sur la Figure B-21. Tous les spectres UV-visible ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Varian « Cary 5G » (UV-VIS-NIR).

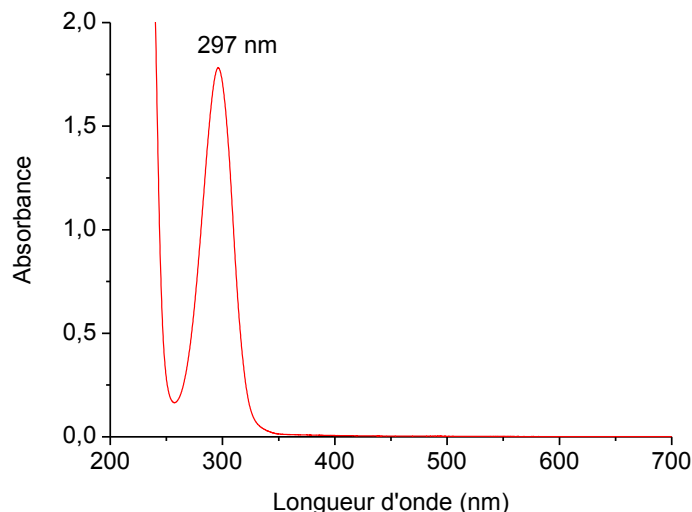


Figure B-21 : Spectre UV-visible entre 200 et 700 nm du salicylate à 0,5 mM et pH = 4,0.

Les deux groupes carboxylique et phénolique de l'acide salicylique ou du salicylate se distinguent bien sur les spectres infrarouges (Figure B-22) et donnent une signature claire bien que de nombreuses bandes résultent en fait du couplage de plusieurs modes de vibration. Les spectres IR de l'acide salicylique en solution, sous ses différentes formes neutre et anioniques, ont déjà fait l'objet d'une étude détaillée (Humbert et al., 1998) tandis que d'autres auteurs (Yost et al., 1990 ; Biber et Stumm, 1994) se sont penchés sur les complexes de surface qu'il forme sur la goëthite pure. Plus généralement, ses tendances d'adsorption sur les oxydes métalliques sont déjà connues.

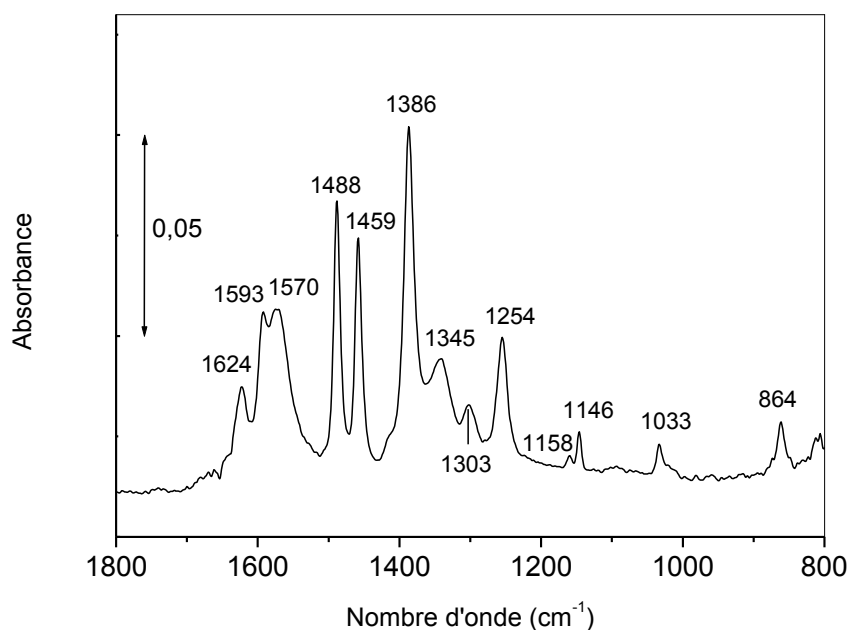


Figure B-22 : Spectre infrarouge en mode ATR sur cristal de ZnSe d'une solution d'acide salicylique (0,05 M) à pH 6,6 (d'après Humbert et al., 1998).

La photodégradation de l'acide salicylique activée par TiO₂ dans des solutions aqueuses oxygénées transite par la formation d'acides dihydroxybenzoïques et de catéchol (Mills et al., 1994). Il existe aussi d'autres voies de dégradation de l'acide salicylique en acide

gentisique notamment, dans les plantes (Ibrahim et Towers, 1959) ou les animaux (Roseman et Dorfman, 1951) mais aussi par des bactéries (Grund et al., 1992 ; Ishiyama et al., 2004). D'ailleurs, nous avons observé au laboratoire la transformation complète d'une solution d'acide salicylique en acide gentisique (d'après son spectre UV) après plusieurs mois d'entreposage à température ambiante et à l'abri de la lumière. Mais la dégradation de l'acide salicylique est un phénomène négligeable sur la durée de nos expériences.

Dans ce travail de thèse, l'adsorption de l'acide salicylique a été étudiée d'abord en batch, de façon systématique, selon les étapes décrites dans l'introduction, au paragraphe IV Déroulement des travaux. Ces manipulations ne requièrent pas de techniques particulières, si ce n'est la spectroscopie UV-visible, c'est pourquoi elles seront présentées directement avec leurs résultats dans le chapitre suivant. Les expériences de transport en colonne font l'objet d'une autre partie.

II. C) Acide gentisique

L'acide gentisique possède beaucoup de propriétés communes avec l'acide salicylique. Son spectre UV-visible présente une bande d'absorption autour de 321 nm. En pharmacie, l'acide gentisique est utilisé pour ses propriétés antalgiques et anti-inflammatoires. Le gentisate présente l'avantage d'une plus grande solubilité que le salicylate. En revanche, son adsorption sur des minéraux de type oxyde est nettement moins bien documentée. Dans ce travail, il a servi principalement à établir des comparaisons avec l'acide salicylique.

III. Méthodes pour interprétation des données en colonne

Après avoir décrit les solides et molécules employés comme adsorbants et adsorbats, la dernière partie de ce chapitre traite des méthodes en rapport avec la colonne : au niveau conceptuel et au niveau expérimental. Les études de transport en colonne se répartissent en deux grands types, selon qu'elles ont pour but d'estimer :

- l'influence du lit fixe sur le comportement d'une espèce véhiculée par la phase mobile dans des conditions données (étude d'adsorption) ou
- la mobilisation (relargage, « leaching » en anglais) d'une espèce déjà présente sur la phase solide au passage d'une solution donnée: dans ce cas, les conditions initiales sont cruciales car l'interprétation suppose de connaître la localisation du polluant au départ (répartition homogène ou non). Si le traçage est réalisé en premier et qu'il entraîne déjà une petite quantité d'ions ou molécules sorbé(e)s, la contamination initiale doit être corrigée. Tous les travaux présentés dans ce travail entrent dans le premier cas de figure.

III. A) Les processus physiques : advection, dispersion

A) 1. Description d'un milieu poreux

Les milieux poreux naturels sont caractérisés par une extrême complexité en raison de pores irréguliers, de forme et de taille très diverse. Ainsi, il n'est pas possible de décrire ce système de façon exacte à partir d'une description à l'échelle du pore. L'hypothèse d'un milieu continu fournit alors une approximation du système beaucoup plus facile à manipuler

qu'une description microscopique avec des équations similaires à celles de la mécanique des fluides. Le système physique réel, avec des volumes occupés par la phase solide et d'autres appartenant à l'espace poral, est remplacé par un système continu dans lequel les propriétés physiques varient continûment dans l'espace. Dans la représentation continue des milieux poreux, la valeur d'une variable physique en chaque point résulte d'une moyenne de la propriété physique réelle sur un volume élémentaire représentatif. Sans qu'apparaisse le besoin de les spécifier, les dimensions d'un tel volume sont grandes par rapport à la taille du grain mais petites par rapport à la longueur caractéristique sur laquelle les quantités considérées varient : le volume représentatif se situe à l'échelle mésoscopique. Dans les paragraphes qui suivent, les hypothèses faites et la théorie sont rappelés brièvement.

A) 2. Définitions et hypothèses

Nous ne travaillons qu'avec des fluides incompressibles (solutions aqueuses) et par ailleurs nous supposons que :

- le système est un milieu poreux ne possédant qu'une entrée et qu'une sortie définie (pas de fuite) ;
- le fluide est en régime d'écoulement permanent (ou stationnaire, la signification est la même) ;
- le milieu poreux ne se modifie pas au cours du temps ;
- l'expérience est reproductible du point de vue de l'écoulement physique.

Cette dernière hypothèse est sans doute la moins évidente à vérifier en raison du remplissage manuel de la colonne à chaque expérience.

La vitesse de pore v (LT^{-1} , les unités les plus adaptées vont du $cm.min^{-1}$ ou $cm.an^{-1}$) est définie comme la vitesse moyenne linéaire d'écoulement dans les pores ou encore la vitesse qu'aurait un front d'écoulement purement advectif dans le milieu poreux. Très souvent, les hydrogéologues parlent aussi de vitesse de Darcy q (LT^{-1}) : elle est égale au quotient du débit Q (L^3T^{-1}) à travers une section par l'aire S (L^2) de la section.

$$q = \frac{Q}{S} \quad \text{B-viii}$$

Il s'agit de la vitesse fictive qu'aurait le fluide s'il s'écoulait avec le même débit dans une canalisation de section S , comme si la phase solide du milieu poreux n'était pas là. Par définition, elle est inférieure à la vitesse de pore v , les deux grandeurs sont reliées simplement par la teneur en eau ζ :

$$q = \theta v \quad \text{B-ix}$$

A) 3. Circulation de fluides en milieu poreux

3. a) Loi de Darcy

Pour décrire le transport d'espèces chimiques en milieu poreux, une première condition est de savoir comment l'eau, qui est le vecteur de ces espèces dissoutes, s'écoule dans le milieu. En plus de sa porosité, un milieu poreux est caractérisé aussi par sa perméabilité. La perméabilité est définie par la loi de Darcy, loi empirique obtenue pour un flux monodimensionnel à travers une colonne de sable homogène et s'écrit :

$$Q = -KS \frac{dh}{dl} \quad \text{B-x}$$

avec Q le débit (L^3T^{-1}), K une constante appelée conductivité hydraulique ou perméabilité (LT^{-1}), S l'aire de la section perpendiculaire à l'écoulement (L^2), dh/dl le gradient de charge hydraulique. La charge hydraulique en un point s'exprime de manière générale ainsi :

$$h = \frac{P}{\rho g} + z \quad \text{B-xi}$$

avec P la pression ($ML^{-1}T^{-2}$), ρ la masse volumique (ML^{-3}), g l'accélération de la pesanteur (LT^{-2}) et z la différence d'altitude (L) par rapport à la surface du fluide à pression atmosphérique.

Cette loi se généralise au cas général tridimensionnel et anisotrope pour obtenir :

$$\vec{q} = -\overline{\overline{K}} \vec{\text{grad}}(h) \quad \text{B-xii}$$

avec \vec{q} la vitesse de Darcy vectorielle (LT^{-1}) et $\overline{\overline{K}}$ le tenseur de perméabilité (LT^{-1}). Dans le cas d'un fluide incompressible tel que l'eau, la conservation de la masse en régime permanent donne la relation suivante :

$$\text{div}(\overline{\overline{K}} \vec{\text{grad}}(h)) = 0 \quad \text{B-xiii}$$

Cette dernière expression permet, avec la donnée de conditions aux limites du domaine, de déterminer la charge hydraulique h et par conséquent la vitesse de Darcy \vec{q} .

La perméabilité K dépend des caractéristiques du milieu ainsi que des caractéristiques du fluide. Il est possible de définir une perméabilité intrinsèque k (L^2), ne dépendant que de la structure et de la connectivité des pores, à travers la relation :

$$\overline{\overline{K}} = \frac{\rho_l g}{\mu} \overline{\overline{k}} \quad \text{B-xiv}$$

avec g l'accélération de la pesanteur, ρ_l la masse volumique du fluide et μ la viscosité dynamique du fluide ($ML^{-1}T^{-1}$).

Dans un milieu poreux saturé, la teneur en eau volumique ζ est égale à la porosité ε : $\zeta = \varepsilon$.

3. b) Advection (ou « convection »)

Rappelons simplement que l'advection correspond au transport d'un soluté sous l'effet du mouvement du fluide dans lequel il se trouve. En régime convectif pur, une répartition spatiale donnée de la concentration du soluté se translaterait sans déformation dans le sens du mouvement. Il s'agit d'un cas limite, dit « écoulement piston » en génie des procédés.

Le transport de masse provoqué par l'advection est déterminé par la densité de flux \vec{j}_{adv} ($ML^{-2}T^{-1}$). Ce flux est égal au produit de la concentration C des solutés dissous en phase aqueuse (ML^{-3}) par la vitesse de Darcy \vec{q} :

$$\vec{j}_{adv} = C \cdot \vec{q} = \theta \cdot C \cdot \vec{v} \quad \text{B-xv}$$

avec ζ : teneur volumique en eau du milieu ;
 \vec{q} et \vec{v} : vitesse de Darcy et vitesse de pore (LT^{-1}) ;
 C : concentration totale dissoute du soluté (ML^{-3}).

En écrivant que la variation temporelle de la quantité de soluté m (M) dans un volume fermé V (L^3) est égale à la somme des flux sur la surface S (L^2) délimitant ce volume, l'équation de transport par convection pure en milieu poreux devient alors :

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \theta C d\eta = \iint_S \bar{j}_{adv} dS = \iint_S C \bar{q} dS$$

Qui conduit à la forme locale : $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{1}{\theta} \text{div}(C\bar{q})$ **B-xvi**

Et dans le cas d'un fluide incompressible :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\bar{q}}{\theta} \cdot \text{grad}(C) = -\bar{v} \cdot \text{grad}(C)$$

B-xvii

3. c) Dispersion hydrodynamique

La dispersion hydrodynamique combine les deux phénomènes de diffusion moléculaire et de la dispersion mécanique (cinématique) particulièrement marquée dans un milieu poreux.

c) i. Diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire trouve son origine dans l'agitation thermique des molécules qui composent la solution. Dans un fluide au repos, le mouvement brownien se traduit par des déplacements de molécules dans toutes les directions de l'espace. Si la concentration en soluté n'est pas homogène, c'est-à-dire qu'il existe un gradient de concentration entre différentes zones, celle où existe la concentration la plus élevée perd en moyenne plus de soluté qu'elle n'en reçoit, l'inverse étant vrai là où la concentration est la plus basse. La diffusion moléculaire suit la première loi de Fick qui énonce que le flux de diffusion \bar{j}_{diff} ($ML^{-2}T^{-1}$) est proportionnel au gradient de la concentration C (ML^{-3}) :

$$\bar{j}_{diff} = -D_0 \overline{\text{grad} C}$$
 B-xviii

D_0 (L^2T^{-1}) est appelé coefficient de diffusion du soluté dans le milieu. Le caractère spécifique des milieux poreux dans lesquels la diffusion est plus lente que dans l'eau libre, conduit à définir un coefficient de diffusion moléculaire effectif D^* :

$$D^* = \eta D_0, \text{ avec } 0 < \eta < 1$$
 B-xix

où η est un coefficient appelé tortuosité.

c) ii. Dispersion cinématique

Contrairement à la diffusion moléculaire, la dispersion mécanique ou cinématique n'existe pas sans advection. Elle tient à la texture et la (micro)structure du milieu poreux et dans une moindre mesure à la viscosité du fluide (distribution de la taille des pores, morphologie, connections entre eux). Ce phénomène conduit à un champ de vitesse non uniforme à petite échelle : la vitesse du fluide varie en amplitude et en direction au sein du milieu poreux. Les principales causes de ces variations de vitesses sont les suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint_V \theta C d\eta = \iint_S \bar{j}_{adv} dS = \iint_S C \bar{q} dS$$

- profils des vitesses paraboliques, nulles sur les parois et maximales sur l'axe des capillaires intergrains ou au centre des pores ;
- dimension variable des pores qui a pour conséquence une variation des vitesses d'une section à l'autre ;
- cheminements localement différents, plus ou moins longs par rapport à la direction de la vitesse moyenne.

Ainsi, les particules fluides sont continuellement mélangées entre elles. Et la concentration en soluté subit un étalement longitudinal et transversal autour du front convectif pur. Ce phénomène peut être décrit par une loi phénoménologique similaire à la loi de Fick où le coefficient de dispersion s'exprime sous une forme tensorielle avec des directions principales liées à l'écoulement. Ses coefficients diagonaux définissent un coefficient de dispersion longitudinal D'_L (L^2T^{-1}) dans le sens de l'écoulement et un coefficient de dispersion transversal D'_T dans les deux directions perpendiculaire à l'écoulement. Ces deux coefficients sont proportionnels à la vitesse de pore:

$$D'_L = \lambda_L v \text{ et } D'_T = \lambda_T v \quad \text{B-xx}$$

où λ_L et λ_T représentent la dispersivité (L), respectivement longitudinale et transversale. La dispersivité est une propriété caractéristique du milieu poreux mais également du champ de vitesse. En particulier lorsque la vitesse de pore v est faible, il est courant de faire l'hypothèse simplificatrice que $\lambda_L = \lambda_T$ et d'écrire simplement :

$$D'' = \lambda v \quad \text{B-xxi}$$

c) iii. Coefficient de dispersion hydrodynamique

Dans la pratique, la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique ne peuvent pas être dissociées. C'est pourquoi elles sont généralement décrites par une équation unique du type loi de Fick, faisant apparaître le coefficient de dispersion hydrodynamique D (L^2T^{-1}). Dans le cas le plus simple ($\lambda_L = \lambda_T = \lambda$), il s'écrit :

$$D = \eta D_0 + \lambda v \quad \text{B-xxii}$$

La variation de la concentration en soluté dans le temps et l'espace due uniquement à la dispersion hydrodynamique dans un milieu poreux s'écrit alors :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(D \vec{\text{grad}}(C)) = D \Delta C$$

B-xxiii

c) iv. Equation d'Advection-Dispersion (ADE ou CDE en anglais)

On rappelle les notations utilisées jusqu'ici.

C: concentration en solution (ML^{-3})

D: coefficient de dispersion hydrodynamique (L^2T^{-1})

q: vitesse de Darcy (LT^{-1})

v: vitesse de pore ou vélocité (LT^{-1})

ζ : teneur en eau volumique

ρ : masse volumique du solide sec ou masse volumique apparente ou masse de solide par unité de volume de milieu poreux (ML^{-3})

En rassemblant les deux termes convectif et dispersif (équations B-xvii et B-xxiii), on peut écrire l'équation du transport d'un soluté non réactif ou traceur par advection-diffusion dans un milieu poreux :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C - \vec{v} \cdot \text{grad}(C)$$

B-xxiv

Et si on se limite au cas unidimensionnel, on fait apparaître la forme la plus courante de l'équation d'advection-dispersion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \underbrace{q}_{\vec{v}} \frac{\partial C}{\partial x}$$

B-xxv

Cette équation découle de la conservation de la matière. Pour mémoire, les hypothèses sont les suivantes : fluide incompressible, écoulement stationnaire, dispersivités longitudinale et transversale identiques, absence de source ou puits dans le milieu poreux qui implique que le soluté n'est pas réactif.

III. B) Couplage des phénomènes physiques et chimiques

B) 1. Équation ADE pour des solutés réactifs, facteur de retard

Pour un soluté réactif, les phénomènes précédents, purement hydrodynamiques, sont en compétition avec des phénomènes de rétention qui tendent à freiner la propagation du soluté. L'équation ADE simple (B-xxiv) doit être modifiée pour intégrer un terme supplémentaire qui prenne en compte l'ensemble des interactions physico-chimiques avec la surface. Quel que soit le type de sorption, ces réactions induisent une spéciation, c'est-à-dire une répartition du soluté entre la solution et la surface (voire le volume) de la matrice solide. En plus de la concentration en solution C (ML^{-3}), on définit donc la concentration en soluté lié à la phase solide S (MM^{-1}), exprimée par exemple en mol/g. L'équation de transfert prenant en compte toutes les formes du soluté devient :

$$\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial x}$$

B-xxvi

Toute la difficulté en général consiste à préciser le terme S et les lois qui régissent les échanges d'espèces entre surface et solution. Des hypothèses sont nécessaires pour donner une forme plus explicite de l'équation. En supposant par exemple que les phénomènes physico-chimiques sont instantanés, S ne dépend du temps que par l'intermédiaire de C . On peut opérer la décomposition $\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{\partial S}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t}$ et faire apparaître un simple facteur multiplicatif R (sans dimension) par rapport à l'équation B-xxv :

$$\underbrace{\left(1 + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial C}\right)}_R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{q}{\theta} \frac{\partial C}{\partial x}$$

B-xxvii

Comme le montre cette équation, la sorption agit en ralentissant l'évolution temporelle de la concentration si bien que R est appelé facteur de retard. Sur des courbes d'élution ou de percée en colonne, ce facteur se traduit par un retard de l'apparition du soluté réactif dans l'éluat par rapport à un traceur. L'équation B-xxvii associant l'aspect hydrodynamique et l'aspect physico-chimique, est à la base des modèles de transport réactif comme celui qu'utilise PHREEQC.

L'adsorption instantanée signifie qu'à tout instant $C = C_{eq}$, concentration en solution à l'équilibre donc $\frac{\partial S}{\partial C}$ représente la dérivée de l'isotherme d'adsorption du soluté sur le solide : $S = f(C_{eq})$. Si de plus l'adsorption est linéaire : $S = K_d C_{eq}$, avec K_d le coefficient de partage ou de distribution (L^3M^{-1}), R prend la forme :

$$R = 1 + \frac{\rho}{\theta} K_d$$

B-xxviii

Dans le cas précis d'une adsorption instantanée et linéaire (équation B-xxviii), le retard est déterminé uniquement par des caractéristiques physiques de la matrice poreuse (masse volumique ρ du solide sec, teneur en eau ζ) et la constante d'adsorption K_d déterminée en batch ; à noter que la courbe de percée ne dépend pas de la vitesse de pore ou du débit.

La Figure B-23 illustre les propriétés essentielles d'une adsorption linéaire vue à travers une colonne :

- la restitution est totale (réversibilité) ;
- le soluté réactif sort en retard par rapport au traceur : sa courbe de percée a le même profil que la courbe de restitution du traceur mais elle est dilatée d'un facteur $1 + \frac{\rho}{\theta} K_d$ qui correspond au facteur de retard R (ζ : teneur en eau volumique, ρ : masse volumique du solide sec).
- l'augmentation de la concentration d'injection se traduit uniquement par une augmentation de l'amplitude de la courbe de restitution.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \right) \frac{\partial}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x}$$

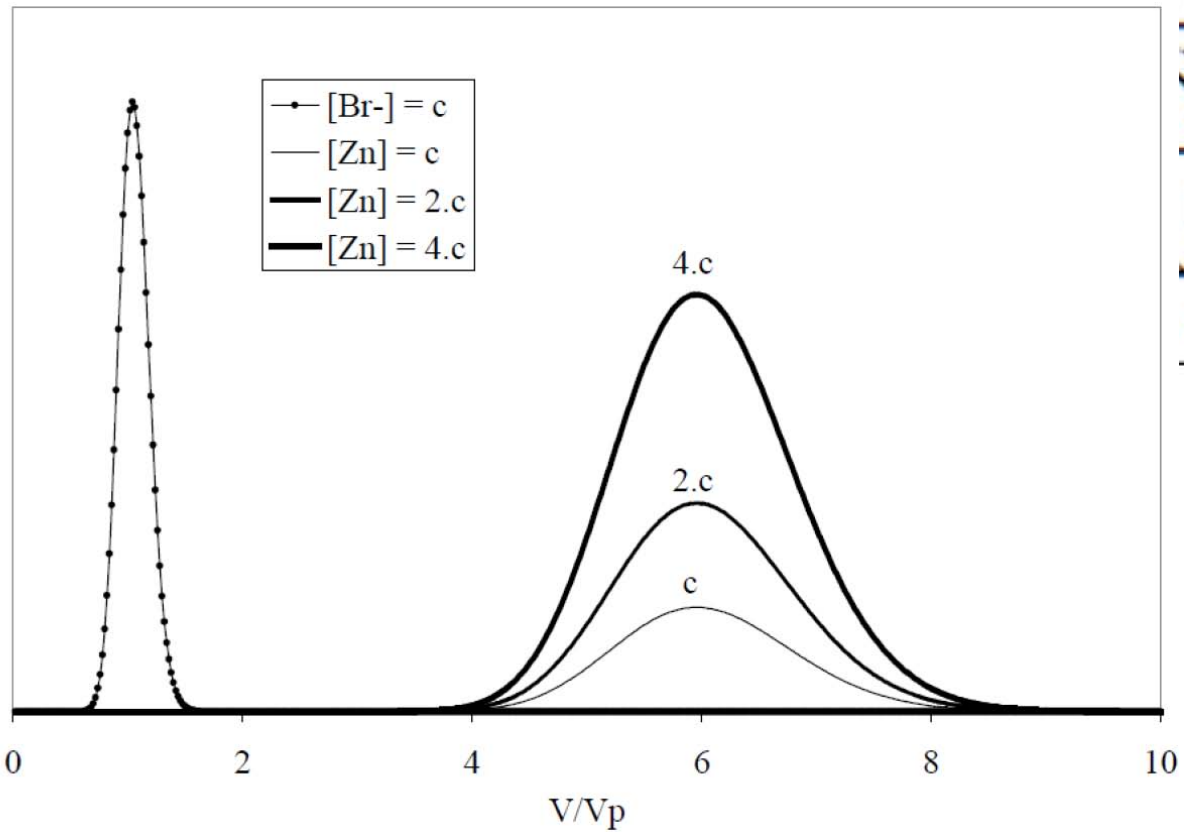


Figure 3-23 : Courbes de restitution du traceur Br⁻ et du zinc suite à trois injections-impulsion de concentration croissantes dans une colonne. D'après Marcos (2001).

Dans les cas qui autorisent l'utilisation d'une isotherme unique pour décrire le transfert d'un élément dans une colonne de laboratoire, l'équation de l'isotherme d'adsorption peut être introduite dans l'équation d'advection-dispersion en remplacement du terme $\frac{\partial S}{\partial C}$. Cette étape simplifie les calculs en réduisant le nombre de paramètres indépendants. En revanche, l'utilisation d'une isotherme unique est totalement inadaptée dès que le pH ou la force ionique varient de façon importante.

Si l'adsorption n'est pas instantanée, il faut avoir recours à une loi cinétique d'expression générale :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = g(S_{eq} - S) \tag{B-xxix}$$

S_{eq} désigne la quantité adsorbée à l'équilibre et g une fonction de proportionnalité ou autre. Darland et Inskeep (1997) donnent l'expression de $\frac{\partial S}{\partial t}$ pour plusieurs cas courants d'isothermes et de lois cinétiques.

La précision d'une modélisation ou prédiction utilisant l'équation d'advection-dispersion unidimensionnelle pour évaluer le devenir et le transport de soluté dans une colonne de sol dépend grandement de la détermination correcte des facteurs de retard chimiques (Chang et al., 2001).

B) 2. Equilibre thermodynamique local

Précédemment, nous avons fait la distinction entre sorption instantanée et dépendante du temps. En fait, le mot « instantané » n'a pas de sens dans l'absolu, mais par rapport au mouvement du fluide. L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local considère que les mécanismes d'adsorption sont instantanés par rapport aux échelles de temps caractéristiques de l'advection et de la dispersion (Vauclin, 1994). Cette hypothèse assure que l'équilibre prévaut localement. En d'autres termes, le taux de passage $\frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t}$ de l'espèce étudiée de la phase liquide à la phase solide et vice-versa en un point de l'espace se répercute instantanément dans le taux de variation $\frac{\partial C}{\partial t}$ de cette espèce en ce point de la phase liquide.

Différents auteurs (Valocchi, 1985 ; Bahr, 1987 ; Brusseau, 1989) ont discuté la limite de validité de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local en introduisant un critère appelé nombre de Damköhler. Dans une colonne de laboratoire, le temps de séjour d'une particule fluide est défini comme la durée qui sépare son entrée et sa sortie de la colonne. L'équilibre thermodynamique local est atteint en pratique lorsque l'échelle de temps caractéristique des réactions de sorption T est courte par rapport au temps de séjour dans la colonne $\frac{L}{v}$. Le nombre de Damköhler Da en donne une mesure chiffrée :

$$Da = \frac{L}{vT} \quad \text{B-xxx}$$

Dans le cas d'un sol homogène, en régime hydrique permanent et en une dimension, Valocchi (1985) a montré que des paramètres tels que le coefficient de dispersion, les conditions aux limites, le coefficient de partage par exemple, jouent un rôle important dans l'établissement de l'équilibre local. Selon Brusseau et al. (1989), un nombre de Damköhler supérieur à 10 assure la validité de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local. En pratique, pour un système soluté / solide donné, une courbe de percée indépendante du débit dans la colonne (au moins sur une certaine plage de débit) est un indice d'équilibre thermodynamique local.

B) 3. Non équilibres

L'équilibre thermodynamique local n'est parfois pas atteint à cause de facteurs limitants d'origine physique ou chimique. Les solutés non réactifs ne sont pas concernés par les limitations chimiques. Si les processus d'adsorption physiques sont généralement rapides (au maximum quelques secondes), la formation de liaisons chimiques nécessite des énergies d'activation plus importantes. Les réactions d'adsorption en sphère interne sont souvent plus lentes. Quand l'adsorption est limitée cinétiquement, il faut introduire dans la vitesse d'adsorption $\frac{\partial S}{\partial t}$ une loi cinétique : du premier ordre ou d'ordre plus élevée ; basée sur un seul site ou plusieurs sites avec des constantes cinétiques différentes, voire une distribution continue. Cette loi s'écrit en général :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = g (S_{eq} - S) \quad \text{B-xxxi}$$

HYDRUS est capable de traiter le cas d'une cinétique associée à un phénomène d'adsorption décrit par une isotherme

Les non-équilibres physiques s'observent dans les milieux dont la porosité est très hétérogène spatialement (macropores et micropores) ou en présence d'agrégats qui présentent une porosité interne. L'eau du sol se répartit alors entre des zones convectives et zones stagnantes, avec tous les cas de figure intermédiaires. En réalité, la matrice solide du sol est toujours recouverte d'un film d'eau immobile. Si la matrice offre une grande aire spécifique, la quantité d'eau retenue dans ce film peut devenir non négligeable par rapport à la teneur en eau totale. Ces considérations ont abouti au développement du modèle eau mobile / eau immobile (MIM) déjà mentionné dans le chapitre B Etude bibliographique (Van Genuchten et Wierenga, 1976 ; Gaudet, 1981) L'équation de transport du soluté en régime hydrique permanent s'écrit (à une dimension) :

$$\frac{\partial \theta_m \cdot C_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} \cdot C_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta_m \cdot D \cdot \frac{\partial C_m}{\partial z} \right) - \frac{\partial (q \cdot C_m)}{\partial z} \quad \text{B-xxxii}$$

Les indices m et im dans les notations font référence respectivement aux régions où l'eau est mobile et immobile. Les échanges de soluté par diffusion entre les fractions mobile et immobile sont représentés par une équation de transfert du premier ordre :

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad \text{B-xxxiii}$$

Les limitations de ce modèle viennent surtout des points suivants : les fractions d'eau mobile et immobile sont supposées constantes ; le coefficient de transfert de masse α est souvent considéré comme constant ; la concentration dans chaque zone stagnante est généralement supposée uniforme, alors qu'il faudrait décrire les zones de plus grande dimension (agrégats) comme un milieu où le transport par diffusion ne se limite pas à l'interface avec l'eau mobile.

On trouve également dans la littérature des modèles mixtes comme celui de Brusseau et al. (1989) et Brusseau (1991) qui prennent en compte simultanément les limitations chimiques et physiques que rien n'empêche de coexister dans un sol.

III. C) Le traçage

C) 1. Approche employée

Un traçage a pour objectif de recueillir les caractéristiques hydrodynamiques de l'écoulement dans un milieu poreux tel qu'une colonne de sol, sans le perturber. L'opération consiste à injecter dans le milieu poreux à $t = t_0$, une quantité de traceur en solution (par exemple, l'ion Br^-) et à suivre son devenir au cours du temps en sortie de colonne. Cela revient à dire qu'on étudie la variation de C, concentration du traceur, au cours du temps grâce à sa courbe d'élution (ou courbe de restitution). La fraction de volume de fluide qui sort entre t et $t+dt$ contient les atomes ou molécules de traceur qui ont séjourné un temps t dans le milieu. La courbe $C(t)$ constitue une représentation de la distribution des temps de séjour dans la colonne.

Si l'injection est brève, la courbe d'élution donne la réponse impulsionnelle de la colonne. Si le volume injecté est suffisamment important par rapport au volume poreux de la colonne, le signal d'entrée du type échelon donne la réponse indicielle de la colonne. Il est possible de caractériser la colonne par la notion de fonction de transfert hydrodynamique : la courbe d'élution suite à une injection quelconque de traceur correspond théoriquement à la

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial t} \right) - \frac{\partial}{\partial x}$$

convolution du signal de concentration en entrée avec la réponse impulsionnelle de la colonne. Mais cette analyse plutôt mathématique, certes très utile en génie des procédés, réduit la colonne à une boîte noire. La méthode que nous avons employée pour traiter les tracés s'appuie sur l'équation d'advection-dispersion. La courbe d'élution du traceur a été tracée en fonction du volume. Dans ce cas, l'axe des abscisses mentionne plutôt le volume relatif V/V_0 (sans dimension), c'est-à-dire le nombre de volumes poreux V_0 , que le volume absolu V qui dépend de la taille de la colonne. La sortie du traceur est donc attendue autour de 1.

C) 2. Description du programme sous MATHCAD

L'utilitaire développé sous le logiciel MATHCAD est un programme écrit au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées (LCPC). Le code du fichier est fourni en annexe III. Il utilise en entrée un fichier à deux colonnes contenant les dates (indication de temps) et la concentration relative en traceur relevée en sortie de colonne. Si tel n'était pas le cas des mesures, des points de donnée régulièrement espacés dans le temps et en nombre limité, sont créés par interpolation. La dimension transversale de la colonne n'a pas d'importance, les données d'entrée sont la longueur, vitesse de Darcy, teneur en eau volumique, et la durée d'injection du créneau de concentration.

Pour simplifier les calculs, nous sommes amenés à négliger la contribution de la diffusion moléculaire par rapport à la dispersion mécanique lorsque nous définissons le coefficient de dispersion hydrodynamique : $D = \eta D_0 + \lambda v \approx \lambda v$.

La résolution revient alors à trouver la valeur de λ qui optimise l'adéquation entre valeurs expérimentales et courbe calculée.

L'hypothèse est pratiquement toujours valable, pour une vitesse de pore de l'ordre du mm par min. Et il est prudent de la vérifier a posteriori en comparant la valeur de D obtenue avec le coefficient de diffusion moléculaire D_0 (pour l'eau à 20°C, $D_0 = 2.10^{-9}$ m²/s).

A l'entrée et à la sortie de la colonne, l'écoulement se fait par advection sans mélange en retour ni diffusion. La validité de cette hypothèse est assurée dans nos conditions de laboratoire du fait de la très faible section des tuyaux d'alimentation (entrée) et de sortie de colonne (0,88 mm). Le milieu poreux lui-même est seul responsable de la dispersion hydrodynamique.

Le programme établit les moments d'ordre 0, 1 et 2 de la distribution des temps de séjour expérimentaux (interpolés), vérifie le bilan de masse et le facteur de retard, en principe égal à 1. A partir des moments, le coefficient de dispersion hydrodynamique D est calculé à partir de la moyenne entre deux estimateurs et la dispersivité λ s'en déduit moyennant l'hypothèse précédente. La concentration en sortie est finalement calculée à l'aide d'une solution analytique de l'équation unidimensionnelle.

Sachant qu'un régime d'écoulement dominé par l'advection est nécessaire pour l'interprétation du transport réactif, le nombre de Péclet Pe (sans dimension) donne une indication sur l'importance relative du transport par advection et par dispersion hydrodynamique dans la colonne :

$$Pe = \frac{Lv}{D}$$

B-xxxiv

où L (L) représente la longueur du lit fixe dans la colonne, v (LT^{-1}) la vitesse de pore et D ($L^2.T^{-1}$) le coefficient de dispersion hydrodynamique calculé à partir du traçage. Pour une colonne remplie d'un matériau donné et un débit fixé qui impose une certaine vitesse de pore, le nombre de Péclet est directement proportionnel à la longueur de la colonne: c'est pourquoi l'appellation colonne, qui sous-entend nombre de Péclet élevé (par exemple, supérieur à 50), est réservée à des carottes de sol dont le rapport longueur / largeur est supérieur à 3 ou 4.

C) 3. Dispositif expérimental

La colonne proprement dite est un tube de verre entouré d'une seconde enveloppe en plastique conçue pour faire circuler de l'eau thermostatée. Elle a un diamètre intérieur de 26 mm, la hauteur de son contenu est ajustable entre 7,5 et 40 cm au moyen de deux pistons amovibles. L'appareil qui l'accompagne (Äktaprime Plus, GE Healthcare) est presque entièrement automatisé et connecté à un ordinateur.

La Figure B-24 présente un schéma d'ensemble du dispositif qui montre le trajet du fluide. Le débit étant programmé au début de l'injection entre 0,1 et 50 mL par min directement sur l'Äktaprime, la vanne d'entrée permet de réaliser un mélange de plusieurs solutions en proportions variables au cours du temps, donc par exemple un gradient de concentration. Le liquide traverse ensuite la pompe, le capteur de pression et une chambre d'homogénéisation puis entre dans la colonne. Le lit fixe de la colonne est maintenu en place au moyen de grilles et filtres en nylon ($10 \mu\text{m}$) qui équipent les pistons à l'entrée et à la sortie. Le flux d'eau ascendant garantit un régime hydrique saturé dans la colonne (plus de bulles d'air). En sortie, des capteurs en ligne acquièrent les mesures de l'absorbance dans l'ultraviolet (à 254 ou 280 nm), la conductivité, la température et le pH.

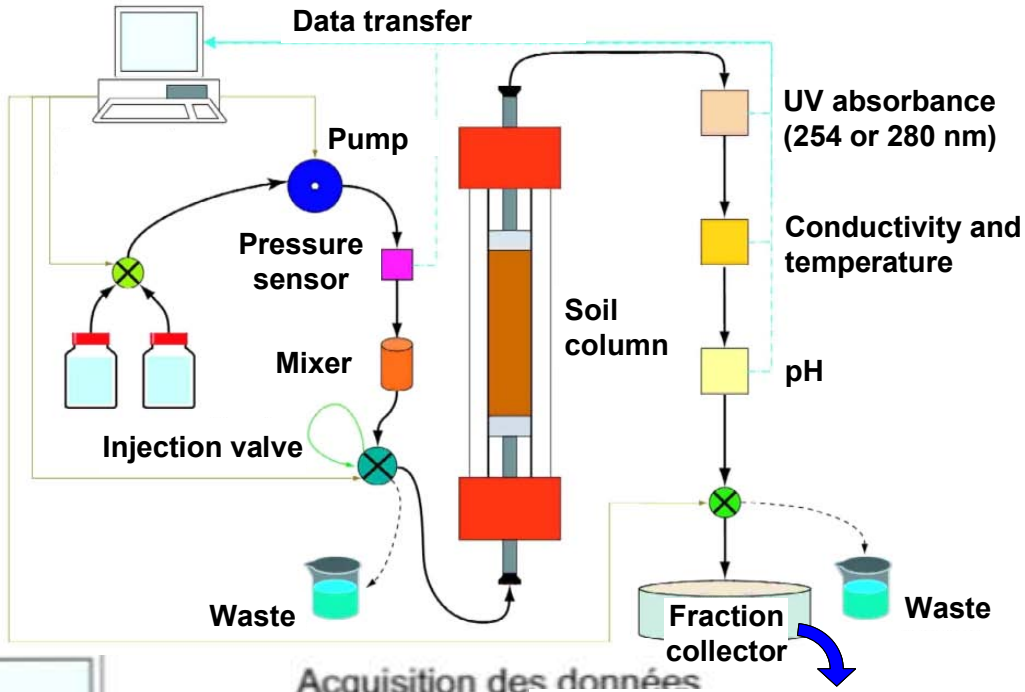


Figure B-24 : Schéma complet du montage utilisé pour les manipulations en colonne. L'appareil Äktaprime rassemble tous les éléments situés en amont de la colonne (hormis l'ordinateur) et en aval de celle-ci.

Programme des injections

L'ordinateur équipé du logiciel spécifique PrimeView centralise les mesures qui s'affichent en temps réel sous forme de graphes. Un collecteur de fractions sert à conserver le flux sortant dans des tubes à essai (95 tubes de 20 mL) en vue de caractérisations physiques ou chimiques complémentaires.

La pression dans le circuit dépend de la nature du solide remplissant la colonne et surtout de la longueur des capillaires selon que le flux sortant traverse tous les détecteurs et qu'il est dirigé ou non vers le collecteur de fraction. La pompe s'adapte en principe pour assurer le débit fixé, mais nous avons constaté en réalité une légère diminution du débit lorsque la pression requise est plus importante. C'est pourquoi il est préférable d'étalonner la pompe exactement dans les conditions du traçage et de l'expérience. Le débit et la section de la colonne suffisent à calculer la vitesse de Darcy.

Le montage donne donc accès à 3 types d'informations: les mesures en ligne, celles qui proviennent des fractions collectées et pour finir, les informations que peut fournir la carotte de sol extraite de la colonne en fin d'expérience.

C) 4. Réalisation des colonnes

Une manipulation complète en colonne comporte les étapes suivantes : le conditionnement, le traçage et l'expérience d'adsorption proprement dite. Pour faciliter les interprétations, nous cherchons à travailler dans un système où l'écoulement est principalement convectif et peu dispersif et où l'ensemble du milieu poreux est occupé par de l'eau mobile.

Le conditionnement de la colonne comporte son remplissage, sa mise en eau (Figure B-25) et son équilibrage. Une masse connue de sable transformé est introduite par petites quantités dans la colonne retournée. Entre chaque ajout, le sable est compacté en tapotant la colonne et en appliquant une pression au dessus du contenu. Une fois la colonne fermée par son piston inférieur, une solution de conditionnement (NaCl à 10^{-2} mol/L) est injectée au débit choisi. Lorsque des gouttes sortent régulièrement en haut de la colonne, nous considérons que le régime hydrique saturé est pratiquement atteint et le capillaire de sortie est connecté aux détecteurs en ligne. Le conditionnement est terminé quand tous les capteurs donnent des signaux stables en sortie, en général après une nuit. Le Tableau B-f donne les caractéristiques habituelles des expériences en colonne que nous avons réalisées.



Figure B-25 : Photographie de l'appareil Äktaprime (à gauche) et d'une colonne au début du conditionnement en phase de mouillage.

Masse solide sec	62 g
Hauteur dans la colonne	7,5 cm
Diamètre colonne	2,6 cm
Electrolyte de fond	NaCl 0,01 M
Volume injecté	1200 mL
Volume poreux	$V_p = 20$ mL

Tableau B-f: Caractéristiques du conditionnement d'une colonne de quartz Roth-gœthite (GCS).

A l'issue du conditionnement, la teneur volumique en eau de la colonne qui s'identifie à sa porosité, s'obtient par pesée en calculant la différence entre la masse de la colonne remplie avant mouillage et à la saturation; cette donnée sert à déduire la vitesse de pore.

C) 5. Caractérisation du régime hydrodynamique à partir du traçage

Le comportement d'un traceur dans le milieu poreux permet d'abord de vérifier que la colonne est bien conditionnée. Mais le traçage sert surtout à caractériser le régime d'écoulement en déterminant les paramètres hydrodynamiques de la colonne. Les ions employés doivent satisfaire aux exigences d'un traceur (non réactif donc conservatif, facilement quantifiable). Il faut éviter de choisir un ion qui intervient pendant la synthèse du solide, comme le chlorure, car l'origine des ions recueillis en sortie serait incertaine. Nous avons choisi d'utiliser l'ion bromure, couramment employé pour les traçages.

5. a) Obtention de la courbe d'élution par une méthode analytique

Il existe deux façons d'envisager le traçage: soit par une injection brève assimilable à un pulse sous la forme d'un créneau court de concentration encadré par l'électrolyte de fond (au maximum $\frac{1}{4}$ du volume poreux), soit par une injection en continu. Un exemple de chaque type est donné à la Figure B-26.

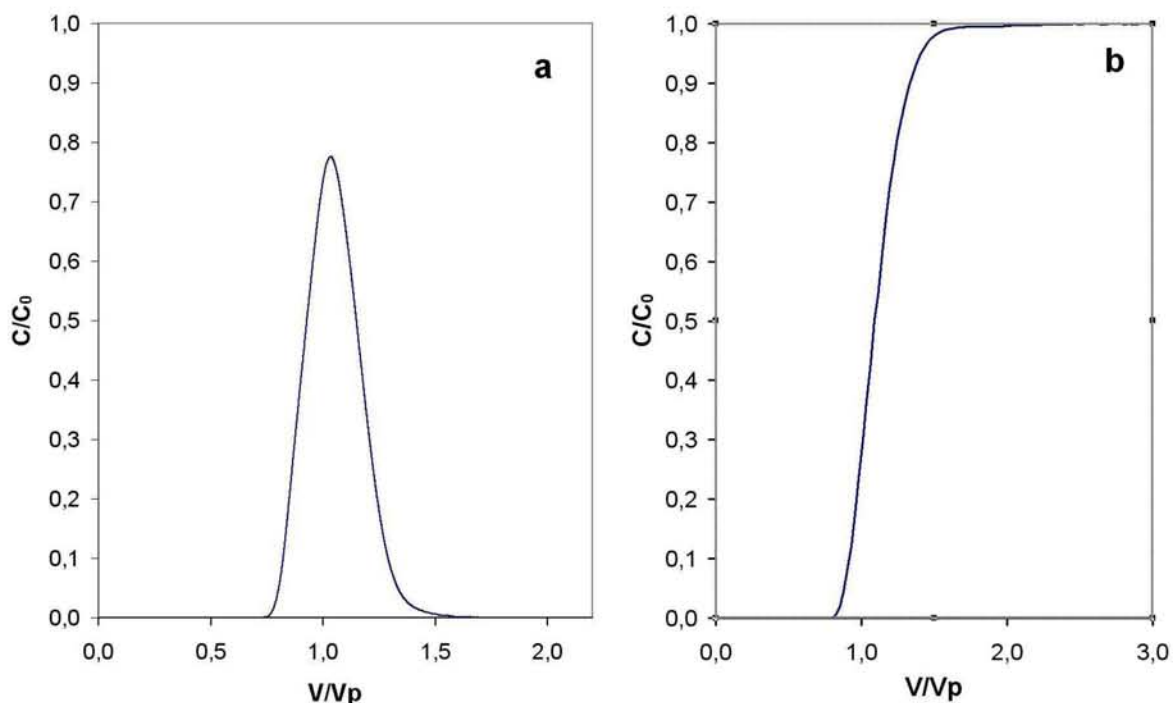


Figure B-26 : Courbes d'élution du traceur Br^- (a) après une injection brève ou (b) après une injection en continu.

Les deux procédures permettent de recueillir les mêmes informations mais nous n'avons utilisé que l'injection brève dans toute la suite. En revanche, la courbe d'élution en continu (Figure B-26 b) donne par sa pente, proportionnelle à la longueur de la colonne, le profil d'un front dispersif et facilite la comparaison visuelle avec une courbe de percée lorsqu'elles sont toutes les deux superposées.

Dans nos expériences, le volume poreux se situe vers 20 mL et nous avons injecté 5 mL de bromure de potassium à une concentration de 0,01 M (qui s'ajoute à NaCl 10 mM). La force ionique augmente donc légèrement au passage du traceur. Mais ce changement n'est pas susceptible de perturber la colonne et l'addition du traceur à l'électrolyte de fond au lieu de le substituer à ce dernier, rend le bromure visible par conductivité.

Nous avons utilisé pour l'injection du traceur une boucle montée en dérivation sur la vanne d'injection (Figure B-24). Cette boucle qui offre une grande précision sur le volume, introduit le traceur dans le circuit au plus près de la colonne. Elle empêche le front de concentration en bromure d'être déformé par une diffusion indépendante de la colonne dans les tubes de gros diamètre et la chambre d'homogénéisation.

La courbe d'élution du traceur est reconstruite à partir de la concentration en bromure mesurée dans les fractions (Figure B-27). Le volume des fractions doit être un compromis entre le volume nécessaire pour la (les) technique(s) d'analyse envisagée(s) et un nombre de points suffisant. En l'occurrence, 3 mL sont nécessaires pour la quantification des bromures par électrophorèse capillaire ou chromatographie ionique (de même que pour un spectre UV-visible ou une mesure par ICP-AES).



Figure B-27 : Äktaprime et colonne au cours d'un traçage avec le collecteur de fractions en fonctionnement.

La régularité du débit est essentielle au cours du traçage : nous l'avons vérifiée en pesant les fractions successives de façon à tracer une courbe de masse cumulée (Figure B-28). La droite moyenne qui donne le débit moyen par régression permet de vérifier l'étalonnage de la pompe : 0,988 g/min soit 0,990 mL/min au lieu de 1 mL/min, l'écart est donc de 1 %. C'est l'ordre de grandeur sur la précision du débit avec l'appareil Äktaprime. L'écart-type entre les masses des fractions successives est de 7 %.

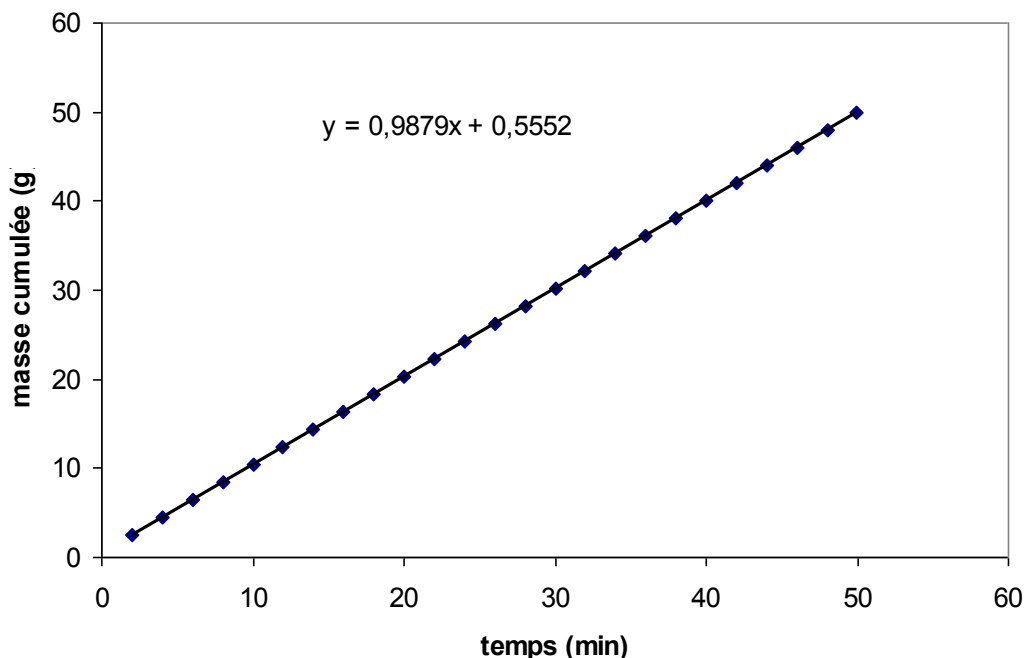


Figure B-28 : Masse cumulée de l'éluat recueilli dans les tubes du collecteur de fractions en fonction du temps au cours du traçage, permettant d'évaluer le débit moyen réel. Fractions de 2 mL en principe.

Mais un suivi conductimétrique permet aussi de visualiser la restitution des bromures et il présente les avantages suivants:

- une courbe quasi continue enregistrée en ligne, au lieu d'un nombre de points qui limite la précision des calculs effectués selon l'équation d'advection-dispersion (équation B-xxv);
- un gain de temps puisque l'obtention des données ne nécessite aucune mesure extérieure.

Il était nécessaire de valider cette procédure d'acquisition des traçages en confrontant la mesure conductimétrique aux résultats d'analyse des fractions. En particulier, l'objectif était de s'assurer que la conductivité répond proportionnellement à la concentration en bromure dans l'éluat.

5. b) Validation de la mesure conductimétrique

A la différence d'une méthode de quantification analytique telle que l'électrophorèse capillaire, la conductivité donne une indication globale : elle ne révèle pas la nature des ions qui y contribuent. Il faut donc être certain pour traduire les variations de conductivité observées en concentration que les bromures (et leurs contre-ions potassium) en sont les seuls responsables. L'hypothèse est justifiée puisque la conductivité est stabilisée en fin de conditionnement et sensiblement identique à celle de l'électrolyte de fond. Ceci laisse supposer que les impuretés solubles éventuelles du solide ont déjà été évacuées et que le matériau ne se dissout pas en colonne.

Pour tous les électrolytes forts, la conductivité des solutions aqueuses évolue presque linéairement avec les concentrations jusqu'à 0,01 M. Le Tableau B-g donne la conductivité molaire d'une solution de KBr à différentes concentrations. La courbe d'élution du traceur en

conductivité aurait donc tendance à être comprimée vers son maximum par rapport à la courbe en concentration.

[KBr] (mol/L)	0 (dilution infinie)	0,01	0,1
Conductivité molaire (mS/cm/mol)	151,90	143,36	131,32

Tableau B-g : Conductivité molaire de solutions aqueuses de KBr à différentes concentrations (valeurs données à 25°C).

Les essais ont été réalisés en injectant dans la colonne un volume poreux de traceur afin de disposer d'un nombre de points de comparaison suffisant (au moins 12 points à concentration non nulle). La superposition de la courbe de conductivité et des points obtenus après analyse au moyen d'une échelle adaptée montre un très bon accord entre les deux profils. La Figure B-29 en donne un exemple dans une colonne de quartz Roth-ferrihydrite. Après trois essais tous concluants à travers différents solides, nous avons estimé que la conductivité en ligne était un indicateur suffisamment fiable de la concentration en bromure en sortie de colonne.

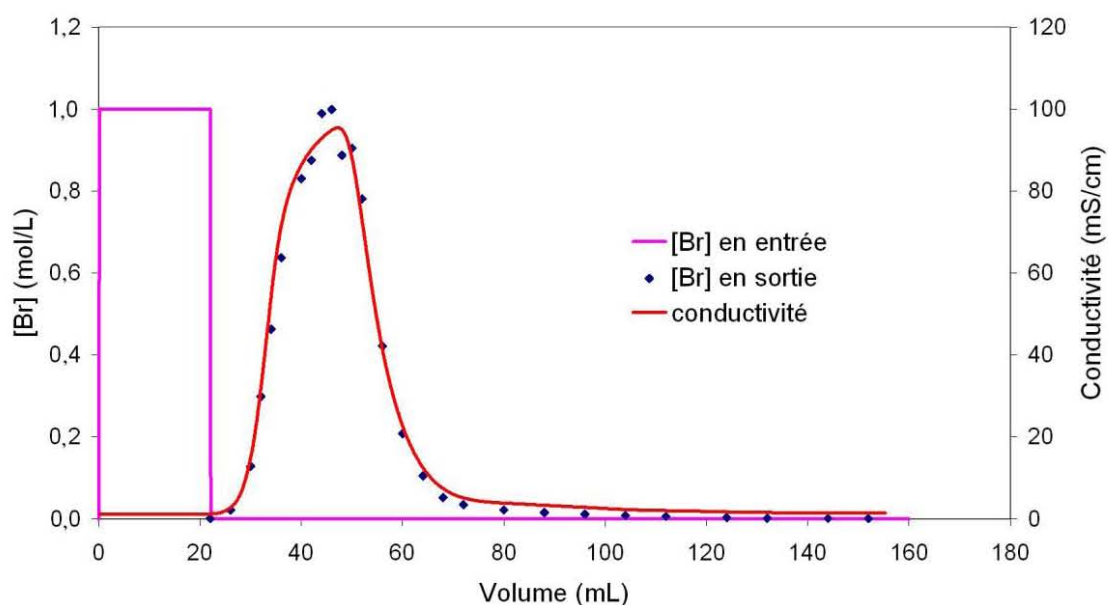


Figure B-29 : Comparaison entre concentration en bromures dans les fractions collectées et conductivité en ligne (conductivité additionnelle due au traceur, après soustraction de celle de l'électrolyte de fond) lors d'un traçage à travers une colonne de quartz Roth-ferrihydrite.

5. c) Profil de la courbe de restitution du traceur

La courbe de restitution du traceur permet de vérifier l'absence de passages (ou chemins) préférentiels dans la colonne (Figure B-30): ceux-ci se traduisent par une apparition précoce du traceur en sortie (avant 1 Vp) indiquant que la solution n'a pas visité tout le volume poreux de la colonne. Si la différence des temps de séjour du traceur empruntant les passages préférentiels et les pores fins est particulièrement marquée, la courbe d'élution peut carrément présenter deux maximums (courbe 3 dans la Figure B-30).

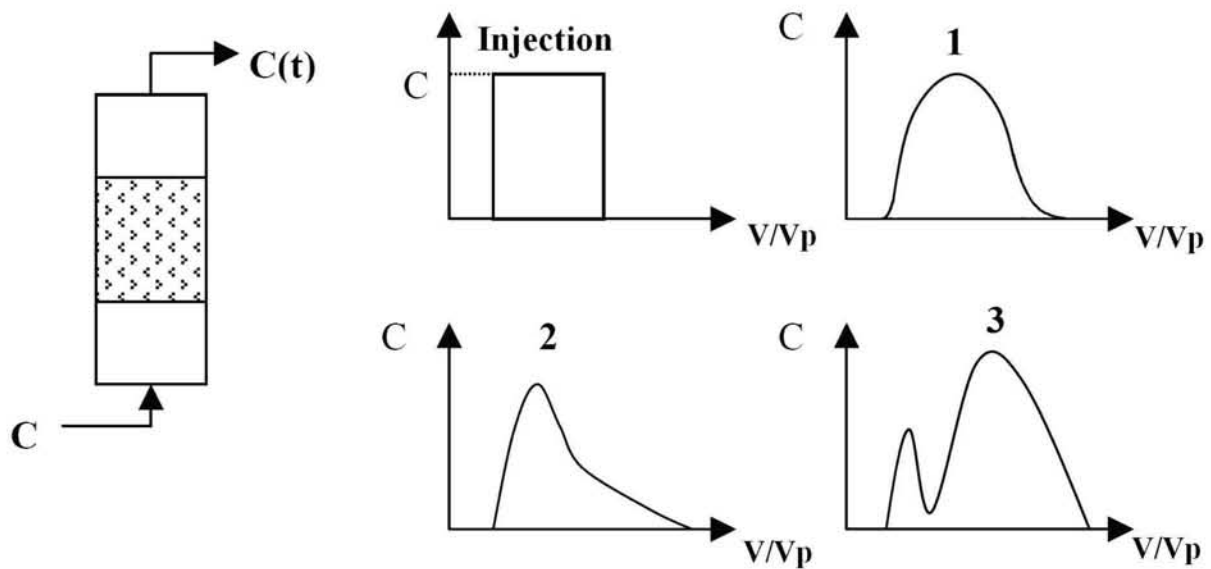


Figure B-30 : Différents profils de courbes d'élution (1 à 3) rencontrés suite à une injection de traceur en créneau (0) dans une colonne (Lieto, 1996)

En l'absence de diffusion, dans le cas limite d'un écoulement du type piston, on retrouverait à la sortie exactement le créneau de concentration appliqué. Dans un cas réel, on obtient une courbe d'élution aux angles arrondis presque symétrique (courbe 1 dans la Figure B-30). La fonction de distribution des temps de séjour dans la colonne est gaussienne indiquant que le fluide s'écoule dans un milieu sans volume mort ni chemin préférentiel. C'est le cas favorable aux expériences de transport réactif. La déformation de la courbe par rapport au créneau résulte de la dispersion hydrodynamique.

A l'opposé, en imaginant dans la colonne un mélange homogénéisé instantanément, la courbe d'élution présenterait un pic suivi d'une décroissance hyperbolique. Quand la dispersion prend une place importante dans le transport par rapport à l'advection, la réalité est plutôt une courbe asymétrique avec une traînée dans laquelle le front compressif ascendant est plus rapide que le front diffusif descendant (courbe 2 dans la Figure B-30).

5. d) Calcul des paramètres hydrodynamiques

L'exploitation quantitative des courbes (Figure B-31) consiste à en déduire les paramètres hydrodynamiques de la colonne qui sont le coefficient de dispersion hydrodynamique, la dispersivité et le nombre de Péclet. Deux seulement sont indépendants puisque $Pe = \frac{Lv}{D}$.

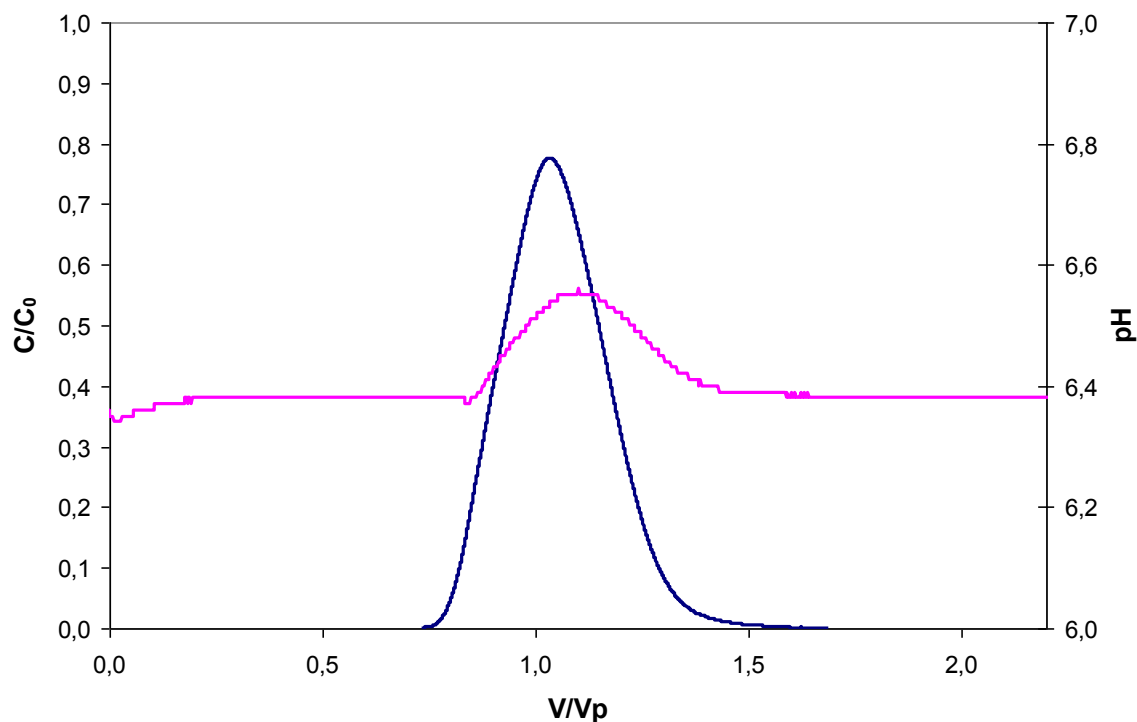


Figure B-31 : Courbes obtenues lors d'un traçage à travers une colonne de quartz Roth-gœthite (GCS) : concentration en bromure calculée à partir de la conductivité et pH en ligne. 5 mL de solution de KBr à $C_0 = 0,01$ M et NaCl 0,01 M. $V_p = 20$ mL. Une légère variation de pH est observée au passage du traceur.

L'équation ADE (Advection Dispersion Equation) sous sa forme simple dans le cas d'un flux unidimensionnel (équation B-xxv) s'applique au cas du traceur. Elle relie la variation locale de la concentration C à la dispersion hydrodynamique et l'advection. MATHCAD recherche les valeurs des inconnues D et ζ qui reproduisent au mieux la courbe expérimentale en sortie de colonne, confirmant la valeur du volume poreux trouvé par pesée. Le Tableau B-h donne les résultats d'un traçage à travers la colonne de quartz Roth-gœthite (GCS) décrite au Tableau B-f.

Vitesse de Darcy	$q = 0,19$ cm/min
Vélocité	$v = 0,33$ cm/min
Porosité	$\varepsilon = 0,58$
Coefficient de dispersion	$D = 0,0048$ cm ² /min
Nombre de Péclet	$Pe = 490$
Dispersivité	$\lambda = 125$ μ m

Tableau B-h : Caractéristiques hydrodynamiques d'une colonne de quartz Roth-gœthite (GCS).

En hydrodynamique des milieux poreux, la traînée observée à la restitution du traceur est souvent expliquée par le concept de zone stagnante à la surface des particules. Elle est définie

comme une mince couche d'eau qui adhère aux particules du fait de la viscosité du fluide et dans laquelle les molécules d'eau sont immobiles. Les échanges entre solution et surface ne sont possibles que par diffusion à travers cette couche.

Le calage du modèle ADE sur les points expérimentaux par MATHCAD fournit en fait une valeur de la porosité effective. Si elle diffère de la teneur volumique en eau indiquée au programme en entrée, une description plus détaillée est possible en distinguant la porosité effective de la porosité totale: la régionalisation de l'eau entre zones mobiles et zones stagnantes correspond au modèle MIM décrit au paragraphe III. B) 3. Non-équilibres. Le recours à ce modèle n'a pas été nécessaire au cours de notre étude

La dispersivité calculée dans le Tableau B-h grâce au traitement des courbes de traçage donne une valeur environ 10 fois supérieure à la taille des grains mesurée par ailleurs: les particules vues par le fluide sont plus grosses que les grains pris un par un. Il existe probablement des agrégats dans la colonne entre lesquels l'eau ne circule pas, mais la fraction d'eau éventuellement immobilisée est négligeable par rapport à la teneur en eau totale.

III. D) L'expérience d'adsorption

Après l'évacuation complète du traceur, une solution d'acide salicylique (SA) ou d'acide gentisique (GA) à 1 mM dans NaCl à 10 mM est injectée dans la colonne en continu jusqu'à la percée complète sauf si on souhaite obtenir un profil longitudinal de concentration dans la colonne ou des informations sur les stades précoces de l'adsorption. Nous avons réalisé d'autres expériences en remplaçant la molécule organique par des fluorures ou des sulfates pour comparaison.

Les fractions offrent la possibilité de recueillir des informations supplémentaires qui échappent aux capteurs en ligne. Ces analyses différées dans le flux sortant concernent en particulier celles qui demandent un appareillage conséquent: mesure de la concentration totale en fer ou silicium par ICP-AES, concentration en chlorures, bromures ou fluorures par électrophorèse capillaire ou chromatographie ionique, spectre UV complet, etc...

Outre les calibrations effectuées avant l'expérience, la fiabilité des données acquises en ligne a été vérifiée par comparaison avec les paramètres connus en entrée (pH entrant) ou mesurés par un appareil indépendant en sortie (pH sortant, température), sans interrompre la manipulation grâce aux fractions collectées. La sonde de pH en ligne est faiblement sensible au débit mais elle présente une dérive au cours du temps qui atteint -0,4 unité pH si l'expérience dure plus d'une semaine.

En fin d'expérience, après avoir stoppé la circulation de SA ou GA, nous avons enchaîné par l'injection de 30 mL (1 volume poreux + volume mort de la tubulure) de solution de conditionnement. Elle évacue l'acide non sorbé en train de traverser la colonne. La désorption qui pourrait commencer alors intervient très peu car le dernier volume poreux de NaCl 0,01 M reste à l'intérieur de la colonne au moment de l'arrêt final. Tout au plus, cette procédure peut déplacer légèrement des molécules adsorbées à l'intérieur de la colonne dans le sens du flux. La quantité de molécules en transit au moment où l'expérience est interrompue, est faible devant la quantité sorbée à la percée. Mais sans prendre cette précaution, le séchage sur place du dernier volume poreux peut contraindre des molécules de soluté non sorbées à se déposer en surface et conduire à observer des espèces de surface qui n'existaient pas en conditions de flux. Nous n'avons pas appliqué ce principe après adsorption d'ions plus faiblement liés à la

surface de l'oxyde de fer comme les fluorures. Dans ce cas, l'objectif était davantage d'évaluer la capacité d'adsorption du matériau en conditions dynamiques que d'observer des complexes de surface. La courbe de percée suffit alors à donner le résultat recherché sans étudier le solide recueilli.

En utilisant un barreau-piston en matière plastique (delrin), le démoulage direct du contenu de la colonne sous forme de carotte de sol permet de l'étudier par tranches et d'obtenir par exemple un profil d'adsorption ou de concentration.

La reproductibilité des manipulations réalisées en colonne est difficile à obtenir. Sans parler des différences qui peuvent exister entre deux solides préparés successivement, chaque colonne est conditionnée de façon unique. Il vaut mieux que cette étape soit toujours effectuée par le même expérimentateur, ce qui ne dispense pas de répéter le traçage à chaque nouvelle colonne.

Dupliquer rigoureusement une expérience d'adsorption est pratiquement impossible car l'expérience est très sensible à de nombreux facteurs mais la rigueur scientifique impose de prouver une certaine reproductibilité. Si l'on prend pour critère d'évaluation les courbes de percée obtenues lors de deux manipulations consécutives à l'identique et indépendantes sans prendre en compte l'effet du solide, les données telles que le volume de début de percée ou la capacité de sorption du solide en colonne varient de 5 à 10 %.

IV. Bilan

En tenant compte des contraintes imposées par les expériences en colonne, nous avons mis au point des assemblages minéraux du type quartz-oxyde de fer qui présentent une bonne stabilité chimique et mécanique. Deux quartz de granulométries différentes (environ 100 μm et 10 μm) ont été recouverts d'oxydes (surtout la goëthite et l'hématite) en suivant une méthode qui consiste à fixer des particules d'oxyde synthétisé au préalable ou en faisant précipiter l'oxyde directement en présence du quartz. Ces matériaux ont été caractérisés par leurs spectres infrarouges et Raman ainsi qu'en microscopie électronique afin d'apporter un éclairage croisé sur leur surface en particulier. Deux molécules aromatiques modèles, l'acide salicylique (SA) et l'acide gentisique (GA) ont été retenues pour l'étude de la sorption des polluants organiques sur les assemblages minéraux en conditions statiques (batch) et dynamiques (colonne). Le transport réactif en colonne est décrit par l'équation d'advection-dispersion (ADE) prenant en compte les phénomènes de sorption (équation B-xxvii). Le traitement des données issues d'un traçage fournit les caractéristiques hydrodynamiques de la colonne. La courbe de percée et le solide recueilli en fin d'expérience doivent permettre une comparaison avec l'adsorption en batch, pour répondre à la question de l'équilibre thermodynamique local et préciser la nature des espèces formées à l'interface minéral / solution.

Chapitre C: Assemblages quartz-oxydes de fer

Ce chapitre présente la première partie des résultats de ce travail de thèse portant sur l'étude des propriétés de surface des assemblages du type quartz-oxyde de fer dont la préparation vient d'être décrite au chapitre B Matériaux et Méthodes.

L'exposé est centré sur une publication parue dans *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. Nous rappelons dans un premier temps les enjeux de cette partie à dominante minéralogique et nous apportons des précisions sur certains points peu détaillés dans la publication. Après le texte en anglais, sont fournis les résultats de manipulations complémentaires qui font aussi le lien avec le chapitre suivant portant sur l'adsorption des composés organiques salicylate et gentisate à proprement parler. Dans ce chapitre, les matériaux désignés par Goethite-Coated Sand (GCS) et Hematite-Coated Sand (HCS) correspondent respectivement au quartz Roth-gœthite et au quartz Roth-hématite dont la préparation est décrite en détail dans le chapitre B Matériaux et Méthodes.

Les principales questions qui se posent à ce stade sont les suivantes :

- Quelle est la nature de la liaison entre le quartz et les oxydes de fer (gœthite ou hématite) déposés à sa surface ?
- La gœthite et l'hématite enrobant le quartz ont-elles la même stabilité chimique et la même réactivité qu'à l'état de phases pures ?
- La présence du quartz en cours de synthèse et la procédure de préparation elle-même modifient-elles la surface et par conséquent la réactivité de la gœthite ou l'hématite obtenue ?

En plus des phases pures, nous souhaitons avoir un point de comparaison avec les assemblages quartz-oxyde de fer qui respecte mieux leur teneur en fer ou leur aire spécifique. C'est pourquoi des mélanges de poudres de quartz pur d'un côté et gœthite ou hématite de l'autre, ont été réalisés dans les proportions correspondant aux quantités d'oxyde déposées sur le quartz, pour mettre en évidence une éventuelle différence de réactivité entre les véritables assemblages minéraux et de simples mélanges physiques.

I. Spectroscopies infrarouge et Raman

Les spectroscopies vibrationnelles révèlent tout leur intérêt dans l'étude des oxydes et oxyhydroxydes. Elles sont potentiellement capables de sonder à la fois le volume et la surface des échantillons dont les signaux, dans certains cas au moins, s'additionnent sur les spectres sans se masquer. Les bandes caractéristiques de la surface sont d'autant plus intenses par rapport aux autres que le solide présente une aire spécifique importante.

A la surface d'une silice par exemple, présentant des groupements Si-OH et Si-O⁻Na⁺, la spectroscopie infrarouge (IR) donne une vue distincte des vibrations SiO-H ou Si-O⁻.

L'infrarouge en réflexion diffuse sur un assemblage sable-oxyde donne une réponse globale, la spectrométrie Raman sur quelques grains peut servir au contraire à évaluer des hétérogénéités. D'une manière générale, le rapport signal/bruit meilleur en infrarouge qu'en Raman est directement lié au principe de la mesure, c'est-à-dire aux sections efficaces d'absorption de photon et de diffusion inélastique.

Une manière de mettre en relief des bandes de faible intensité sur les spectres infrarouge ou Raman consiste à calculer des différences entre spectres. En raison de conditions expérimentales légèrement différentes si les spectres n'ont pas été acquis les uns à la suite des autres, les intensités brutes ne sont pas comparables et on s'affranchit de ce côté aléatoire en introduisant un facteur multiplicatif lors de la soustraction d'un signal de référence au spectre considéré. Le critère retenu pour normer un spectre par rapport à l'autre est soit l'annulation

d'une bande commune aux deux spectres et a priori invariante, soit l'annulation de la différence sur une plage du spectre où aucun signal d'intérêt n'est attendu de façon à obtenir une ligne de base horizontale (par exemple, entre 2500 et 2100 cm^{-1} à la Figure C-8a). Cependant il subsiste toujours une déformation de la ligne de base sur le spectre différence et le meilleur facteur de soustraction est déterminé visuellement donc le spectre résultat comporte une part de subjectivité à l'origine d'une certaine incertitude.

I. A) Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges en réflexion diffuse ont été enregistrés avec deux spectromètres présents au laboratoire : Perkin-Elmer 2000 puis Nicolet 8700. Les échantillons de quartz, goëthite et autres solides sous forme de poudre séchée sont légèrement tassés avec une spatule dans l'espace prévu à cet effet ($0,5 \text{ cm}^3$) et on aplanit la surface exposée au faisceau. Certains spectres ont été enregistrés en simple faisceau (intensité diffusée en fonction du nombre d'onde) et l'absorbance a été calculée ensuite à l'aide d'un spectre de référence du bromure de potassium dans les mêmes conditions ; d'autres spectres ont été enregistrés directement en absorbance.

La composition du quartz ou sa structure cristalline ne fait pas apparaître de groupe hydroxyle. Néanmoins, la surface du quartz sans précaution particulière est toujours hydroxylée avec l'humidité et les valences libres des oxygènes de surface. Un spectre infrarouge du quartz permet de distinguer 2 types de groupements de surface, avec des modes de vibration d'élongation qui apparaissent comme des bandes fines à 3695 et 3620 cm^{-1} en plus du massif très imposant visible entre 2900 et 3800 cm^{-1} (voir Infrared Characterizations dans la publication qui suit).

Le cas de figure de la goëthite est assez similaire. A l'intérieur même du cristal de goëthite, la cristallographie ne prévoit qu'un seul type de -OH, qui apparaissent effectivement sur les spectres sous la forme d'une bande large vers 3200 cm^{-1} , révélatrice d'un site mal défini. Un signal caractéristique des -OH de la surface est observable aussi à 3660 cm^{-1} , éventuellement 3696 cm^{-1} . Mais l'attribution de ce dernier signal est ambiguë sur le spectre différence à cause de la vibration d'un silanol pratiquement au même nombre d'onde (cf remarque précédente sur les spectres différences). A partir d'une vue de la maille, on s'aperçoit que le nombre de sites OH différents dépend de la face cristallographique. Comme un échantillon présente toujours une variété de faces, les OH de tous types sont représentés sur les spectres, mais peu visibles. Par rapport aux goëthites n°1 et n°2, la goëthite n°3 possède une signature différente dans la région des vibrations d'élongation OH, car on constate la disparition d'un signal de surface. Les ions carbonates adsorbés en fin de synthèse en quantité plus ou moins aléatoire pourraient en être la cause.

La différence entre GCS et un simple mélange physique de quartz et de goëthite se traduit en infrarouge par une consommation de silanols de surface du quartz et l'apparition d'un nouveau signal attribué aux silicates : c'est la preuve qu'on a affaire à un nouveau matériau en soi, dont les propriétés ne peuvent être appréhendées seulement à partir de celles des phases simples.

I. B) Spectres Raman

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés avec un spectromètre Jobin-Yvon T64000 équipé d'un microscope confocal. Le détecteur est une caméra CCD refroidie à l'azote liquide. L'excitation est produite par un laser Argon (Stabilite 2017, Spectra Physics) à

514,53 nm, réglé pour délivrer 200 mW en sortie. Des densités optiques sont ajoutées si nécessaires sur le trajet du faisceau (entre 0,1 et 1,6) qui subit des pertes lors de réflexions successives sur des miroirs. Il arrive focalisé sur l'échantillon en une tache d'environ 1,5 μm de diamètre, avec une puissance de l'ordre de 1 mW. La diffusion est collectée à 180° à travers un objectif $\times 50$ et dispersée par un réseau de 1800 traits/mm. Selon le mode d'acquisition choisi, la raie Rayleigh est éliminée de lumière diffusée par deux réseaux dispersifs en cascade avant l'analyseur (mode triple soustractif) ou par un filtre de type edge (mode passage direct). L'intensité analysée donc le temps d'accumulation requis sont bien plus avantageux en passage direct. L'entrée du spectromètre est munie d'une fente de largeur réglable (couramment 100 μm) qui contribue à la résolution du spectre.

La spectroscopie Raman n'est pas insensible aux propriétés magnétiques des matériaux, notamment par des couplages du type phonon-magnon. Ainsi dans l'hématite, matériau antiferromagnétique, un mouvement collectif des moments de spin peut être excité par ce qu'on appelle un magnon. Le massif intense à 1320 cm^{-1} est attribué à une diffusion mettant en jeu deux magnons, qui se produit à partir de l'interaction de deux magnons créés sur des sites de spin voisin antiparallèles (Hart et al., 1976).

Or la goëthite présente aussi une structure antiferromagnétique, du moins jusqu'à sa température de Néel, 130 \pm 2 °C (Forsyth et al., 1968). D'autre part, une bande large apparaît vers 1300 cm^{-1} sur les spectres Raman (de la goëthite) et de quartz Roth-goëthite. Elle pourrait bien avoir la même origine que dans le cas de l'hématite, à savoir un couplage phonon-magnon. Une autre observation intéressante vient de la comparaison avant/après sorption du salicylate en particulier : il semble que cette bande disparaît après sorption. Mais cela reste une piste de recherche à creuser.

Un effet de la goëthite préparée par précipitation est clairement perceptible sur le spectre Raman du quartz dans le quartz Roth-goëthite. Un élargissement symétrique de la bande d'absorption à 206 cm^{-1} (type A_1) du quartz produit une forme en S sur le spectre différence (Figure C-8b). Or la bande du quartz à 206 cm^{-1} est aussi la plus sensible à la pression. Finalement, une couverture même mince et irrégulière par la goëthite fixée sur le quartz induit une contrainte mécanique sur le réseau du quartz. Et le spectre Raman s'apparente à celui d'un quartz sous pression, car cette bande n'est pas la seule affectée. En effet, la bande la plus intense à 464 cm^{-1} apparaît un peu large également.

Une autre particularité de la spectroscopie Raman est qu'elle offre la possibilité d'investigation plus locale que l'infrarouge, et révèle des hétérogénéités, à l'échelle de la répartition des deux phases quartz et oxyde (focalisation sur des zones d'aspect différent selon la caméra optique). C'est pourquoi une conclusion sur des intensités relatives par exemple, ne peut être donnée à partir d'un seul spectre.

II. Investigations en microscopies électroniques

Les techniques de microscopies électroniques à balayage (MEB) et en transmission (MET) ont fourni des images de la goëthite, et du matériau quartz Roth-goëthite (GCS).

La microscopie par transmission amène la contrainte d'un échantillon mince. Il n'est pas possible sur nos échantillons pulvérulents, contrairement à des solides, d'effectuer une préparation mécanique (usinage) ou chimique pour réaliser une coupe mince. Les échantillons

de goëthite pure ne posent pas de problème mais il faut éviter les plus gros grains de quartz (10 µm) pour GCS.

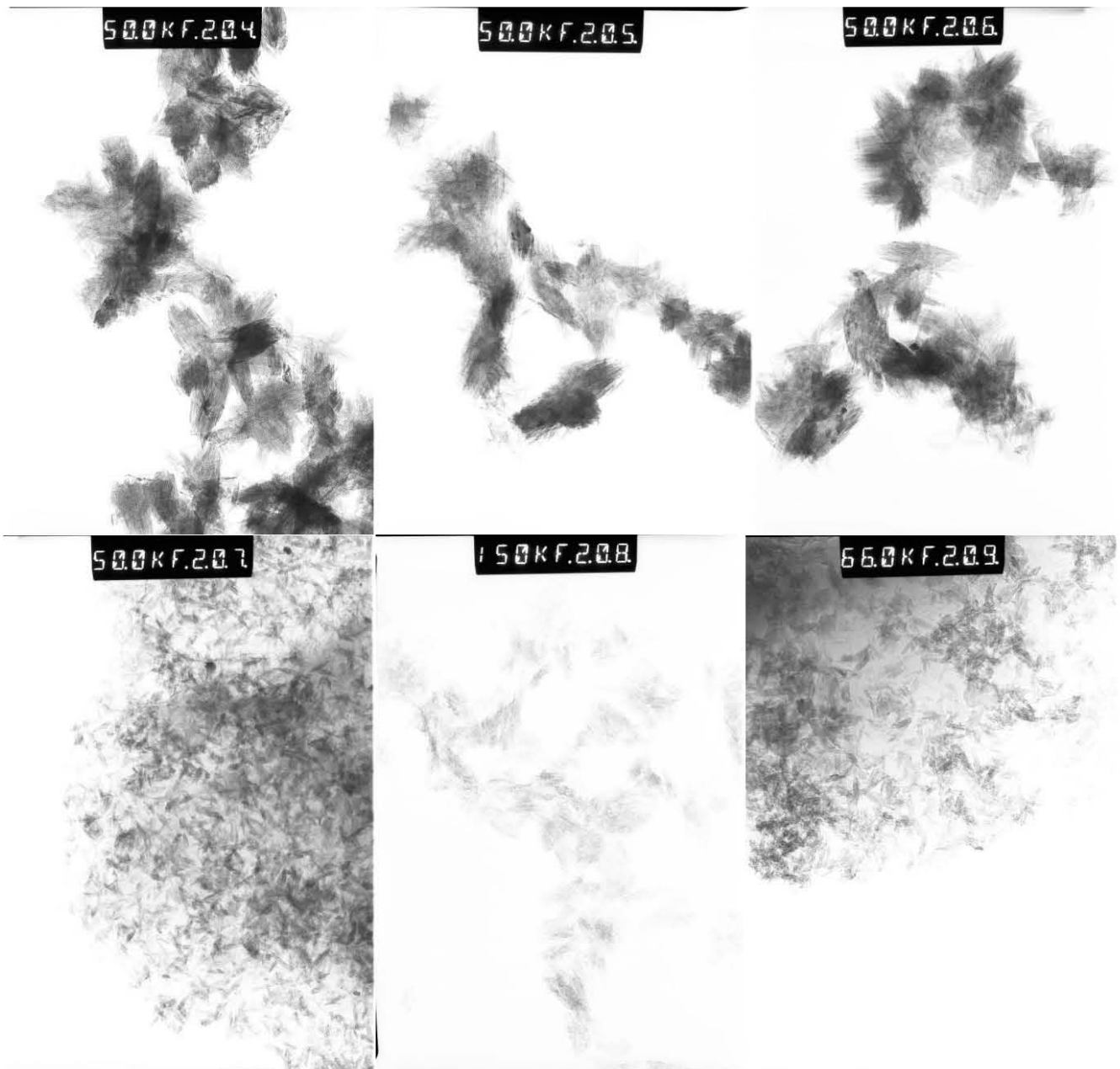


Figure C-1 : Comparaison des images MET de la goëthite « NaClO₃ » pure (sur la première ligne, n° 204 à 206) et de la goëthite détachée de GCS (sur la deuxième ligne, n° 207 à 209).

Grâce à une meilleure résolution qu'au MEB, les images obtenues à partir de l'échantillon GCS en microscopie électronique à transmission (MET) permettent de distinguer les cristaux individuels de goëthite de forme allongée et pointue. Les différentes images révèlent une bonne homogénéité du matériau (images n° 204 à 206 de la Figure C-1). La longueur des cristaux varie entre 100 et 200 nm, leur diamètre avoisine 5 nm mais les aiguilles parallèles entre elles sont rassemblées en fagots avec une orientation unique. Les particules de goëthite dans l'assemblage GCS (images n° 207 à 209 de la Figure C-1) présentent des dimensions nettement plus petites que celles de goëthite pure.

La microscopie électronique à transmission combinée à une analyse spectrométrique en énergie des rayons X (EDXS) fournit une analyse élémentaire de particules individuelles. Les rapports stœchiométriques entre éléments (Fe/O notamment) sont comparés à la composition minéralogique connue. Le rapport Si/Fe = 0,045 fourni par EDXS est assez élevé et l'aire spécifique obtenue par volumétrie d'adsorption de N₂ (4,3 m²/g) conduit à estimer l'aire spécifique de la goëthite seule à 180 m²/g. Cette indication est cohérente avec des particules fines de goëthite attachées sur le quartz, comme elles sont observables sur les images n°207 à 209 de la Figure C-1.

III. Comparaison oxyde pur / oxyde sur quartz et présence de silicates en solution

La durée de la synthèse (6 h pour HCS ; 7 j pour GCS) et l'ordre d'ajout des constituants (quartz après la formation de l'hématite, avant la formation de la goëthite) sont deux raisons qui laissent penser que les silicates adsorbés sont plus abondants sur GCS que sur HCS. Le dioxyde de silicium combiné à deux molécules d'eau répondant à la formule H₄SiO₄ s'appelle acide silicique. C'est un acide faible dont le pK_{a1} vaut 9,8. Les espèces dissoutes du silicium en milieu aqueux sont principalement les anions silicates et métasilicates ainsi que l'acide silicique sous forme de molécule neutre sur une large gamme de pH (4-9). L'ouvrage de Iler (1979) explicite le mécanisme probable de dissolution de la silice. Il aurait été intéressant de tracer l'isotherme d'adsorption du silicate directement sur les matériaux quartz-oxyde de fer, mais la présence de silicates en surface du solide dès sa synthèse l'empêchait car les résultats auraient été biaisés. Quant à envisager un nettoyage préalable de la surface, ce serait prendre le risque de la modifier de façon incontrôlée. Malgré les études qui traitent l'adsorption des silicates sur la goëthite comme n'importe quel autre anion, l'importance de la contamination variable des oxydes de fer naturels par la silice sous forme dissoute n'est pas prise en compte jusqu'à présent dans les études de transport.

A la fin de la synthèse du solide HCS, le pH dans le milieu est proche de 1. Le fait que l'hématite à pH 1 n'est pas récupérable car elle ne se dépose pas, empêche la comparaison hématite/HCS qui serait la plus probante, à l'instar du couple goëthite/GCS. Mais d'après les images MEB (Figure C-4), l'hématite pure précipitée à pH 3,5 à partir de la suspension à pH 1 présente des particules de taille et aspect similaire à celle qui est déposée sur le quartz ce qui légitime la comparaison.

IV. Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases

B. Rusch¹, K. Hanna^{1*}, B. Humbert^{1,2}

¹ Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, LCPME, UMR 7564, CNRS-Université Henri Poincaré, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-lès-Nancy, France

² Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502, CNRS-Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes, France

* Corresponding author:

K. Hanna

LCPME, CNRS UMR 7564

405 rue de Vandoeuvre,

54600 Villers-les-Nancy, France.

Tel : (33) 03 83 68 52 42

Fax : (33) 03 83 27 54 44

khalil.hanna@lcpme.cnrs-nancy.fr

Published in Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects
Volume 353, Issues 2-3, 15 January 2010, Pages 172-180

Résumé

Bien que la littérature rassemble de nombreux travaux sur le dépôt de phases réactives telles que les oxydes de fer sur du sable (silice), l'effet des espèces dissoutes (Si) provenant du sable sur la réactivité de surface du matériau produit a été peu étudié jusqu'à présent. Dans ce travail, deux procédures différentes ont servi à synthétiser du sable recouvert de goëthite (*Goethite-Coated Sand* ou GCS) et du sable recouvert d'hématite (*Hematite-Coated Sand* ou HCS). Les échantillons de quartz recouverts d'oxydes ont été caractérisés par microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET), diffraction des rayons X, spectroscopies infrarouges et Raman, volumétrie d'adsorption de gaz et analyses chimiques. Les propriétés structurales et de surface des assemblages sable-oxyde de fer ont été comparées avec celles des phases pures individuelles et de mélanges mécaniques de poudres. A la fois pour GCS et HCS, les observations infrarouges et Raman ont montré que les hydroxyles de surface du quartz intervenaient dans le processus d'adhésion, créant une liaison forte entre l'oxyde de fer superficiel et la surface de la silice. Selon les données de sorption et les observations spectroscopiques, les particules d'oxyde de fer de GCS contiennent nettement plus de silicium que celles de HCS. Des silicates peuvent se lier par voie covalente avec la surface de la goëthite en remplacement d'un groupe OH comme l'a montré la spectroscopie infrarouge. A cause de la présence des silicates sorbés, le changement de la réactivité de surface et de la valeur du PZC de l'oxyde de fer peut affecter la capacité de rétention de surface des phases minérales du sol qui sont recouvertes d'oxydes.

Mots-clés : oxyde de fer ; sable ; silicates ; dépôt de surface ; spectroscopie ; sorption.

Abstract

Although the coating of silica sand with reactive phases such as iron oxides was widely investigated in the literature, the impact of dissolved species (Si) leached from silica sand on the surface reactivity of the produced material has received scant attention. In this work, two different procedures were used for the synthesis of Goethite-Coated Sand (GCS) and Hematite-Coated Sand (HCS). The synthesized coated quartz samples were characterized by Scanning Electron Microscopy, Transmission Electron Microscopy, X-ray diffractometry, Raman and infrared spectroscopies, gas adsorption volumetry and chemical analysis. The surface and structural properties of iron oxide-coated sands were compared with the pure individual phases and the powder mechanical mixtures. For both GCS and HCS, the IR and Raman observations showed that the surface hydroxyls of quartz were involved in the coating process, providing a strong bonding between the coating iron oxides and the silica surface. The presence of dissolved silica has an impact on the formation of goethite crystallites, which have a smaller size and higher surface area than those formed in the absence of silica quartz. According to the sorption data and spectroscopic investigations, iron oxide particles of GCS sample may contain much more Si than those of HCS. Silicates can be covalently bonded to the goethite surface by replacement of OH group as shown by infrared spectroscopy. Due to the presence of sorbed silicates, the change of surface reactivity and PZC value of iron oxide coating phases may modify surface retention capacity of coated subsurface materials.

Keywords: iron oxide; sand; silicates; coating; spectroscopy; sorption.

1. Introduction

Among the surface reactive phases, silica and iron minerals are ubiquitous and often associated with one another in soils and sediments (Sposito, 1984; Stumm, 1992). The iron can be found in iron oxides coatings which form the interface between mineral grains and groundwater (Sposito, 1984; Stumm, 1992). The complex mineral assemblies isolated from subsurface environments were found to be comprised of iron oxy-hydroxide phases (Ryan and Gschwend, 1994; Mills et al., 1994; Fuller et al., 1996). In some soils and aquifer sediments, iron-hydroxide coatings were characterized as ferrihydrite, goethite, hematite and lepidocrocite (Wang et al., 1993; Ryan and Gschwend, 1994). On the surface of sand, several authors reported that iron oxides bind strongly on the silica surface (Hendershot and Lavkulich, 1983; Scheidegger et al., 1993). Several studies indicated that the iron content in the iron oxide coatings could vary widely ranging between 0.074 and 44.2 mg Fe per gram of sand in natural soils and sediments (Stahl and James, 1991; Wang et al., 1993; Kaal et al., 2005). Because of their adsorption capacity, naturally occurring iron-bearing phases are known to strongly influence the transfer of inorganic species and ionizable organic compounds (Stahl and James, 1991; Scheidegger et al., 1993; Kaal et al., 2005; Hanna, 2007a).

Synthetic oxide mineral coatings have been widely investigated at laboratory scales in the context of mobility and reactive transfer of pollutants in soils and sediments (Coston et al., 1995; Gabriel et al., 1998; Hanna, 2007b; Tanis et al., 2008). The iron-coated sand has also been largely used as a reactive barrier for developing a novel treatment process to remove pollutants from contaminated water or as a medium for home-use treatment units (Khaodhiar et al., 2000; Xu and Axe, 2005). For this purpose, many synthesis methods have been developed to provide different kinds of iron coating phases, with different affinities and reactivities (Khaodhiar et al., 2000; Xu and Axe, 2005). Several works have studied the competitive adsorption of anions or cations onto the iron oxide-coated sand (Stumm, 1992; Cheng et al., 2004). However, little is known about the consequences on iron-phase reactivity of the dissolved silica leached from silica sand surface during the synthesis procedures. The characterization of the coating phase surface is necessary before testing its reactivity with pollutants. Insufficient understanding of the surfaces properties of coating phase makes it difficult to predict and model reactive transfer of contaminants on natural surfaces.

The objectives of this study were (i) to identify the nature of the bonding between the silica quartz and iron oxides, (ii) to evaluate the chemical stability of iron oxide silica coatings and (iii) to characterize the silicate sorption behavior and its consequences on the surface and physical properties of the resulting product. For this aim, two different procedures were used for the synthesis of Goethite-Coated Sand (GCS) and Hematite-Coated Sand (HCS). The chemical properties of iron coating depend on the physico-chemical conditions of their preparation. The synthesized particles were characterized by size-measurement, chemical analysis, specific surface area measurement, X-ray powder diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and vibrational spectroscopies (infrared absorption and Raman scattering). The relationship between the characteristics of produced iron surface coatings and the physico-chemical conditions of coating technique was discussed. In order to estimate the sorption affinity of silicates, the adsorption of silicates on individual particles of goethite or hematite was conducted as a function of pH and sorbate concentration. Finally, the impact of Si sorption on the surface reactivity of coating phases was evaluated by performing infrared and Raman spectroscopies.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

Pure quartz sand was purchased from Roth (99 % purity). The mineralogical nature was confirmed by XRD and Raman spectroscopy and was shown to be exclusively quartz without amorphous silica. The grain size distribution determined by dynamic light scattering (HORIBA LA-920) was found to be very large (0.1-15 μm). The fine grained quartz that has a higher surface area may have different reactivity from the larger one. The quartz powder was rinsed several times using deionized water. The aqueous solubility of quartz was evaluated under various conditions. Some surface properties were determined and reported in Table C-a.

Solid	mg Fe/g sand	wt %/g sand	Particle diameter	SSA (m ² /g)	PZC
Uncoated sand quartz	0		0.1-15 μm	0.9 ± 0.2	2.6
Goethite			30-50 nm	100	7.9
Goethite-Coated Sand	12	1.9 %	0.1-15 μm	4.3 ± 0.2	6.5
Hematite			10-20 nm	205	8.1
Hematite-Coated Sand	7.0	1.0 %	0.1-15 μm	3.4 ± 0.2	7.6

Table C-a : Surface properties of solids.

2.2. Coating methods

Two different procedures were used for the synthesis of Goethite-Coated Sand (GCS) and Hematite-Coated Sand (HCS).

Synthesis of Goethite-Coated Sand (GCS)

Goethite was synthesized by oxidation/precipitation (Schwertmann and Cornell, 2000) in the presence of quartz providing Goethite-Coated Sand. A ferrous chloride (FeCl₂•4H₂O) solution was mixed with a solution of sodium bicarbonate (NaHCO₃) intended to maintain the pH value around 7 and to prevent the formation of lepidocrocite (Engel and Hilsenbeck, 2006). Quartz was added to this mixture (0.05 mol/L iron, 0.15 mol/L sodium bicarbonate) in order to obtain a 100 g/L suspension. Then ferrous chloride was oxidized by adding sodium chlorate (NaClO₃, 0.009 mol/L) in the suspension. The mixture was stirred for 7 days at ambient temperature in the dark. Solid particles were allowed to settle down and the supernatant was removed. The resulting solid (GCS) was washed several times using deionized water to remove all the salts, centrifuged and dried under N₂ atmosphere. A goethite sample (G) was also prepared with the same procedure but in the absence of quartz.

Synthesis of Hematite-Coated Sand (HCS)

Hematite nanoparticles were synthesized by slowly adding 100 mL of 1 M ferric chloride solution from a burette at a rate of two drops per second into 900 mL of boiling ultrafiltered and doubly distilled MilliQ water (Mulvaney et al., 1988). The solution rapidly turned golden

brown and finally deep red. The nanoparticle suspension was allowed to cool to room temperature and then mixed with the appropriate amount of powder sand quartz. The mixture was then stirred for 2h at room temperature. The resulting solid (HCS) was washed several times to remove all the salts, centrifuged and dried under N₂ atmosphere. A hematite sample (H) was also prepared with the same procedure but in the absence of quartz.

Attachment strength was tested by measuring the amount of iron dissolved when a suspension of coated sand was shaken at pH 3 using 0.1 M HCl for 24h. This test was necessary before quantifying the degree of coating and before the characterization of coating phase. This test showed that the iron oxide was strongly bonded to the silica surface and the percentage of detachment was low enough to be ignored over experimental conditions.

Besides, solid mixtures were also prepared by mixing dry powders of iron oxide with quartz solid, which are called (G+Q) and (H+Q) for goethite + quartz and hematite + quartz, respectively.

2.3. Characterization of synthetic solids

The amount of iron-bearing phase coated over the quartz was obtained by dissolution of coated sand with 10 M HCl for 24 h, followed by quantification of Fe by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The specific surface area was determined by N₂ volumetric adsorption, recorded with a Coulter (SA 3100) surface area analyzer and treated by the multipoint Brunauer-Emmett-Teller analysis. The amount of fluoride adsorption on the surface has been used to estimate the site density or the concentration of the “replaceable” surface groups of goethite (Sigg and Stumm, 1981).

The XRD data were collected with a D8 Bruker diffractometer with Mo as the X-ray source (K_α 0.71 Å) and equipped with a monochromator and a position-sensitive detector. X-ray powder diffraction (XRD) analysis was investigated to identify the crystalline phases of the iron oxide particles.

Scanning Electron Microscopy (SEM) displayed the morphology of the pure iron oxide and that deposited on quartz. The SEM images were collected with the HITACHI FEG 54800 apparatus. The SEM microscope was generally operated with a beam current of 3 pA and an accelerating voltage of 20 kV (analyzed microvolume of about 6 μm³). The solid powder was glued on an adhesive surface and metallized with a thin layer of gold.

Transmission Electron Microscopy (TEM) analysis provides information regarding morphology (the size, shape and arrangement of the particles), structural and compositional data (on areas a few nanometers in diameter). Transmission Electron Microscopy observations were carried out with a Philips CM20 TEM (200 kV) coupled with an EDAX energy-dispersive X-ray spectrometer. The solid powder was re-suspended in 2 mL ethanol under ultrasonication, and a drop of suspension was evaporated on a carbon-coated copper grid which was placed on filter paper. A spot size of about 70 nm and a counting time of 40 s were used to record the EDX spectra. EDX calibration standards were run to obtain quantitative analyses of major and trace elements with a detection limit of approximately 100 ppm.

A Fourier transform infrared spectrometer Nicolet 8700, equipped with a KBr beam-splitter and a DTGS detector was used for vibrational characterizations. The spectral resolution and the total acquisition time were 4 cm^{-1} and 5 min respectively. The samples were analyzed pure, so that these solids were not subjected to modification due to mixtures. Reflectances R_s of the sample and R_r of pure KBr, used as a non-absorbing reference powder, were measured under the same conditions. The reflectance is defined as $R = R_s/R_r$. The spectra are shown in pseudo absorbance ($-\log R$) mode. Since the solid samples were not diluted, only weak absorptions such as harmonic, overtones and surface modes were studied. The wavenumber accuracy in vacuum was smaller than 0.01 cm^{-1} .

Raman spectra were recorded with a Jobin Yvon T64000 device equipped with a confocal microscope. The detector was a charged-coupled device (CCD) cooled by liquid nitrogen. The Raman spectra were excited by a laser beam at 514.53 nm emitted by an Argon Laser (Stabilite 2017, Spectra Physics), focused on samples with a diameter of about $1.5\ \mu\text{m}$ (Grausem et al., 1999) and a power of about 2.0mW onto the sample. The Raman backscattering was collected through the microscope objective ($\times 50$, numerical aperture of 0.55) coupled with an edge filter stopping the Rayleigh scattering and laser reflections and dispersed by 1800 grooves/mm grating to obtain 2.7 cm^{-1} spectral resolution. The wavenumber accuracy in vacuum was smaller than 0.8 cm^{-1} .

2.4. Potentiometric titrations

Acid-base titrations for coated sands were conducted with 5 g of solid in 100 mL of NaCl solution at three ionic strengths (10^{-3} , 10^{-2} , and 10^{-1} M of NaCl). Acid-base titrations for the

pure phases were conducted with 0.5 g of solid in 100 mL. The suspension was purged with nitrogen gas to remove CO₂ in a double-walled Pyrex cell, which was kept at constant temperature by circulating water through a thermostat. The pH of the suspension was adjusted with titrating solutions (HCl or NaOH) and recorded with the Orion pH meter model 710A having a combined glass electrode. The blank titrations were performed with similar solutions in the absence of the solid.

2.5. Batch experiments

Batch sorption experiments on the surface of synthesized solid were performed under various experimental conditions. Sorption isotherms of silicates on goethite or hematite were obtained by mixing the solids samples with varying solute concentrations and the vials were agitated for 24 h in the dark. The filtrated samples were analyzed by ICP/AES and sorbed concentrations were calculated using the following equation:

$$S_e = \frac{(C_i - C_e)V}{M_s A_s} \quad \text{C-i}$$

where S_e (mmol/m²) is the sorbed amount, C_e (mmol/L) is the equilibrium concentration at the end of the experiment, C_i (mmol/L) is the initial aqueous phase concentration, V (L) is the volume of solution, M_s (g) is the mass of the adsorbent and A_s is the specific surface area of the adsorbent. The sorption experiments were performed in triplicates. The reproducibility of the measurements was around 4 %.

Sorption versus pH experiments were carried out with a single initial concentration of silicate (200 μmol/L). Adsorption experiments were performed in a 250 mL jacketed reaction vessel under an atmosphere of CO₂-free nitrogen at a constant temperature. 1 g of solid was mixed with 100 mL of silicic acid solution in the reaction vessel. The suspension was titrated to about pH 3 with 0.1 M HCl. The suspension was stirred using a magnetic stirrer and was pre-equilibrated for 2 h under a nitrogen atmosphere at pH 3 before the start of any experiment. The pH was controlled by adding HCl or NaOH. The pH was then increased in increments of 0.5-1 to approximately 11 by addition of 0.1 M NaOH. A contact period of 100 min was allowed between each increment, after which a 1-2 mL sample was taken from the suspension. The errors were estimated at about 4 %.

The eventual dissolution of iron from coated sand was evaluated in aqueous solution over a pH range of 3-10. The dissolution of quartz was evaluated in a batch reactor against time at different pH values. ICP/AES was used to monitor the concentration of dissolved iron and aqueous silica in aqueous solution.

3. Results

3.1. Crystallographic and structure characterization

The X-ray diffractogram of the iron oxides synthesized in the absence of quartz shows the diffraction peaks of goethite or hematite. The d-space values of the main peaks of goethite and hematite were consistent with those reported in literature (Mulvaney et al., 1988; Schwertmann and Cornell, 2000). Due to the low iron oxide content, the X-ray diffractogram of two coated silica sands was found to be very similar to that of uncoated silica (data not shown). Two main peaks of quartz, corresponding to the more intense lines 101 and 100 were observed. The characteristic peaks of iron oxides were hidden by the quartz ones in the diffractogram of the coated sample, since the weight amount of the iron oxide phase is less than 3 %. The iron content of coated sand was estimated by acid digestion. The calculated amount of iron coating phase was presented in Table C-a.

Raman characterization of the hematite based samples

Raman spectrum of hematite shows three main peaks at 220, 280 and 600 cm^{-1} (Figure C-2). These bands are usually assigned to the vibration modes of a corundum-like structure. The wavenumbers are consistent with the hematite phase ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) that belongs to the crystal space group D_{3d}^6 (Hart et al., 1975; Martin et al., 1977; McCarty and Boehme, 1989; Massey et al., 1990; Shim and Duffy, 2001). Seven phonon lines are expected in the fundamental first order Raman, corresponding to 2 A_{1g} and 5 E_g modes. The A_{1g} modes are given in the literature at 224–227 and 494–498 cm^{-1} (very weak), while the E_g modes are at 244–248, 290–294, 298–300 and 609–614 cm^{-1} . The wavenumbers displayed in the spectrum of our hematite sample are lower than those expected for pure hematite which may be explained either by a heating effect due to the focused laser beam or by a structural difference with the usual hematite mineral. De Faria et al. (1997) have demonstrated that the laser power focused on a small area of hematite is able to produce a drift of the A_{1g} modes from 227 to 215 and from 498 to 492 cm^{-1} . This heating effect seems weaker for the HCS sample since the A_{1g} mode drifts only at 220–224 cm^{-1} with a sharper profile. The substrate of sand could attenuate the

thermal effect. In addition to the peaks of hematite (221, 295, 412 and 605-610 cm^{-1}), the HCS spectra showed the main peaks of quartz (464 and 206, 356 cm^{-1}). The unit cell of quartz composed of three formulas SiO_2 has the symmetry group D_3 . The 24 vibrational degrees of freedom of the unit cell can be decomposed according to 4 A_1 nondegenerate totally symmetric Raman active and infrared inactive modes, 4 A_2 nondegenerate Raman inactive and infrared active modes and 8 doubly degenerate Raman and infrared active phonons. The 4 A_1 Raman active modes are usually observed at 207, 356, 464 and 1083 cm^{-1} . The 4 lowest E modes are at 128, 696, 796 and 808 cm^{-1} . These main modes are clearly displayed on the spectrum of our quartz in Figure C-2. The different drifts of the wavenumbers and the full widths at half height of these characteristic bands of the different samples (HCS, quartz and hematite) will be discussed below.

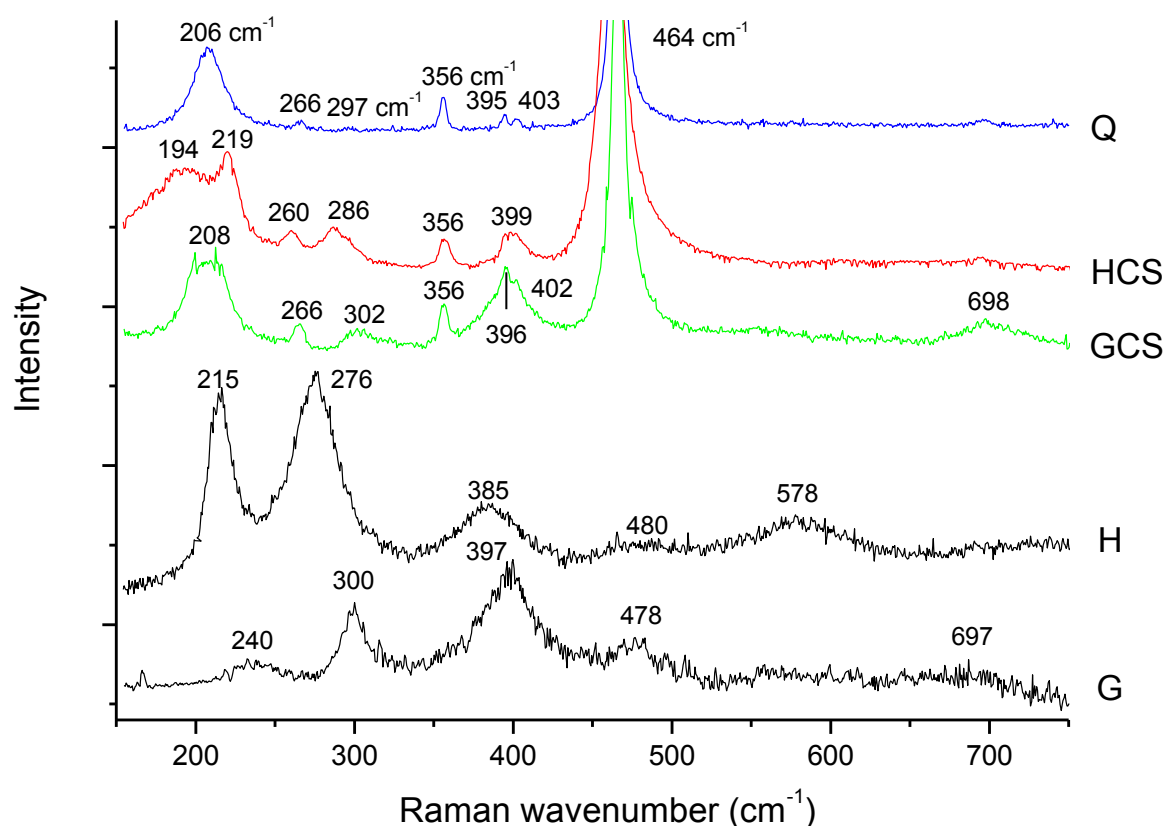


Figure C-2 : Raman spectra of solid samples between 150 and 750 cm^{-1} collected in backscattering mode. Comparison of Goethite-Coated Sand (GCS) and Hematite-Coated Sand (HCS) with the pure phases; Quartz (Q), Goethite (G) and Hematite (H).

Raman characterization of the goethite based samples

The main observed Raman peaks of our goethite sample are shown at 300, 390 and 476 cm^{-1} in the Raman spectrum (Figure C-2). Goethite belongs to D_{2h}^{16} symmetry group (Schönflies notation) and to Pnma group (Hermann-Mauguin notation). This solid has 24 active Raman modes: 8 A_g , 4 B_{1g} , 8 B_{2g} and 4 B_{3g} (Weckler and Lutz, 1998; Tarassov et al., 2002). To our knowledge, none of the study reported in the literature gives detailed attribution for the Raman bands observed. In accordance with our own infrared spectra and with diaspore phase observations, we proposed the following assignment: on the 24 modes, 2 (1 A_g and 1 B_{2g}) are related to the stretching O-H and 4 (1 A_g , 1 B_{1g} , 1 B_{2g} and 1 B_{3g}) to the angle deformations (librations). The 18 others (6 A_g , 3 B_{1g} , 6 B_{2g} and 3 B_{3g}) are then assigned to the Fe-O stretching, and O-Fe-O deformation modes, as well as to the translational modes. These 18 modes are not observed as 18 separate components; only 6 distinguishable bands are displayed in the shift Raman wavenumber range of 150-700 cm^{-1} (Figure C-2). These spectra with the six bands located close to 245 cm^{-1} , 300 cm^{-1} , 390-395 cm^{-1} , 480 cm^{-1} , 550 cm^{-1} and 685 cm^{-1} are in agreement with the previous published spectra (Dünnwald and Otto, 1989; De Faria et al., 1997; Bersani et al., 1999). The highest energy translational modes of the title compounds are in the range of 580 - 690 cm^{-1} (α -FeO(OH)). This is in agreement with the lattice modes of octahedral Fe(III)O₆ units. The modes of hematite α -Fe₂O₃ and magnetite Fe₃O₄ are observed at 560 and 575 cm^{-1} . The highest energy infrared active lattice modes of the isostructural α -AlO(OH) (760 cm^{-1} , 295 K), α -MnO(OH) (618 cm^{-1}), and α -FeO(OH) (616 cm^{-1} , Weckler and Lutz, 1998) range as the masses of the metal ions without any influence of the different Jahn-Teller behaviour of Fe³⁺ and Mn³⁺ as discussed by Weckler and Lutz (1998) with respect to the hydrogen bond strength. Two more bands at 1120 and 1355 cm^{-1} were also observed by Dünnwald and Otto (1989), and were attributed by De Faria et al. (1997) to the presence of lepidocrocite. These two components are not visible in our case (Figure C-2). According to full width at half height, our goethite sample seems to be well crystallized. For the GCS sample, the band at 464 cm^{-1} coming from quartz overlaps the 480 cm^{-1} component of the goethite phase, but the spectrum displays clearly the components at 300 and 390 cm^{-1} , characteristic of goethite without showing the hematite components: no heating or photo-transformation effect due to the laser excitation is detectable for this iron oxide coating. Finally, the broadening of the quartz bands versus the binding between goethite particles and the quartz surface will be discussed below.

Before discussing about the binding between silica phase and iron-hydroxide phases and about the chemical nature of the surface reactive groups, the infrared characterizations should be commented.

Infrared characterizations

Since the objective of this part was to characterize the surface hydroxyls of solid samples, we focused our infrared analysis only on the spectral range 2500-5000 cm^{-1} . The wavenumber region ($< 2000 \text{ cm}^{-1}$) shows the characteristic bands of iron oxides. Our samples are analyzed in pure phase in order to avoid any surface structure transformation or chemical artifact with KBr as underlined in our previous study (Pelletier et al., 1999). Therefore, the strong absorptions of fundamental modes characteristic of quartz and iron-hydroxides, will not be shown here. Only overtones and harmonic transitions of the quartz phase will be used to identify and to quantify the signal of the silica substrate and the weak signals of the surface OH groups will be attentively investigated.

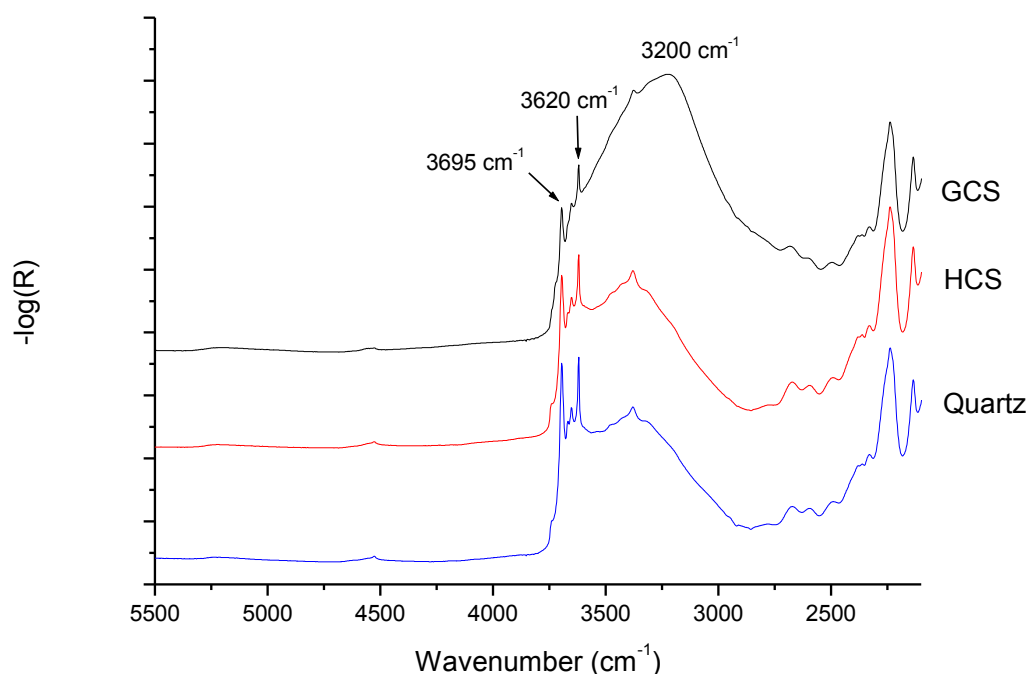


Figure C-3 : Diffuse reflectance infrared spectra of Goethite-Coated Sand (GCS), Hematite-Coated Sand (HCS) and quartz (Q) in the range 5500-2100 cm^{-1} .

The IR spectra between 2500 and 5500 cm^{-1} of the quartz sample and the two iron coating sand samples are shown in Figure C-3. The nitrogen purge during the infrared spectrum

recording allows us to avoid the presence of the adsorbed water on silica surface as underlined by the absence at 5200 cm^{-1} of the overtone band (bending+stretching) characteristic of water molecules (Rinnert et al, 2005; Humbert et al., 2006). The surface silanol Si-OH groups are clearly identified by their well resolved spectral signature between 3500 and 3750 cm^{-1} , characteristic of the quartz surfaces (Rinnert et al, 2005; Humbert et al., 2006). The wavenumbers of two stronger absorptions are at 3620 and 3695 cm^{-1} . The presence of hematite and goethite perturb strongly the relative intensity of these bands. The fine structure of the Si-OH stretching modes are decreased in both cases and a large band increases around 3200 cm^{-1} for GCS sample. The details and the assignments of the infrared absorptions at the higher wavenumbers than 3500 cm^{-1} will be detailed in our discussions by comparing with reference samples.

3.2. Morphology information

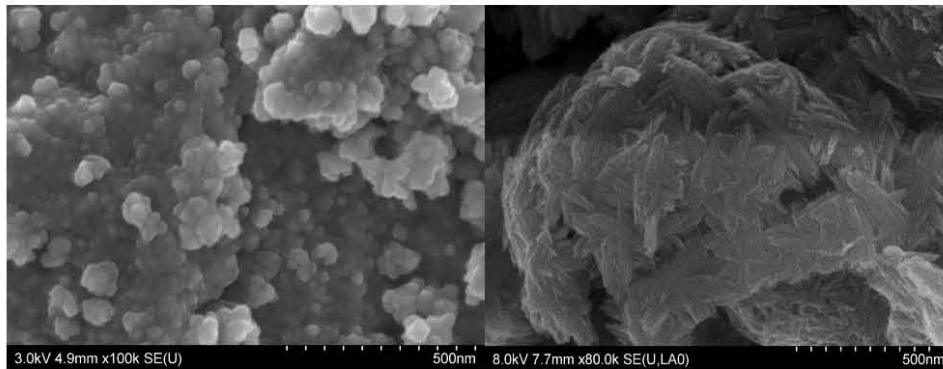
The specific surface area values determined by BET method for goethite ($100\text{ m}^2/\text{g}$) and nano-hematite ($205\text{ m}^2/\text{g}$) are consistent with the published ones (Mulvaney et al, 1988; Schwertmann and Cornell, 2000).

An approximate value of the specific surface area (SSA) of coated quartz can be estimated by the weighted sum of the surface areas of the pure quartz and the corresponding weight fraction of hematite ($\sim 1\%$) or goethite ($\sim 1.9\%$) (Scheidegger et al., 1993). The experimental value of GCS surface area ($4.3\text{ m}^2/\text{g}$) determined by nitrogen adsorption isotherm implies that the SSA of goethite deposit on the quartz could be around $180\text{ m}^2/\text{g}$, while the pure goethite gave a SSA of $100\text{ m}^2/\text{g}$. The calculated average diameter (d) of supposed spherical goethite particles (the theoretical density of goethite is $\rho = 4.27 \times 10^6\text{ g/m}^3$ and surface area (A) = $6/(\rho d) = 180\text{ m}^2/\text{g}$) was around 9 nm , while that of pure synthesized goethite was 14 nm .

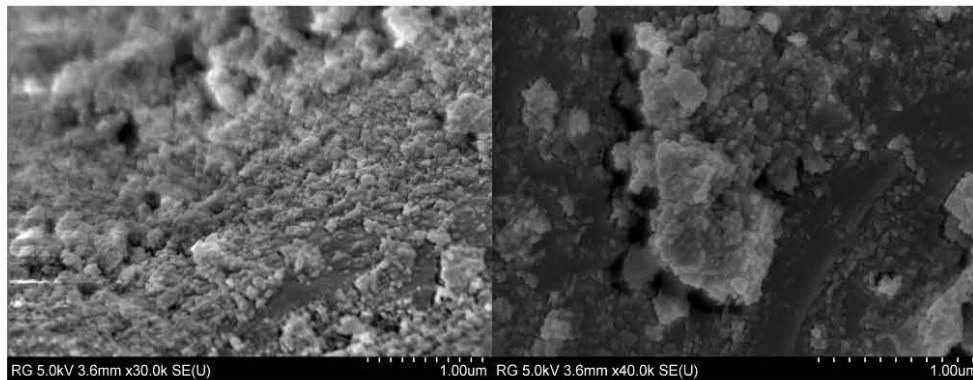
The SSA experimental value ($3.4\text{ m}^2/\text{g}$) of HCS implies that the hematite could be nano-particular with a high SSA (around $250\text{ m}^2/\text{g}$). The radius of the spherical particles (the density of hematite, $\rho = 5.24 \times 10^6\text{ g/m}^3$) can be related to the surface area as $A = 6/(\rho d) = 250\text{ m}^2/\text{g}$. So, the calculated average diameter of supposed spherical particle was around 5 nm . The SSA experimental value of pure hematite powder was found to be $205\text{ m}^2/\text{g}$ (6 nm particle size) slightly less than that of the estimated value of hematite attached to the quartz (HCS) (Table C-a).

H

G



GCS



HCS

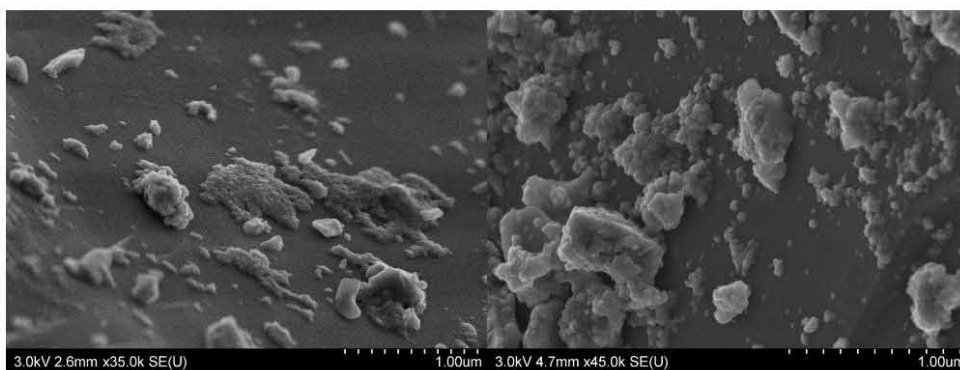


Figure C-4 : SEM images of Hematite (H), goethite (G), Goethite-Coated Sand (GCS) and Hematite-Coated Sand (HCS).

A scanning electron micrograph (SEM) of hematite sample shows roughly spherical, agglomerated particles that have an average size lower than 50 nm in diameter (Figure C-4). A SEM of goethite sample displays elongated particles with needle shape, aggregated into a

large cauliflower-like structure (Figure C-4). SEM photographs of HCS and GCS showed that the sand surface was not completely and homogeneously covered by iron oxides particles (Figure C-4). For both solids, the overview images reveal that there are particles of a spherical shape that have a narrow size distribution. Some particles are agglomerated on the surface, leading to a non-uniform thickness. Small fine particles of quartz were also deposited on the surface of bigger grains, making the investigation of the iron oxide coating film difficult.

In GCS sample, Transmission Electron Microscopy (TEM) images enable to distinguish individual goethite crystals with acicular morphology (Figure C-5). Their length ranges from 100 nm up to 200 nm and their diameter is around 5 nm but parallel needles are agglomerated into bundles with a single orientation and bundles between them. These goethite particles isolated from GCS sample display much smaller dimensions than those of pure goethite. This corroborates the particle size deduced from BET calculation, which suggested that goethite particles formed in the presence of quartz are smaller than the ones synthesized in the absence of quartz.

TEM images of HCS revealed the agglomeration of small particles of hematite of ca. 15 nm (Figure C-5). Contrary to GCS versus goethite, no apparent difference in shape or size was observed between HCS and pure hematite (H).

Electron diffraction patterns provided by TEM can also be used to characterize the crystal structure of particles. Transmission Electron Microscopy (TEM) combined with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDXS) yields an elemental analysis of individual particles from HCS or GCS samples. Elemental ratios can be calculated by EDXS and compared with known mineralogical composition. EDX microanalyses of each coating phase showed the characteristic Fe/O ratio of the expected oxide, suggesting unambiguously that corresponding iron oxide was coated on the silica surface.

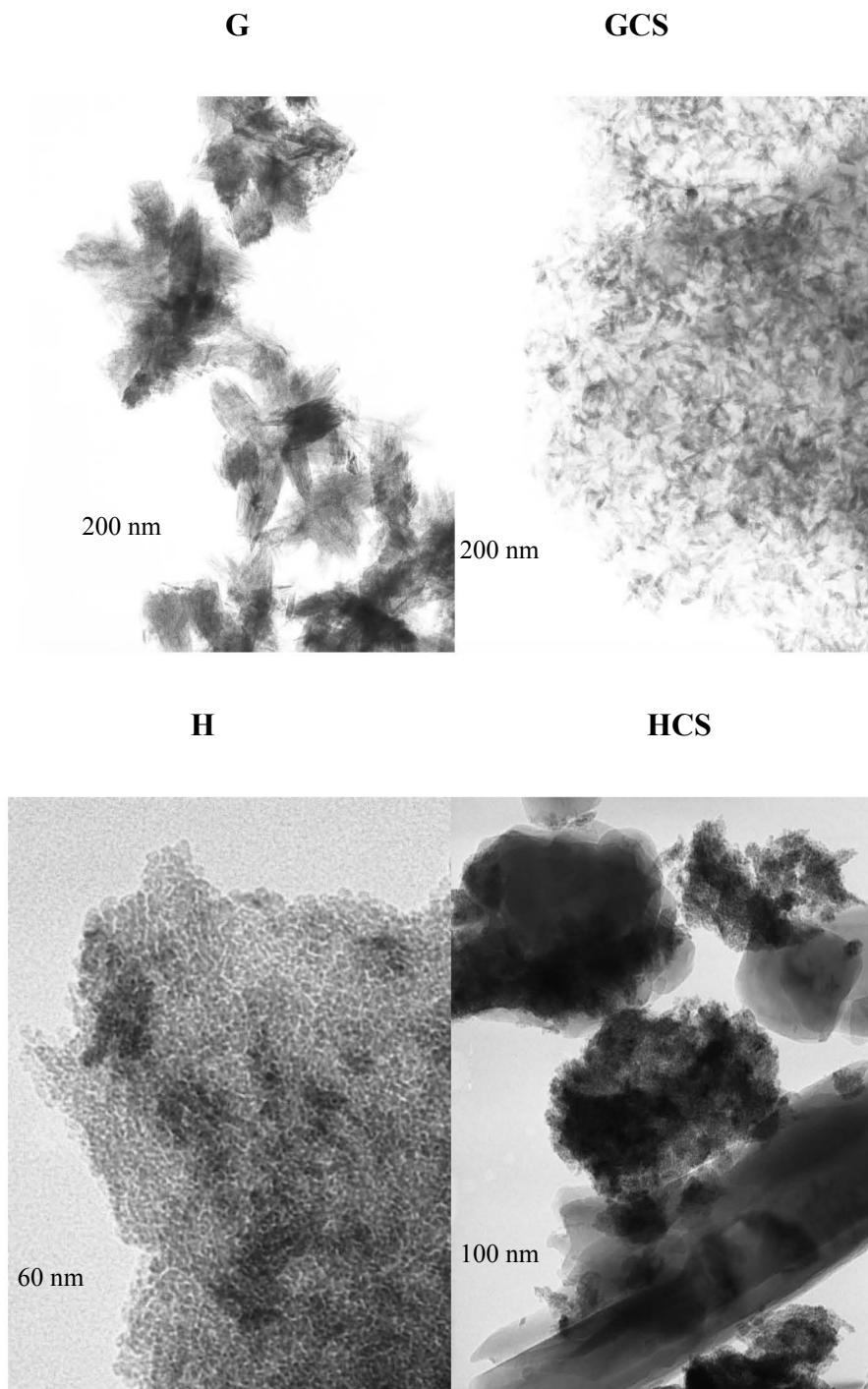
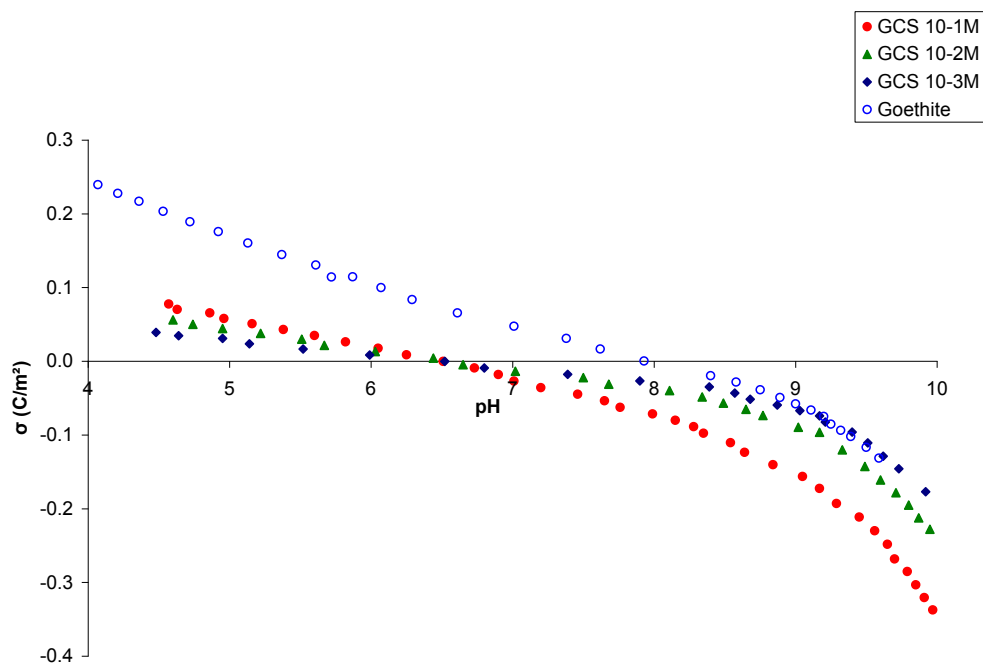


Figure C-5 : TEM images of solid samples: Goethite (G) and Goethite-Coated Sand (GCS); Hematite (H) and Hematite-Coated Sand (HCS). In case of GCS and HCS, micrographs focus on coating phase particles detached from quartz as a consequence of dispersion in ethanol and sonication.

3.3. Potentiometric titrations

Potentiometric titrations were conducted to determine the surface charge evolution of pure iron oxides and coated sands against pH (Figure C-6). The pH interval between 5 and 10 was studied, to ensure no modification of bulk or surface properties of solid during acid-base titrations. The point of zero charge (PZC) of mixed systems can be designated as the common intersection point, where no net charge on the surface. The PZC of pure hematite was found to be around 8.1 and that of goethite around 7.9, which is consistent with the values reported in literature (Hanna, 2007b). The PZC of GCS and HCS at three ionic strengths were found to be 6.5 and 7.6 respectively. So, the PZC value for the goethite or hematite shifts to a lower pH with silica coating.

a



b

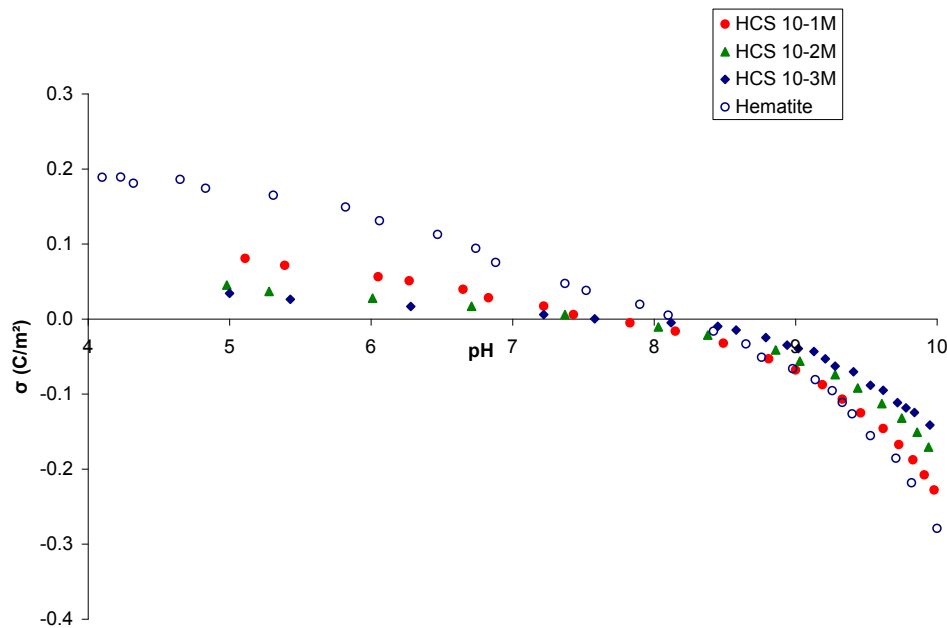


Figure C-6 : (a) Surface charge density of goethite and Goethite-Coated Sand versus pH calculated from potentiometric titrations (at 3 ionic strengths for GCS).

(b) Surface charge density of hematite and Hematite-Coated Sand versus pH calculated from potentiometric titrations (at 3 ionic strengths for HCS).

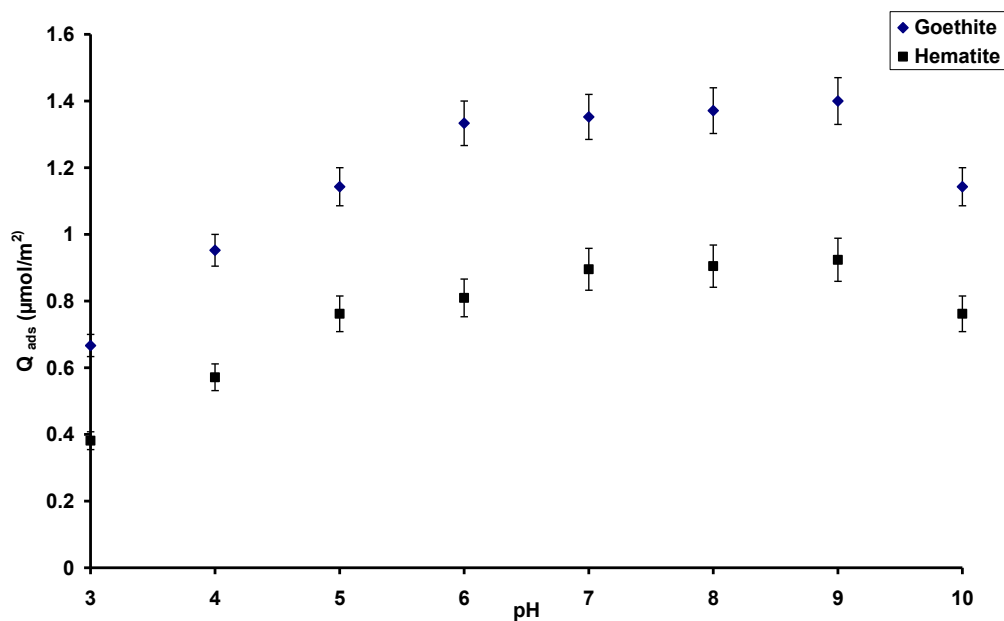
Note that the aqueous concentration of silica was determined at room temperature and found equal to 1.4×10^{-3} mol/L at pH 1, 1.2×10^{-3} mol/L at pH 7 and 19.8×10^{-3} mol/L at pH 12. These values are higher than that aqueous solubility of quartz reported in literature (i.e. 1.8×10^{-4} mol/L at pH 7) (Van Lier et al., 1960). The presence of fine grain particles in the investigated quartz (as shown by the SEM analysis) may explain the high aqueous concentration of dissolved silica. Indeed, some works reported that the grain size of quartz does affect its solubility kinetics, because of the increasing surface area with diminishing grain size and the reaction is strongly accelerated by the presence of NaCl in concentrations below 10^{-1} M (Van Lier et al., 1960; Broekmans, 2004).

3.4. Sorption of silicates on goethite and hematite

Due to the presence of SiO_2 -quartz, the quantification of Si-sorbed on the iron oxide coating phases was difficult. Estimation may however be possible through the investigation of silicate

sorption on the surface of individual goethite and hematite particles. For this aim, the effect of variation of the initial solution pH (3-10) and initial concentration (0-500 μM) on the adsorption of silica are illustrated in Figure C-7. Preliminary studies of the time dependence of the adsorption of silicates to iron oxides showed that more than 98 % of maximum adsorption was reached within 2 h.

a



b

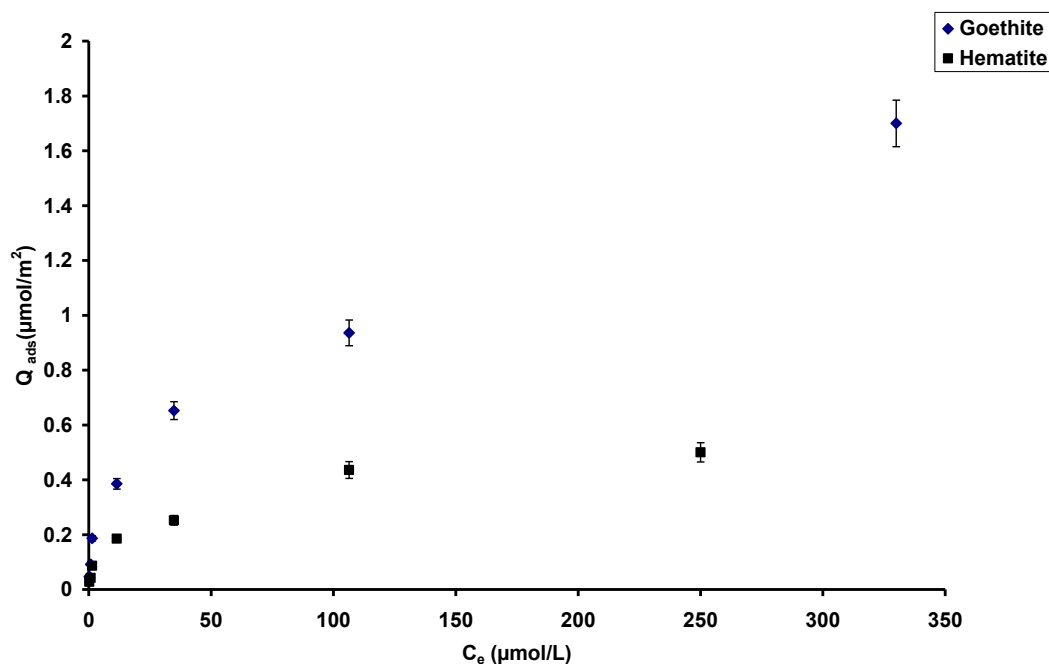
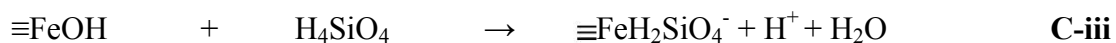


Figure C-7 : (a) Sorption data of aqueous silica onto pure goethite versus pH. $[\text{Si}] = 200 \mu\text{M}$, 10 mM NaCl used as supporting electrolyte.

(b) Sorption isotherms of aqueous silica onto goethite and hematite at pH adjusted (4.0 ± 0.1) and 10 mM NaCl as supporting electrolyte.

The observed sorption behavior can be attributed to a combination of pH-dependent speciation of silicic acid and surface charge characteristics of the mineral oxide. The adsorption increased with increasing pH. The maximum silicate adsorption occurred at pH around 9, which is close to the pKa of silicic acid (9.8). The charge repulsion is expected at pH above 9 where the sorbate and sorbent were both negatively charged. Such sorption behavior has also been observed for silicic acid or silicate complexation on iron oxide surfaces (Hiemstra et al., 2007; Jordan et al., 2007). In these studies, the adsorption envelope of silica species bound to goethite by inner sphere surface complexation typically showed maximum adsorption at a pH around 9. The mechanism most likely involves ligand exchange in which hydroxyl radical surface groups are replaced by silicates (Dzombak and Morel, 1990). Within the working pH range ($\text{pH} < 9$), H_4SiO_4 is the predominant species. Silicic acid can interact with iron oxides according to:





The plot of adsorbed silicates on iron oxide versus equilibrium silicate concentration in the solution produced a curvilinear line (Figure C-7b). The sorption amounts were normalized to specific surface area to compare the sorption behavior of two oxides surfaces. The sorption results indicate that goethite have a higher affinity for silica adsorption than hematite. This discrepancy would probably be due to the surface complexation mechanism responsible of silicate sorption onto oxy-hydroxide (goethite) or oxide (hematite). Indeed, silicates can be covalently bonded to the surface Fe oxide by replacement of OH group. No saturation plateau is observed, probably due to the formation of Si tetramer. Hiemstra et al. (2007) reported that the Si polymerization occurred on the surface of goethite at high Si loading. In order to quantify the loss of sorption capacity of iron oxides reacted with Si, the adsorption of fluoride onto pure iron oxides before and after reaction with Si (0.2 mM) was performed at pH 4. The adsorption of fluoride can be described as ligand exchange mechanism against OH of surface groups. The fluoride sorption was already used to measure the site density per surface unit or the concentration of the “replaceable” surface groups of goethite (Sigg and Stumm, 1981). The site density of the singly coordinated surface group is equivalent with an adsorption maximum of fluoride on iron oxides. The sorption results indicated that the silicate sorption on the iron surface decreases the maximum sorption capacity for goethite and hematite (data not shown).

4. Discussion

4.1. Surface reactivity of GCS and HCS samples

The observed shift of the values of PZC would probably be due to the presence of sorbed silicates on the surface of iron oxides. Indeed, Hiemstra et al. (2007) reported that adsorption of 1 mM of silicic acid on the surface of goethite shifted the PZC value from 9 to 7. Inspection of titration curves of goethite and hematite samples revealed that the shifting down of PZC value was more pronounced in the case of GCS, suggesting that the goethite surface should contain more Si than hematite. Taitel-Goldman et al. (2004) reported that the presence of Si during the goethite synthesis could retard the growth of the crystallites and change the shape and size of particles. Goethite crystals with elevated Si/Fe elemental ratios are usually smaller and poorly crystalline, exhibiting numerous crystal defects. Small Si/Fe ratios (close

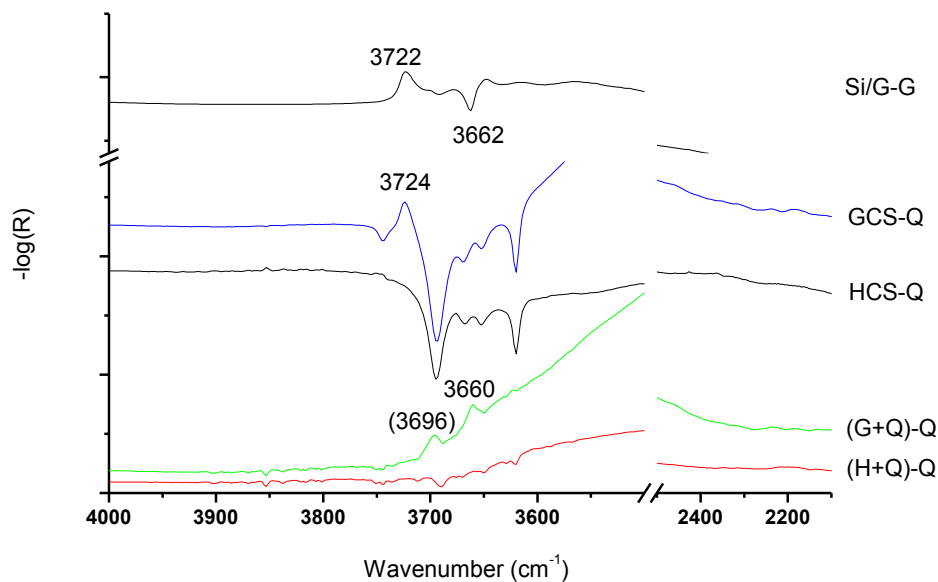
to 0.1) suggest that part of the Si is located on goethite surfaces, whereas at higher Si/Fe ratios (close to 1), polymerization of the Si may occur. In addition, the particle size of goethite can vary from 400-900 nm to 30-80 nm in the presence of 9 mM of Si (Taitel-Goldman and Singer, 2002). In this study, the measured amount of dissolved aqueous silica (1.2×10^{-3} mol/L) at pH 7, which is close to the pH of goethite synthesis, leads to estimate the Si/Fe ratio. This estimated molar ratio was lower than 0.1 under our experimental conditions. Consequently, decrease in particle size and shift down of PZC value were observed when goethite was synthesized in the presence of quartz. However, no significant change in hematite particle size was observed. Unlike GCS, the incorporation of quartz at the end of the hematite synthesis does not alter the morphology of particles. Indeed, the quartz was introduced after the formation of hematite crystallites, while the goethite crystallization occurred in the presence of silica quartz (See Section 2.2 Coating methods).

Semi-quantification of Si can be obtained on the iron oxide particles from HCS or GCS samples using Transmission Electron Microscopy (TEM) combined with energy-dispersive X-ray spectrometry (EDXS). Three EDXS spectra were recorded on goethite or hematite and the standard deviation was approximately 5 %. The Si abundance equals to about 1.7 ± 0.1 %, while data for Fe and O give respectively 37 ± 2 % and 62 ± 3 % for goethite particles into GCS sample (ratio Si/Fe ~ 0.045). However, the Si abundance was found to be low for hematite into HCS (less than 0.7 %). This result was consistent with the silicate sorption data on iron oxides phases and potentiometric titrations. Finally, Si can be likely present on the surface of individual goethite particles of GCS sample.

4.2. Vibrational investigations

In order to prove the hypothesis of a sorption of silicate anions during the synthesis of GCS, we have studied the vibrational infrared spectra of the OH stretching modes (Figure C-8a).

a



b

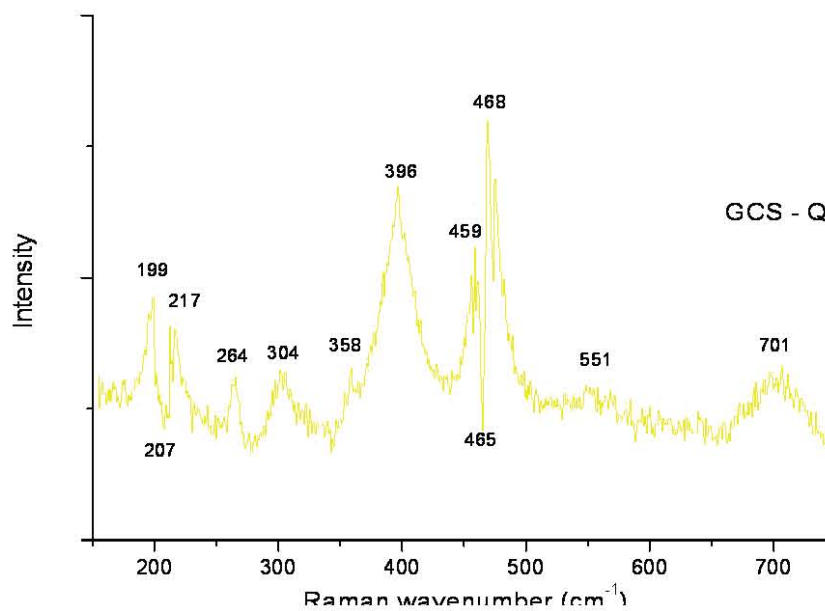


Figure C-8 : a) Infrared spectra calculated from the difference between spectra of solid samples and quartz; Goethite-Coated Sand (GCS); Hematite-Coated Sand (HCS); mixture of goethite (2 wt %) and quartz (98 wt %) powders (G+Q); mixture of hematite (1 wt %) and quartz (99 wt %) powders (H+Q). (Si/G - G) spectrum obtained by the difference of silicate-sorbed goethite (pH 4) and goethite.

b) Raman spectrum obtained by subtraction between GCS spectrum and uncoated quartz one.

To understand the evolution of the surface OH populations between the samples, some difference spectra are computed. We have normalized our spectral data to the mass of probed silica by using the integrated intensities of the two overtones of silica between 2400 and 2000 cm^{-1} . Thus the overtones are annulled in each displayed comparison (right part of Figure C-8a) between GCS or HCS sample and quartz or between mechanical mixtures of goethite or hematite with sand powder and quartz sand alone (G+Q, H+Q). At first, these differences display clearly that the GCS or HCS synthesis decreased strongly the non-H-bonded SiOH (negative signals at 3695 and 3620 cm^{-1}) (Burneau et al., 1994) contrary to the mechanical mixtures that are characterized by no negative signals of Si-O-H stretching modes. The observed decrease of the characteristic signals of the SiO-H groups with the coating involves a strong interaction between quartz surface and the iron-hydroxide particles. These results suggest the formation of Si-O-Fe chemical bonds during coating as displayed previously by the infrared spectrum between 1200 and 700 cm^{-1} (Xu and Axe, 2005) and proposed by XPS analysis (Vempati et al., 1990). The consequence of the strength of the goethite coating is also displayed on the Raman spectrum of the quartz modes obtained after coating by comparison with the initial quartz spectrum (Figure C-8b). Indeed the difference spectrum in Figure C-8b shows clearly a strong change of the 201 cm^{-1} band and an asymmetric broadening of the 464 cm^{-1} component. This means the coating could cause a strain on the quartz structure (Asell and Nicol, 1968). Secondly, the infrared difference spectrum (Figure C-8a) concerning GCS sample shows a new positive signal around 3730-3720 cm^{-1} assigned to a SiO-H stretching mode. The apparition of these new surface silanol groups with the coating may be compared with the signals obtained from the silicate sorption onto pure goethite (Figure C-8a). The same signal at 3722 cm^{-1} appears with a concomitant decrease of absorption of the surface FeO-H groups characteristic of goethite at 3660 cm^{-1} (Figure C-8a, spectrum Si/G - G). Thus the assignment of the signal around 3720 cm^{-1} of the GCS sample is proved to be in agreement with our macroscopic results.

5. Conclusion

The specific objectives of this study were (i) to understand the coating nature between silica quartz and iron-hydroxides (ii) to evaluate the chemical behavior of iron (hydr)oxide silica coatings and (iii) to evaluate the effect of silicate sorption on the surface properties of iron coating phases. The methods of goethite and hematite coating on sand were different. Due to

the low iron leaching, the iron coating phase shows a good stability under various chemical conditions. The IR and Raman observations showed that the surface hydroxyls of quartz were involved in the iron coating. The vibrational characteristics demonstrated a strong bonding between the coating iron-hydroxides and the silica surface.

The dissolution of some fine particles of quartz can provide non-negligible amount of aqueous silica during the coating procedures. The presence of dissolved silica has an impact on the formation of goethite crystallites as well as the surface reactivity of iron reactive phase. Indeed, the goethite particles formed in the presence of quartz have a smaller size and higher surface area than those formed in the absence of silica quartz. In addition, infrared investigations revealed that the dissolved silica can be chemically sorbed on the iron (hydr)oxide surfaces with a consumption of some surface FeO-H groups. The change in charge due to desorption of protons upon Si adsorption and the change of PZC of iron oxides has also occurred. Due to the presence of silicates, the change of surface reactivity of iron oxides decreases their retention capacity towards species and therefore influences the transfer of pollutants in porous media. In particular, modification of retention capacity of iron oxide coating phase may enhance the mobility and transport of metals in subsurface environment, which could represent a major risk for the degradation of groundwater quality. Further study is under progress, to evaluate the impact of surface complexed silicates on the reactivity of iron oxide-coated sand for the sorption of contaminants.

Acknowledgements: We gratefully acknowledge Dr. A. Hofmann for many helpful discussions with regards to the potentiometric titration, Dr. J. Ghanbaja for SEM and TEM analyses and Dr. V. Fierro for nitrogen adsorption measurements.

Potentiel zéta et point iso-électrique de GCS

La détermination du point de charge nulle (PZC) de la goëthite et de GCS par titrage potentiométrique vient d'être décrite et commentée. Le PZC du matériau GCS contenant du quartz est abaissé par rapport à celui de la phase pure goëthite, le décalage étant plus important qu'entre HCS et l'hématite pure, ce qu'on attribue à la présence de silicates sorbés en quantité plus importante sur GCS que sur HCS.

Potentiel Zeta du matériau Roth-Goëthite

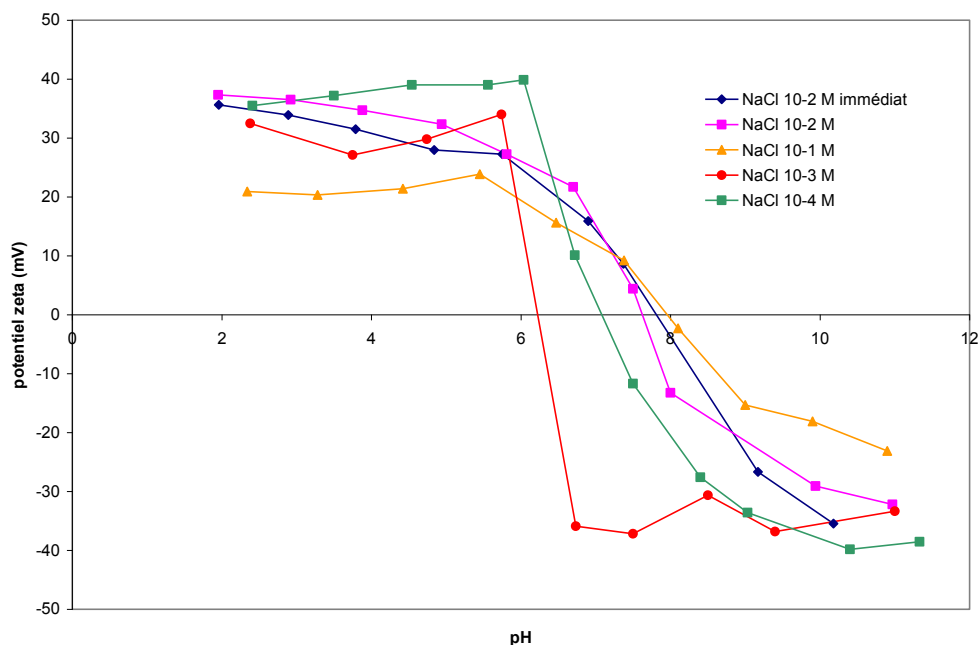


Figure C-9 : Mesures du potentiel électrocinétique des particules de quartz Roth-goëthite ; la courbe notée « NaCl 10-2 M immédiat » a été tracée sans délai d'équilibre après l'immersion du solide dans la suspension.

En mesurant le potentiel zéta à différentes forces ioniques, on obtient les courbes de la Figure C-9 qui apportent quelques précisions supplémentaires. Les trois courbes tracées à 10^{-1} M et 10^{-2} M présentent un point d'intersection commun à pH 7,3 mais qui n'est pas situé sur l'axe des abscisses. C'est une indication de la présence d'espèce sorbée sur le solide.

Un effet plutôt surprenant est observé pour les faibles forces ioniques 10^{-4} M et surtout 10^{-3} M ; les courbes ont une allure beaucoup plus accidentée et franchissent le potentiel nul à des pH plus bas. Ce constat rejoint l'idée que la dissolution du quartz est accélérée par de faibles concentrations en NaCl.

Le point isoélectrique (PIE) subit donc un abaissement sous l'effet de l'adsorption des silicates mais il semble moins sensible à la présence de ces ions que le point de charge nulle, qui passe de 7,9 à 6,5. En revanche, le PIE dépend fortement de la force ionique fixée par l'électrolyte de fond NaCl.

Densité de sites de surface du quartz Roth-goëthite (GCS)

Avant d'envisager l'adsorption des molécules organiques, nous avons souhaité pour GCS, estimer la densité de sites d'adsorption de deux sondes inorganiques, en réalisant les isothermes d'adsorption d'anions fluorures et sulfates (Sigg et Stumm, 1981). Les sulfates sont connus pour former à la fois des complexes de sphère externe et de sphère interne à l'interface goëthite-solution aqueuse (Peak et al., 1999), ils pourraient présenter une similitude de ce point de vue avec les groupements carboxylates présents dans le salicylate et le gentisate.

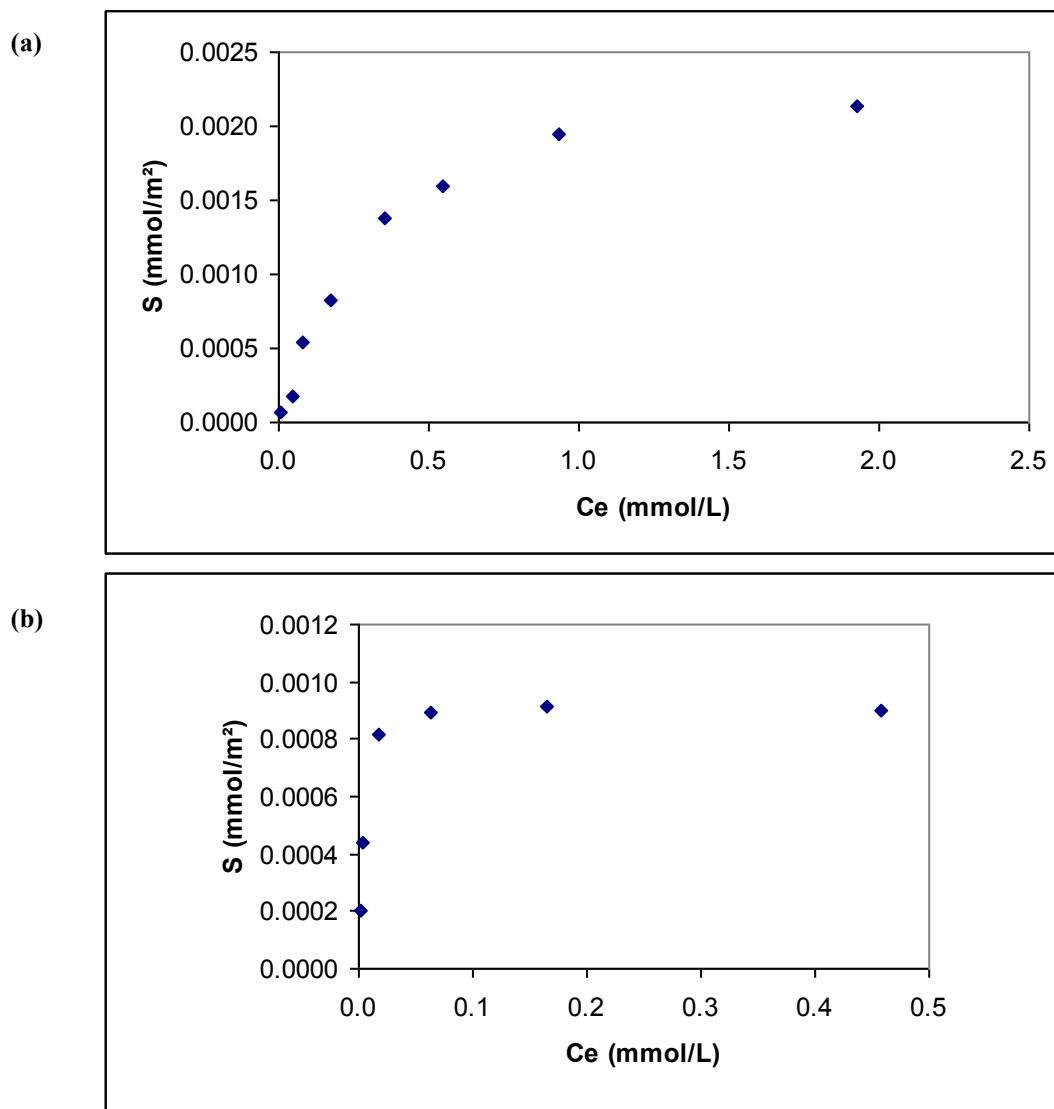


Figure C-10 : Isothermes d'adsorption des fluorures (a) et des sulfates (b) sur quartz Roth-goëthite (8 g/L, pH = 4,5 et 4 respectivement, I = 10 mM NaCl, T = 20°C).

Dans le cas du fluorure (Figure C-10), la courbe n'atteint pas exactement le plateau de saturation mais une équation de type Langmuir (équation C-iv) reproduit très bien les points expérimentaux et le calcul de la capacité à saturation donne 2,4 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$.

$$S = \frac{K_L S_{\max} C_e}{1 + K_L C_e}$$

C-iv

Avec C_e la concentration en solution à l'équilibre (mol/L), S la concentration sorbée à l'équilibre (mol/m²), S_{\max} la concentration sorbée au plateau ou à saturation (mol/m²), K_L la constante de Langmuir (L/mol).

L'isotherme d'adsorption du sulfate montre un plateau bien marqué indiquant une densité de sites de sorption égale à 0,9 µmol/m², soit pratiquement deux fois moins.

Ces propriétés serviront au chapitre suivant de point de comparaison pour l'adsorption du salicylate.

V. Sable de Fontainebleau-goëthite

Le sable de Fontainebleau-goëthite n'est pas abordé dans l'article qui précède.

Le pH spontané d'une suspension à 10 g/L de goëthite « NaClO₃ » (25/01/07) dans NaCl 10 mM vaut environ 7,5 après quelques minutes d'équilibrage. Le sable a subi un lavage acide dont la dernière eau est à pH 5,3 alors que l'eau osmosée est à pH 5,6. Après ajout du sable dans la suspension de goëthite, le pH chute à 7,15, ce qui semble logique. Toutefois la faible variation de pH indique que c'est la suspension de goëthite plutôt que le sable qui régule la valeur du pH, en raison de son aire de contact totale nettement supérieure au sable.

V. A) Titrage potentiométrique

Ce titrage a été mené avec 100 mL d'une suspension à 10 g/L de matériau dans NaCl 10 mM et sous bullage d'azote.

V. B) Caractérisation par XPS

Le matériau sable de Fontainebleau-goëthite a fait l'objet d'une caractérisation par XPS car on souhaitait connaître l'uniformité de la couverture obtenue par la méthode d'adsorption. La spectroscopie de photoélectrons est une méthode à la fois qualitative et quantitative, d'analyse de surface fondée sur l'émission d'électrons sous irradiation de rayonnement X monochromatique (source Al K α à 1486,6 eV).

Le photoélectron éjecté, lors de l'interaction de photons d'énergie suffisante avec la matière, pénètre dans un analyseur hémisphérique par l'intermédiaire d'un dispositif de focalisation électrostatique. Ce photoélectron est ensuite soumis à un champ électrostatique à l'intérieur de l'analyseur hémisphérique où un environnement ultravide a été préalablement établi. Il suffit donc d'un balayage en potentiel pour balayer les énergies cinétiques, dévier les électrons de leur trajectoire et en fonction de leur énergie, remonter à l'énergie de l'orbitale d'où a été éjecté l'électron. Cette énergie dépend de la nature de l'atome ayant perdu un électron d'où une analyse élémentaire de la surface de l'échantillon.

L'appareil installé au LCPME est un Kratos Ultra Axis 320. Le détecteur est le même pour le fonctionnement en mode imagerie et spectre. Les spectres sont obtenus avec une puissance de

90 W émise par le canon X. La pression dans la chambre d'analyse est de l'ordre de 10^{-9} mbar. En incidence normale, la zone de l'échantillon analysée est de l'ordre d'une centaine de micromètres.

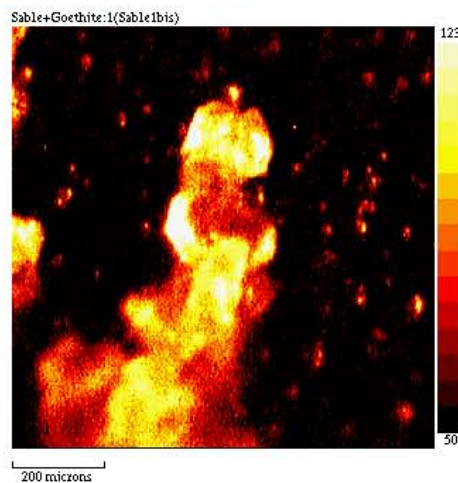


Figure C-11 : Image optique du grain étudié, au centre (zoom maximum avec la camera). Taille du grain : environ $200 \times 140 \mu\text{m}$.

L'image optique de l'échantillon fournie par une caméra (Figure C-11) a permis de choisir un grain qui ait une surface supérieure relativement plane pour éliminer les effets de relief en imagerie. En réalité, les grains ne sont pas empilés ni même en contact les uns avec les autres comme le laisserait penser l'image ; la vue n'est pas prise à la verticale mais de façon oblique.

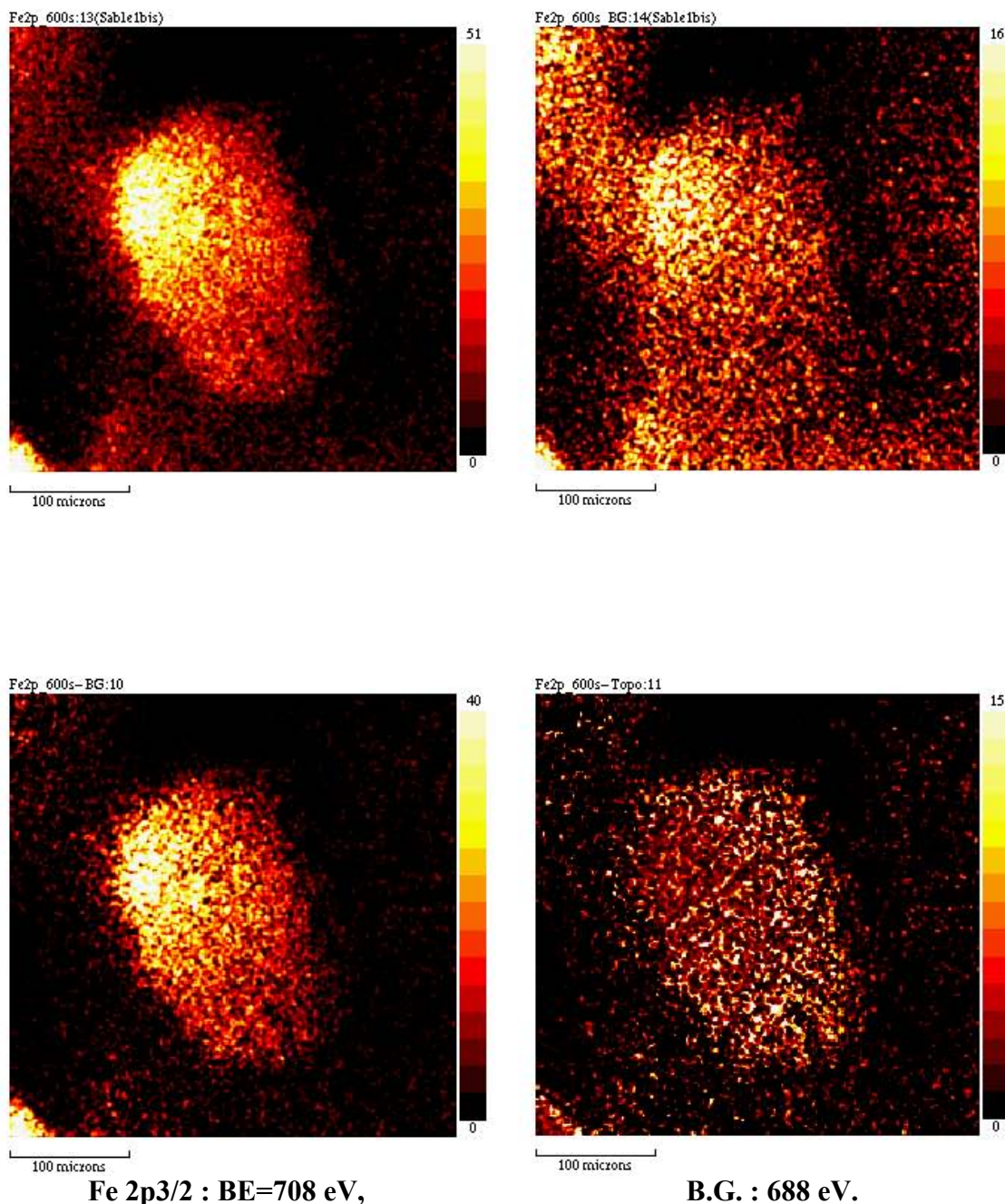


Figure C-12 : Traitement de l'image XPS du Fer (neutraliseur en service) ; temps de pose = 600 s.

Le cercle d'analyse a un diamètre de 110 μm . Un monochromateur sert à s'affranchir des satellites provenant des autres raies d'émission de l'anode. Le spectre d'ensemble indique que fer et oxygène sont les éléments majoritaires en surface.

Le principe de l'imagerie consiste à analyser la provenance des électrons émis avec une énergie donnée, autrement dit à enregistrer l'intensité émise par chaque point de la zone d'analyse sur un temps de pose établi. Dans un premier temps, on se place à l'énergie qui correspond au maximum d'un pic du spectre global, c'est-à-dire à l'énergie de liaison caractéristique d'un électron donné dans un élément de l'échantillon. Puis une acquisition de même durée à une énergie décalée de quelques eV, là où on ne trouve pas de pic sur le spectre global, donne le bruit de fond à soustraire de la première image.

La Figure C-12 présente :

- en haut à gauche : l'image acquise en se plaçant à l'énergie du sommet du pic Fe 2p_{3/2} sur le spectre ;
- en haut à droite : le « background » ou bruit de fond en enregistrant l'image 20 eV à côté du pic ;
- en bas à gauche : l'image obtenue par soustraction des 2 premières (BE : binding energy ou énergie de liaison) ;
- en bas à droite : l'image obtenue en utilisant la correction topographique du logiciel qui réalise l'opération (image-fond)/fond (B.G. : background). En principe, l'effet de relief est supprimé.

Le neutraliseur est un dispositif qui permet d'évacuer au fur et à mesure les charges qui pourraient s'accumuler en surface de l'échantillon peu conducteur pour optimiser la sensibilité et la résolution. Une charge de surface variable aurait pour conséquence d'affecter les énergies des pics.

Conclusion: le Fe couvre uniformément la surface. Ce résultat conforte l'interprétation qu'on avait faite des images MEB et il paraît plutôt surprenant pour la méthode par adsorption puisque les grains de sable de ce type présentent peu de rugosité et d'irrégularités de surface propices à la fixation de goëthite.

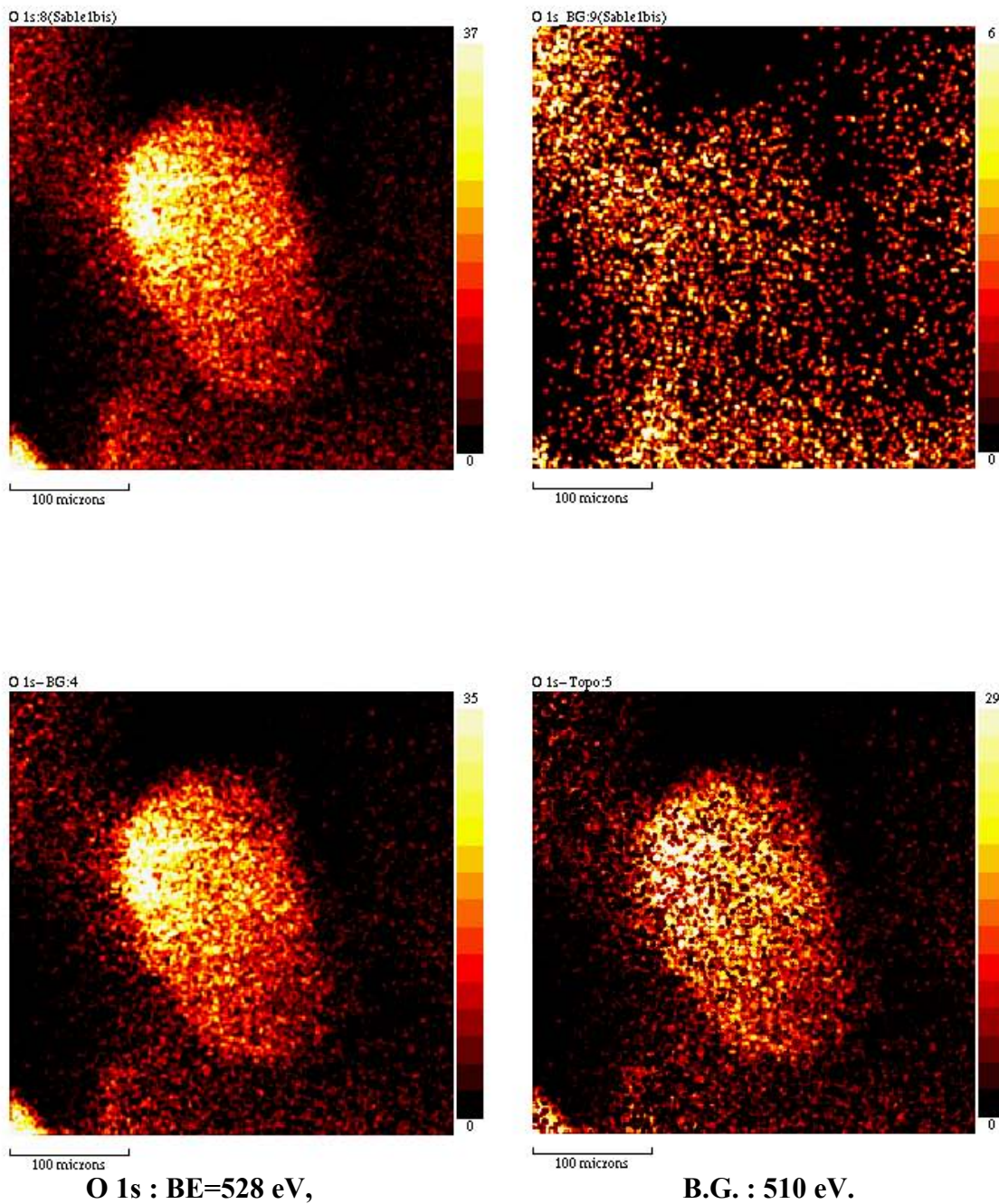
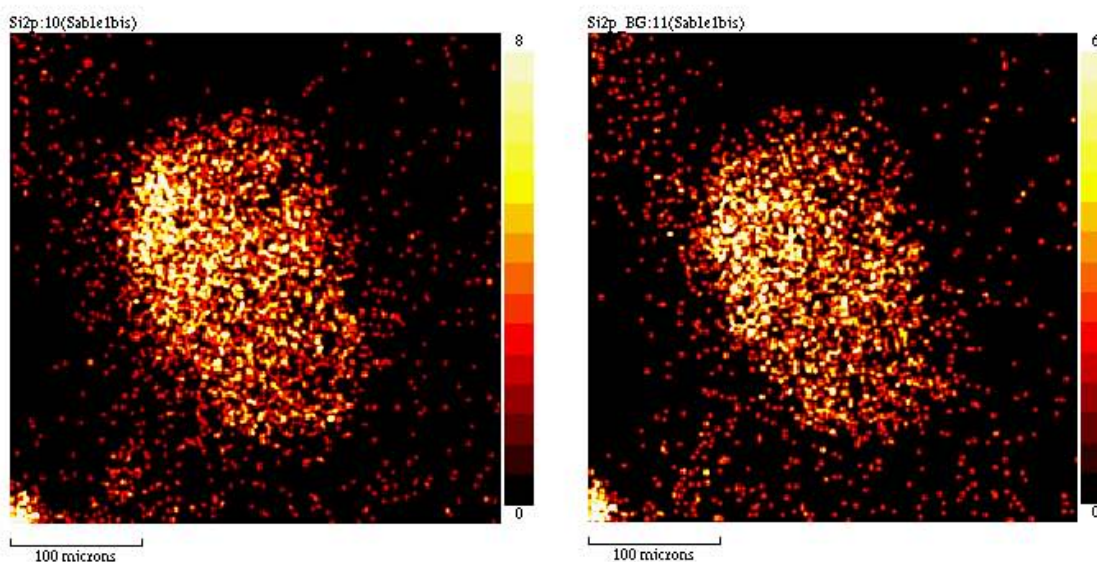


Figure C-13 : Traitement de l'image XPS de l'oxygène (neutraliseur en service) ; temps de pose = 300 s.

Les images de répartition de l'oxygène (Figure C-13) montrent que sa présence coïncide avec celle du fer.



Si 2p : BE=99,8 eV,

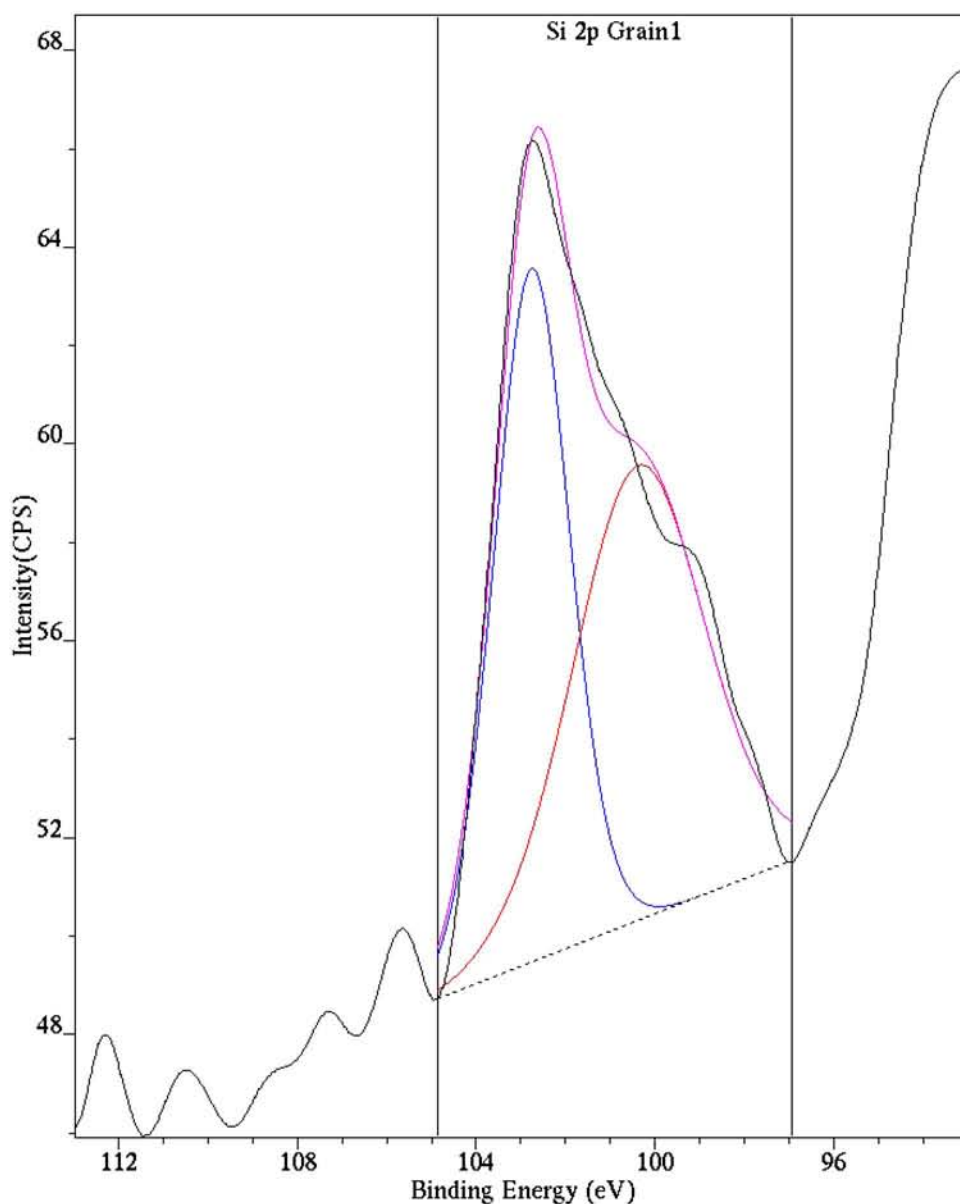
B.G. : 76 eV.

Figure C-14 : Traitement de l'image XPS du Silicium (neutraliseur en service) ; temps de pose = 360 s.

Pour affiner la conclusion à propos de la répartition élémentaire, des images ont été acquises en s'appuyant sur le pic 2p du silicium. Il faut simplement noter sur la Figure C-14 que l'image et le bruit de fond sont pratiquement identiques, et donc le Si est presque absent de la surface du grain (moins de 2 % en nombre d'atomes). Les images calculées n'ont donc pas grande signification, elles ne sont donc pas présentées. Ces images confirment l'hypothèse que la goëthite masque totalement la surface du quartz.

Le spectre d'ensemble du grain fait apparaître aussi du carbone de contamination, qu'on peut relier à la présence de carbonates révélée par la décomposition du pic de l'oxygène.

Si 2p Grain1:9(Sable1)



Peak	Position BE (eV)	FWHM (eV)	Raw Area (CPS)	RSF	Atomic Mass	Atomic Conc %	Mass Conc %
Si 2p	102.789	1.966	30.5	0.328	28.086	37.23	22.98
Fe 3s sat.	100.387	3.436	34.8	0.222	55.846	62.77	77.02

Figure C-15 : Spectre de détail du pic 2p du Si autour de 103 eV.

Le pic 1s de l'oxygène (non présenté) comporte 3 composantes, dont la première traduit la présence de carbonates en surface. Hormis cette composante, son interprétation est souvent équivoque à cause des molécules O₂ et H₂O physi- et chimisorbées.

La Figure C-15 présente une décomposition du pic 2p du Si en deux sous-spectres. Le premier à 102,8 eV correspond au Si 2p du quartz. En revanche, il est moins facile de préciser avec certitude d'où vient la composante de plus basse énergie. Scheidegger et al. (1993) la considéraient comme une bande additionnelle due à l'interface quartz-goëthite. Mais elle peut être aussi un pic satellite du Fe (3s) dont la raie à 94,2 eV est éclatée en 7 composantes dont une à 100,4 eV (Figure C-15), quoique l'ajustement ne soit pas excellent. Une référence pour le déplacement chimique de cette liaison pourrait être les aciers riches en silicium.

Un des enjeux de ces expériences consistait à discerner le type de liaison entre le quartz et la goëthite : on aurait tendance à penser que le mode de fixation de la goëthite s'apparente à celui qui est décrit pour GCS. L'XPS n'a pas pu trancher : il est trop hasardeux de conclure à des liaisons Si-O-Fe entre silanols et groupements Fe-OH avec expulsion de molécules d'eau. En spectroscopie de vibration, l'éventuelle liaison Fe-O-Si est attendue dans la zone 700-1000 cm^{-1} . En Raman, le solide est sondé sur 300 nm. Pour espérer observer ces liaisons, il est nécessaire que l'aire de la surface recouverte soit importante afin d'avoir une forte densité de liaison dans le volume d'analyse. En infrarouge, sans rechercher directement l'indice de cette liaison difficile à discerner, une preuve indirecte pourrait venir d'une consommation de Si-OH de surface comme dans le cas de GCS. Mais les spectres ne sont pas de bonne qualité, la méthode ATR est inappropriée à cause de la taille des grains (contact insuffisant avec le cristal) et en réflexion diffuse, certaines bandes sont complètement déformées à cause de réflexions multiples.

V. C) Caractérisation par MEB

Il est intéressant malgré tout de relier les observations XPS à des images MEB, comme celles de la Figure C-16.

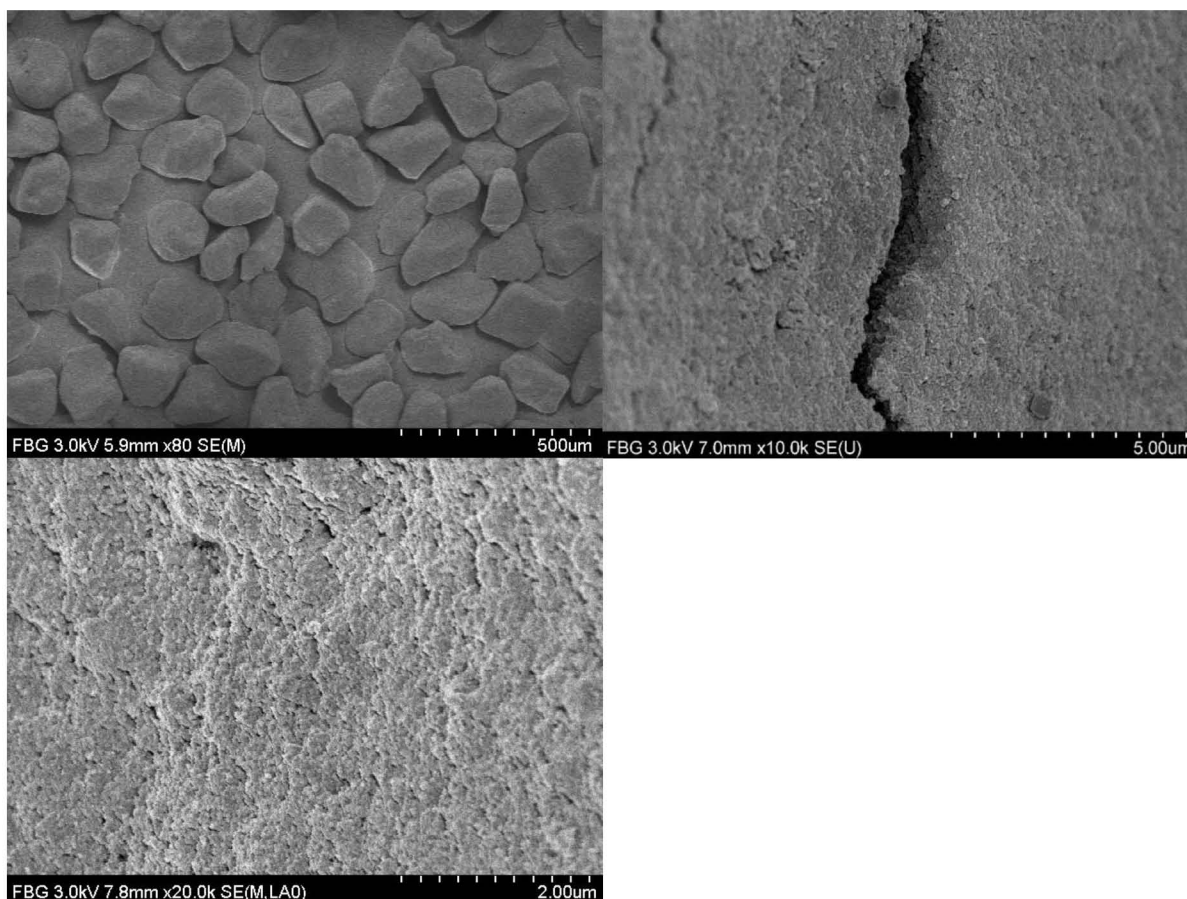


Figure C-16 : Images MEB du sable de Fontainebleau-goëthite. Vue d'ensemble (sable tamisé entre 100 et 150 μm). Image d'un grain montrant une fissure dans une sorte de gangue de goëthite autour du grain de quartz. Détail de la texture de la goëthite en surface.

On ne distingue plus les particules de goëthite adsorbées. Par un effet mécanique de malaxage, les grains se trouvent recouverts d'une sorte de gangue de goëthite.

VI. Bilan

Obtenues par deux méthodes différentes, goëthite et hématite sur le quartz présentent une bonne stabilité chimique c'est-à-dire une faible perte en fer dans des conditions variées. C'est une caractéristique particulièrement intéressante pour des expériences en colonne. La résistance du dépôt d'oxyde est liée au rôle joué par le quartz comme centre de germination pour la goëthite. Cette différence importante avec la synthèse de goëthite en phase homogène favorise une croissance différente de celle d'une goëthite seule. Les observations infrarouges indiquent que les hydroxyles de surface du quartz sont impliqués dans le dépôt d'oxyde de fer tandis que les spectres Raman montrent la contrainte exercée par les oxydes sur le quartz. L'ensemble traduit l'existence d'une liaison forte entre le support de silice et l'oxyde en surface.

Contrairement à une idée intuitive, les résultats présentés dans ce chapitre démontrent que le quartz n'est pas un composé inerte dans les processus géochimiques. La dissolution de fines particules de quartz peut générer une quantité importante de silice dissoute pendant la synthèse de la goëthite notamment, qui a des répercussions sur la formation des cristallites et la réactivité de surface de cette phase. Les particules de goëthite ainsi formées sont plus petites et ont une aire spécifique plus importante qu'en l'absence de quartz.

Et surtout, l'étude infrarouge révèle la présence de silicates sorbés sur la goëthite qui consomment des groupes hydroxyles. Par conséquent, le point de charge nulle des oxydes, surtout la goëthite, est abaissé et leur capacité de rétention d'autres espèces solubles est diminuée. Les conditions de synthèse s'apparentent aux conditions qui peuvent être réunies dans la nature. Les concentrations en silice dans les eaux de source se situent souvent entre 1 et 60 ppm, voire jusqu'à 300 ppm dans des régions volcaniques (Ning, 2003). En particulier dans des sols contenant du quartz finement divisé, ceci laisse supposer une mobilité accrue des polluants par rapport aux prédictions qui découlent de l'étude des oxydes purs.

Chapitre D: Sorption et transport du salicylate et du gentisate sur les matériaux quartz - oxyde de fer

Dans cette partie sont exposés nos résultats d'étude du transfert des deux espèces organiques acide salicylique (salicylate) et acide gentisique (gentisate) dans les matériaux minéraux mixtes décrits aux chapitres B et C, à l'interface oxyde de fer / eau. Batch et colonne sont abordés conjointement et comparés grâce aux spectroscopies de vibration. Les analyses infrarouges et Raman du solide donnent les mécanismes de fixation des espèces adsorbées, dans le but de proposer les réactions envisagées qui peuvent donner lieu à modélisation.

Ce chapitre comporte deux articles en anglais dans leur forme révisée pour publication dans *Environmental Science and Technology* et *Geochimica et Cosmochimica Acta* qui traitent respectivement de :

- l'adsorption de l'acide salicylique (SA) sur le quartz Roth-gœthite (GCS) ;
- l'adsorption de l'acide gentisique (GA) sur le quartz Roth-hématite (HCS).

Nous donnons en préliminaire des compléments d'explication et des résultats de manipulations qui ne sont pas détaillées dans les articles. En parallèle, nous présentons les résultats d'autres expériences qui croisent les deux molécules avec les solides précédents. L'ensemble nous permet de tirer des conclusions dont la portée dépasse un couple donné soluté organique / solide.

I. Quantification du salicylate et du gentisate en solution

La concentration en salicylate ou gentisate en solution se mesure par spectroscopie UV-visible en appliquant les relations suivantes, déduites des droites d'étalonnage :

$$[\text{SA}] = 0,287 \times A_{297\text{nm}}$$

$$[\text{GA}] = 0,252 \times A_{320\text{nm}}$$

où A représente l'absorbance au maximum d'absorption et avec les concentrations exprimées en mM. Si l'absorbance dépasse 2, il faut procéder à une dilution préalable de l'échantillon.

La formation d'un complexe aqueux SA-Fe (III) ou GA-Fe (III) donne pratiquement la même coloration violette, qui permet de repérer la dissolution éventuelle de l'oxyde de fer au cours des expériences d'adsorption. Ce complexe absorbe dans le visible sur une plage assez large autour de 520 nm et ne perturbe pas le pic à 297 nm que nous utilisons pour quantifier le salicylate (Figure D-1). Cette observation est valable également pour le gentisate à 320 nm.

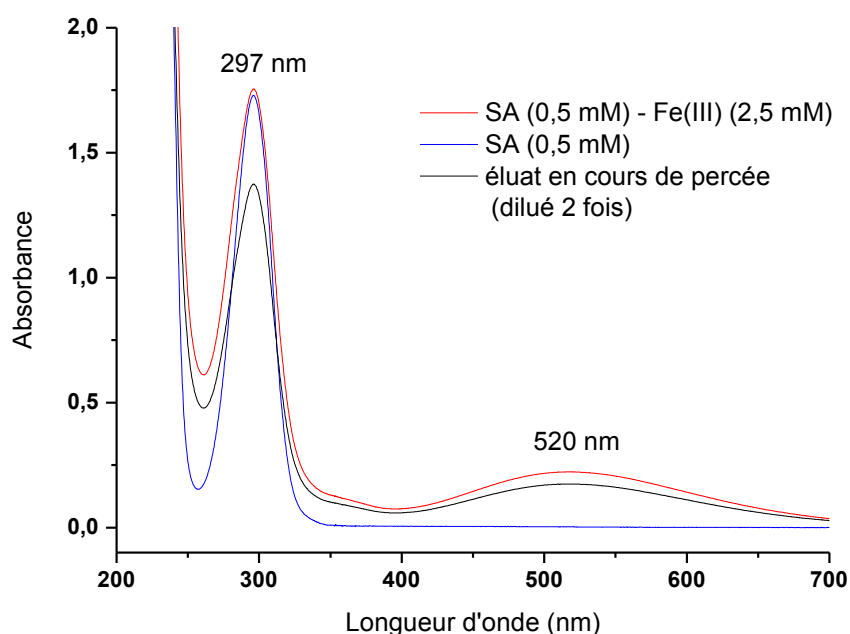


Figure D-1 : Spectres UV-visibles d'une solution aqueuse contenant le complexe fer-salicylate, d'une solution contenant le salicylate seul à la même concentration (0,5 mM) et de l'éluat recueilli en sortie de colonne au cours de la percée du salicylate à travers une colonne de quartz Roth-ferrihydrite.

II. Etude en batch des équilibres d'adsorption

Conformément au choix du contre-ion du fer dans la synthèse des matériaux mixtes, le chlorure de sodium (NaCl) a servi d'électrolyte support dans toutes les manipulations décrites par la suite. Sauf mention contraire, la force ionique est fixée à 10 mM dans toutes les expériences.

II. A) Cinétique

L'expérience de cinétique consiste à suivre la vitesse de la réaction d'adsorption, c'est-à-dire l'évolution de la quantité adsorbée au cours du temps jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. La quantité adsorbée instantanée est calculée indirectement à partir du dosage de la concentration restant en solution dans un prélèvement de quelques mL (équation D-ii).

L'ordre de grandeur des durées de réaction varie entre la minute et l'heure. Un complexe de sphère interne est plus lent à former qu'un complexe de sphère externe, qui peut jouer le rôle d'état intermédiaire ou demeurer à l'équilibre. Notre technique d'analyse (spectroscopie UV-visible) ne permet pas de suivre des cinétiques trop rapides, une durée de 2 ou 3 minutes étant requise entre deux points successifs. Mais en répliquant l'expérience, on a croisé deux séries de mesures (minutes paires la première fois, impaires la seconde fois) pour améliorer la définition de la courbe (voir publication qui suit, paragraphe 3.1 Batch experiments).

II. B) Isotherme

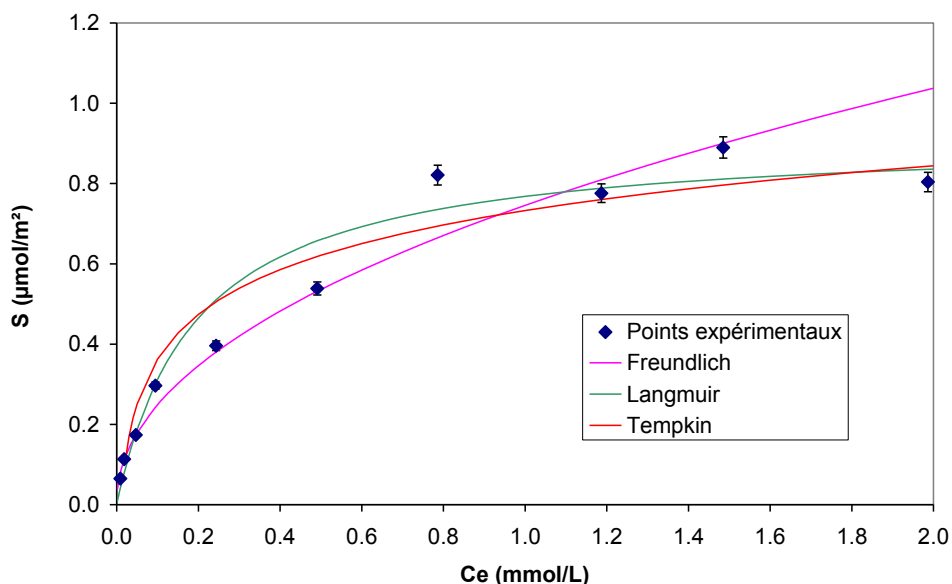


Figure D-2 : Isotherme d'adsorption du salicylate sur Roth-g ethite. 0,100 g de solide dans 50 mL de solution ; pH = 4,1±0,1 ; F.I. = 0,01 M (NaCl) ; T = 23±2 °C

L'isotherme d'adsorption de l'acide salicylique sur GCS a été trac e et un ajustement des points expérimentaux par différentes équations macroscopiques courantes est présenté à la Figure D-2. Les constantes associ es sont fournies dans la Table D-a.

Modèle	Freundlich	Langmuir	Tempkin
Equation	$S = K_F C_e^n$	$S = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$	$S = A \ln(K_T C_e)$
Forme linéarisée	$\ln(S) = \ln(K_F) + n \ln(C_e)$	$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$	$S = A \ln(K_T) + B \ln(C_e)$
R ²	0,9757	0,9803	0,9326
constantes	$K_F = 7,46 \cdot 10^{-4}$ $n = 0,477$	$K_L = 4,71 \cdot 10^{-3}$ $a_L = 5,14$	$A = 1,61 \cdot 10^{-4}$ $K_T = 95,3$

Table D-a : Coefficients de détermination et constantes obtenues lors de l'ajustement de quelques équations d'isothermes usuelles aux données expérimentales de sorption de l'acide salicylique sur GCS.

Remarque : la quantité adsorb e à saturation pr sent e à la Figure D-2 (0,9  mol/m²) est légèrement inférieure à celle que nous indiquons plus loin (1,25  mol/m², Figure D-10 c), parce que le solide GCS n'avait pas été lavé au préalable dans le cas présent. Sa surface est alors contamin e par des ions carbonates.

La même démarche a été men e dans le cas du couple acide salicylique / quartz Roth-ferrihydrite (Figure D-3 et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**).

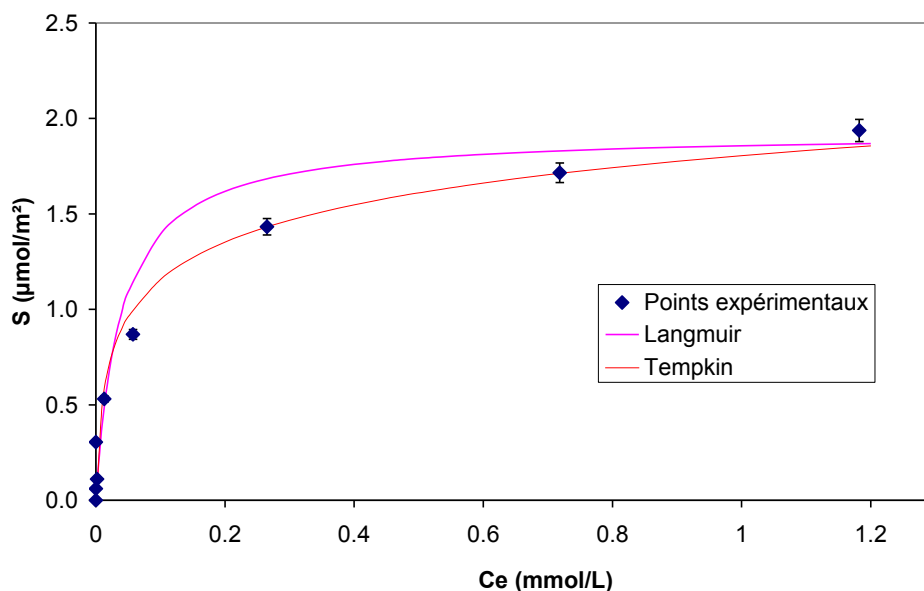


Figure D-3 : Isotherme d'adsorption du salicylate sur quartz Roth-ferrihydrate : 0,100 g de solide dans 50 mL de solution ; pH = 5,0±0,5 ; F.I. = 0,01 M (NaCl) ; T = 23±2 °C.

Modèle	Freundlich	Langmuir	Tempkin
Equation	$S = K_F C_e^n$	$S = \frac{K_L C_e}{1 + a_L C_e}$	$S = A \ln(K_T C_e)$
Forme linéarisée	$\ln(S) = \ln(K_F) + n \ln(C_e)$	$\frac{C_e}{S} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L}{K_L} C_e$	$S = A \ln(K_T) + B \ln(C_e)$
R ²	0,9318	0,9917	0,9856
constantes	$K_F = 2,22 \cdot 10^{-3}$ $n = 0,412$	$K_L = 5,03 \cdot 10^{-2}$ $a_L = 26,1$	$A = 2,82 \cdot 10^{-4}$ $K_T = 611$

Table D-b : Coefficients de détermination et constantes obtenues lors de l'ajustement de quelques équations d'isothermes usuelles aux données expérimentales de sorption du salicylate sur le matériau quartz Roth-ferrihydrate.

Dans les deux cas, l'équation de Langmuir conduit à un R² légèrement meilleur que celle de Tempkin. Toutefois, dans le cas du quartz Roth-ferrihydrate, c'est seulement l'ajustement des points proches de l'origine qui fait la différence, et graphiquement, le modèle de Tempkin donne le meilleur résultat. Le traitement des isothermes par une courbe de type Langmuir donne l'affinité initiale et la capacité de sorption à saturation. Les isothermes d'adsorption obtenues en solution présentent fréquemment une allure de type Langmuir, mais les hypothèses pour appliquer le modèle de Langmuir ne sont généralement pas réunies. En l'occurrence, puisque le salicylate est un anion, il existe forcément des interactions adsorbat-adsorbat. Le salicylate possède une plus forte affinité pour la ferrihydrate que pour la goëthite déposée chacune sur le même quartz. Mais la reproductibilité entre manipulations est meilleure pour la ferrihydrate sur le quartz que pour la goëthite sur le quartz. Par comparaison avec les graphes qui sont présentés au chapitre C (Figure C-10), la capacité de sorption en batch du quartz Roth-goëthite (GCS) est pratiquement équivalente pour le salicylate et le sulfate (1,25 ou 0,9 µmol/m² resp), deux fois plus faible que celle du fluorure (2,4 µmol/m²) qui forme en surface un complexe mononucléaire monodentate.

Hormis la prédiction d'une quantité adsorbée pour une concentration donnée à l'équilibre, la portée de ces équations macroscopiques est assez limitée. En revanche, l'ajustement conjoint de l'isotherme et du saut de sorption par un modèle de complexation de surface fournit la constante thermodynamique de la réaction d'adsorption, avec l'avantage d'une description transposable aux manipulations en colonne. C'est la méthode adoptée dans les articles qui suivent.

II. C) Saut de sorption

Le saut de sorption représente la quantité adsorbée en fonction du pH pour une concentration initiale donnée en adsorbat. Il donne la répartition de la molécule entre la phase aqueuse et la phase solide en fonction du pH.

L'allure des sauts de sorption s'explique en partie par des considérations électrostatiques. Dans le cas d'un acide organique faible sur une surface minérale, la courbe passe par un maximum au voisinage du pKa de la molécule : la charge de la surface minérale, positive en milieu acide décroît jusqu'au point de charge nulle tandis que la molécule organique neutre en dessous de son pKa prend une forme anionique au franchissement du pKa, qui représente approximativement le pH où l'attraction est maximale entre les deux entités. En première approximation, ces considérations justifient pourquoi la chute de la quantité de salicylate adsorbé est plus rapide sur GCS que sur la goëthite pure qui a un point de charge nulle plus élevé que GCS et donc une charge positive plus importante à pH équivalent (figure présentée dans la publication qui suit).

A la différence de l'adsorption chimique, les phénomènes purement électrostatiques sont non spécifiques et faiblement énergétiques (liaisons faibles) : ils peuvent donner naissance en surface à des paires d'ions ou complexes de sphère externe. De ce fait, la physisorption est relativement sensible à la force ionique. En cas de complexation de sphère interne, la contribution électrostatique a une importance relativement réduite sur le saut de sorption. Un ligand organique comme le salicylate ou le gentisate, capable de complexer le fer en solution, forme préférentiellement des liaisons fortes en occupant les orbitales d'un centre métallique (fer) à la surface.

II. D) Dissolution des oxydes de fer en présence d'anions complexant le fer en solution

En utilisant les mêmes flacons que pour la réalisation des isothermes, agités pendant 24 h puis laissés au repos pendant un mois, nous avons mesuré la concentration en fer finale du surnageant qui donne une valeur majorée mise en solution à partir du solide suite à une complexation de surface en présence d'une espèce organique GA ou SA (Figure D-4). Pour le quartz Roth-ferrihydrite, les conditions expérimentales sont identiques à celles de l'isotherme de la Figure D-3. Pour le sable de Fontainebleau-goëthite « NaClO₃ », le pH était de 4,0 et la concentration en solide de 8 g/L.

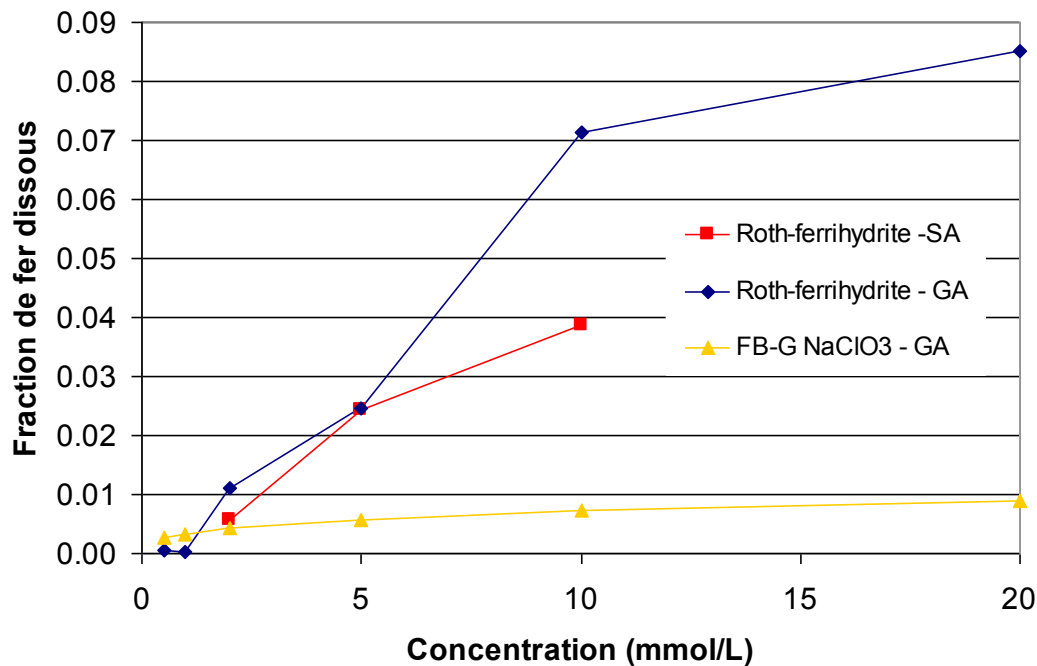


Figure D-4 : Effet de la concentration en acide organique sur la dissolution de phases d'oxyde de fer sur sable ($4,0 < \text{pH} < 4,5$)

En l'absence de suivi au cours du temps, ces mesures ne permettent pas d'appréhender la cinétique de dissolution et donnent seulement un ordre d'idée du point de vue macroscopique, chaque face d'un solide cristallin ayant sa propre constante de dissolution. La dissolution dépend non seulement de la granulométrie et de la cristallinité du minéral mais encore de sa porosité.

Il apparaît immédiatement que la ferrhydrite se solubilise beaucoup plus que la goëthite « NaClO_3 ». Les courbes relatives à l'acide salicylique et l'acide gentisique sur Roth-ferrhydrite indiquent un effet du même ordre de grandeur pour ces deux molécules. Par rapport à la quantité totale de fer présent en surface du sable sous forme d'oxyde, la fraction de ferrhydrite dissoute devient très importante (plus de 8 %) si la concentration en acide est élevée. La quantité d'acide salicylique sorbée augmente peu pour des concentrations en solution à l'équilibre au-delà de 1 mM et elle semblait même chuter au-delà de 5 mM : dans ce cas, l'isotherme ne représente plus l'adsorption seule mais une étape d'adsorption intervenant dans la réaction de dissolution. Ces raisons nous ont conduits à tronquer l'isotherme qui est présentée à la Figure D-3. La goëthite « NaClO_3 » est un oxyde beaucoup plus propice aux études d'adsorption de GA et SA. Pour une concentration de 1 mM en colonne, la fraction dissoute devrait être très faible, ce qu'on vérifiera par la mesure de la concentration en fer dans l'éluat. Quoique dépendante de la méthode de synthèse, la solubilité de quelques oxydes de fer courants dans l'acide ascorbique (10 mM, $\text{pH} = 3$) fait apparaître la goëthite en bas de l'échelle (Table D-c). Quantitativement, Larsen et Postma (2001) l'ont décrite selon l'expression :

$$\frac{J}{m_0} = k' \left(\frac{m}{m_0} \right)^\gamma \quad \text{D-i}$$

où J désigne la vitesse de dissolution globale (mol/s), m_0 la quantité initiale d'oxyde de fer (mol), m la quantité non dissoute (mol), k' le taux de dissolution initial (s^{-1}) et γ un exposant.

Oxyde	Ferrihydrite “2 raies”	Ferrihydrite “6 raies”	Lépidocrocite	Géothite
$k'' (s^{-1})$	$6,6-7,6.10^{-4}$	$7,4.10^{-5}$	$3,2-8,1.10^{-5}$	$5,4.10^{-6}$

Table D-c : Taux de dissolution initial k'' de quelques (oxy)hydroxydes de fer (d’après Larsen et Postma, 2001)

III. Manipulation d’adsorption en colonne

III. A) Dissolution des oxydes de fer

La traversée de la colonne par une molécule organique peut faire intervenir le processus de dissolution, précédemment évaluée en batch pour la géothite et la ferrihydrite sur le quartz.

La dissolution est un phénomène particulièrement gênant car elle peut affecter de manière significative les propriétés de surface (remodeler la surface, modifier la nature et le nombre des sites disponibles). Le salicylate est connu comme un bon complexant du fer (III) en solution et une dissolution assistée par la molécule organique consécutive à la sorption en colonne entraînerait une évolution de l’interface. Dans la publication qui suit au paragraphe IV, la dissolution en colonne a été évaluée par la mesure de la concentration en fer dans l’éluat par ICP-AES.

III. B) Quantification du salicylate et du gentisate en solution

Pour les manipulations en colonne, nous avons montré que la conductivité en ligne permettait de suivre la concentration en bromure au cours des traçages au lieu d’avoir recours systématiquement à l’électrophorèse capillaire. De la même façon, nous avons essayé de corréler directement la concentration de SA ou de GA à la valeur d’absorbance mesurée en ligne à une longueur d’onde fixe (280 nm) au lieu d’utiliser le spectrophotomètre UV-visible. Une courbe d’étalonnage (Figure D-5) a été tracée pour chaque molécule en faisant circuler des solutions de concentration croissante contenant éventuellement du fer directement à travers le détecteur UV en l’absence de colonne.

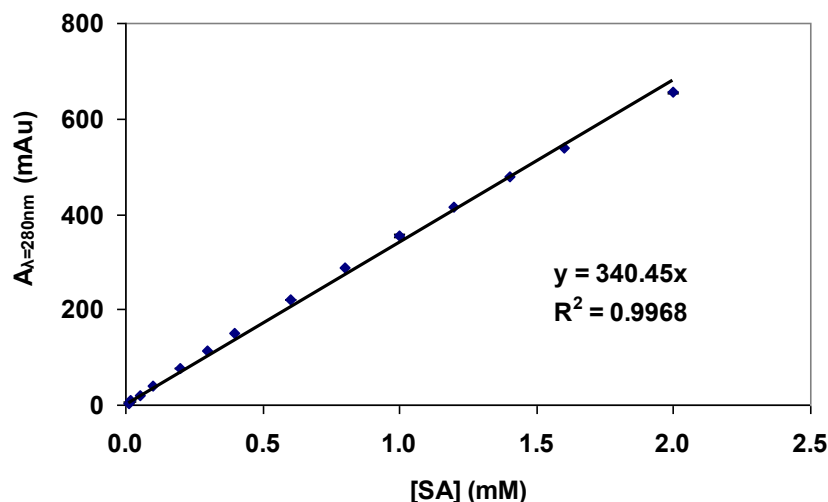


Figure D-5 : Etalonnage du détecteur UV en ligne à 280 nm de l'appareil Äktaprime avec des solutions de salicylate (mAu : millième d'unité arbitraire).

Les points obtenus sur la courbe d'étalonnage sont pratiquement alignés sur une droite d'équation :

$$[SA] = 0,00294 \times A_{280nm}$$

$$[GA] = 0,0108 \times A_{280nm}$$

où A_{280nm} est exprimée en mAu (10^{-3} unité arbitraire) et avec les concentrations exprimées en mM. L'absorbance en ligne à 280 nm est donc pertinente pour quantifier le SA et le GA en solution, qu'ils soient ou non complexés avec du fer.

III. C) Interaction de l'acide salicylique avec le quartz seul

Pour compléter le test d'adsorption réalisé en batch, un essai préliminaire a été mené en remplissant une colonne de sable de Fontainebleau nu avant de passer aux assemblages quartz-oxyde de fer. La Figure D-6 représente la courbe d'élution obtenue suite à une injection « créneau » de longueur $1 V_p$ d'acide salicylique. Un traceur dans les mêmes conditions devrait sortir entre $V/V_p = 1$ et $V/V_p = 2$. La courbe de l'acide salicylique montre un léger retard à la percée qui traduit une faible adsorption et une traînée lors de la restitution. Néanmoins, la désorption est complète car le bilan de matière est vérifié.

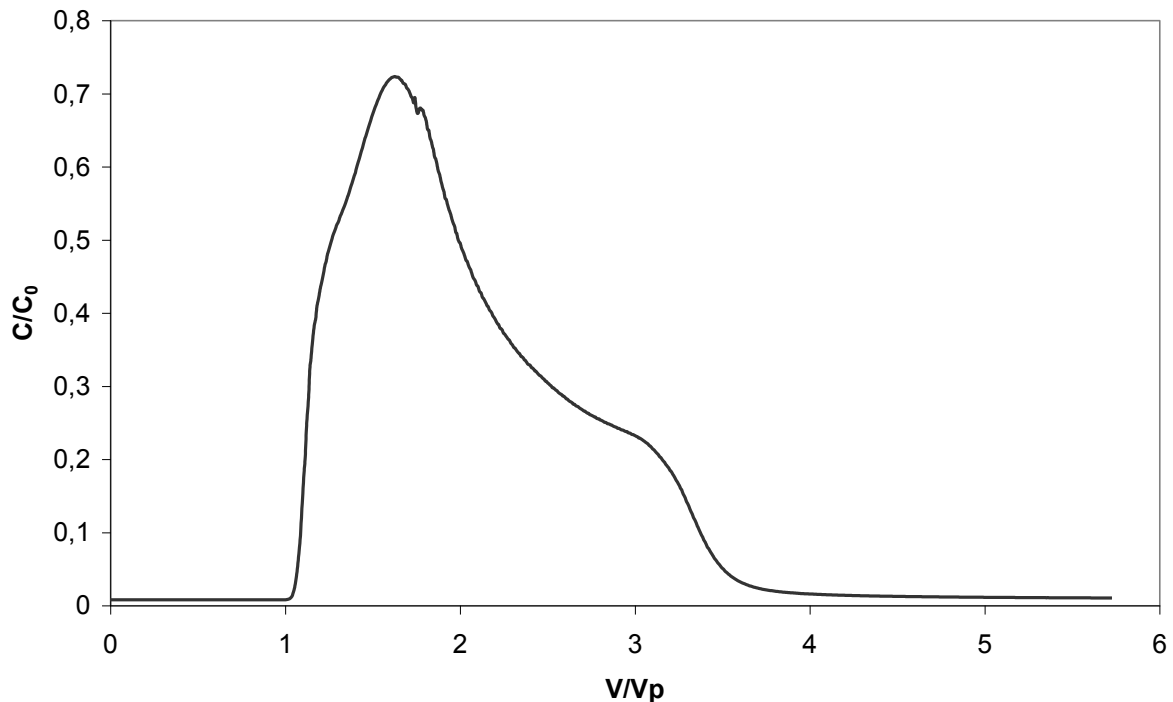


Figure D-6 : Courbe d'élution de l'acide salicylique à travers une colonne de quartz Roth nu en réponse à l'injection d'un volume poreux de solution d'acide salicylique ($C_0 = 1 \text{ mM}$) à 1 mL/min .

III. D) Détermination de la charge de surface et de la densité de sites réactifs de surface de GCS

Pour tenir compte d'une éventuelle différence de réactivité du GCS entre colonne et batch, nous avons essayé d'estimer la charge de surface par une méthode de titration acido-basique en colonne. Tracer la charge de surface de GCS en fonction du pH à l'équilibre revient à construire l'isotherme d'adsorption des ions de l'eau H^+ et OH^- sur le solide : la quantité adsorbée est responsable de l'évolution de la charge de surface et le pH est l'image de la concentration en solution à l'équilibre. Lorsque les effets de dispersion peuvent être négligés par rapport à la convection, le front réactif de la percée d'un soluté permet de calculer une isotherme d'équilibre (Bürgisser et al., 1993 ; Petrangeli Papini et Majone, 1997). Il est possible d'appliquer ce principe aux ions de l'eau. Après avoir laissé la colonne s'équilibrer avec une solution de pH fixé, soit acide, soit basique, un saut de pH est imposé en entrée de colonne par un changement de solution et on enregistre la réponse de la colonne jusqu'à atteindre un nouvel équilibre, puis on effectue le changement de pH inverse.

D'après Bürgisser et al. (1994), cette méthode de détermination des densités de charge en colonne donne une plus grande précision qu'en batch pour des solides de faible aire spécifique. Lors d'un cycle de titrage complet en batch, une hystérèse est souvent observée sur la courbe de charge correspondante. Cependant, les deux branches de la courbe de charge obtenue en colonne se superposent généralement mieux. La méthode a été appliquée avec succès à GCS (Figure D-8) mais n'a pas fonctionné dans le cas du quartz Roth-ferrihydrite. Pour ce matériau, l'équilibre à des pH modérés (10 et 3,5) était impossible à atteindre sur une échelle de temps raisonnable pour une expérience en colonne.

La densité de sites réactifs de surface en colonne a été déterminée par l'injection d'une solution de fluorure de sodium (1 mM) jusqu'à la percée complète. La concentration en

fluorures dans les fractions a été obtenue par chromatographie ionique, la variation de conductivité étant trop faible pour donner une indication valide. Une expérience analogue avec du sulfate de sodium, qui n'est pas présentée par la suite, a donné sensiblement les mêmes résultats.

III. E) Remarque à propos du pH

Il est important de préciser que le pH en colonne n'est pas maîtrisable comme en batch. Même si la colonne est équilibrée au préalable avec une solution de conditionnement ajustée au même pH que la solution d'acide organique, la réaction d'adsorption qui se produit ensuite entraîne une évolution du pH au sein de la colonne. Comme l'adsorption s'effectue suivant un front qui progresse jusqu'à la percée, le pH n'est pas identique en tout point à l'intérieur de la colonne et le pH sortant est l'image du pH local dans la dernière « tranche » de la colonne. La correspondance systématique entre évolutions du pH et de l'absorbance indique que l'adsorption est liée au pH local. La quantité sorbée est dépendante du pH comme le prouve le saut de sorption, le pH local pourrait même orienter la réaction de sorption vers un type de complexe plutôt qu'un autre. Par conséquent, il est nécessaire d'interpréter conjointement la courbe de pH et la courbe de percée de la molécule.

IV. Sorption and transport of salicylate in a porous heterogeneous medium of silica quartz and goethite

B. Rusch¹, K. Hanna^{1*}, B. Humbert^{1,2}

¹ Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, LCPME, UMR 7564 CNRS-Université Henri Poincaré, 405 rue de Vandoeuvre, 54600 Villers-les-Nancy, France

² Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR 6502 CNRS-Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes, France

* Corresponding author:

K. Hanna
LCPME, CNRS UMR 7564
405 rue de Vandoeuvre,
54600 Villers-les-Nancy, France.
Tel : (33) 03 83 68 52 42
Fax : (33) 03 83 27 54 44
khalil.hanna@lcpme.cnrs-nancy.fr

Revised and resubmitted to *Environmental Science and Technology*
21st January, 2010

Résumé

Parmi les études du transport de solutés en milieu poreux, peu de travaux ont combiné la spéciation des espèces au niveau microscopique avec des investigations macroscopiques pour décrire l'impact de silice préalablement sorbée sur le transport de ligands organiques dans les milieux poreux hétérogènes. Dans cet article, la sorption de salicylate (SA) sur du sable recouvert de goëthite (GCS) a été étudiée en conditions statiques et dynamiques en combinant des expériences en batch et en colonne avec l'appui de la spectroscopie infrarouge. Sur la base des spectres infrarouges, l'adsorption du salicylate a été décrite par un seul type de site pour le fer et un complexe de surface mononucléaire bidenté. La constante de complexation intrinsèque déduite de la modélisation des batchs a permis d'estimer correctement la quantité sorbée en conditions de flux à différentes vitesses de pore (0,038-0,768 cm/min). L'allure de la courbe de percée du salicylate est caractérisée par deux fronts, aussi bien pour la concentration en salicylate que pour le pH. Ce comportement pourrait s'expliquer par la mobilisation de silice initialement adsorbée à la surface de la goëthite sous l'effet de la sorption du salicylate. La percée du salicylate peut être interprétée comme la rétention de cet anion sur les sites de surface disponibles jusqu'à ce qu'ils soient tous occupés et ensuite, sur des sites additionnels, libérés par la désorption des silicates. Ce travail a montré l'importance des silicates sorbés sur les oxydes de fer dans la prédiction du transport réactif des espèces organiques sur des surfaces naturelles.

Mots-clés : sorption; quartz; goëthite; complexation de surface; spectroscopie infrarouge; modélisation.

Abstract

Among transport studies of solutes in porous media, few works have combined microscopic speciation with macroscopic-scale investigations to describe the impact of antecedent sorbed silica on the transport of organic ligands in porous heterogeneous media. In this study, the sorption of salicylate (SA) to goethite-coated sand (GCS) was investigated under static and dynamic conditions by combining batch experiments and column tests with infrared spectroscopy. On the basis of infrared spectra, the salicylate adsorption was described by one type of iron site and a mononuclear bidentate surface complex. The intrinsic complexation constant deduced from batch modeling was successfully applied to estimate the sorbed amount under flow through conditions at various water velocities (0.038-0.768 cm/min). The shape of the breakthrough curve of SA was characterized by two fronts in both SA concentration and pH. This behavior could be likely explained by the mobilization of initially adsorbed silica from goethite surface upon SA sorption. The SA breakthrough can be interpreted as retention of SA on available surface sites up to their saturation and then on additional reactive sites, becoming free due to silicate desorption. This present work demonstrated the importance of sorbed silicate on Fe-oxides in the prediction of reactive transport of organic species on natural surfaces.

Keywords: sorption; quartz; goethite; surface complexation; IR spectroscopy; modeling.

1. Introduction

Desilication is one of the major processes affecting the mineral components of well-drained soils (Buol et al., 2003). Silicon loss is to be expected in the surface of almost all soils as rain water infiltrates and moves through the surface layer (Buol et al., 2003; Sposito, 1984). As infiltrated water moves downward in the soil, silicates are dissolved. The amount of Si removed depends upon the residence time of water around the silicate mineral, the type of silicate mineral, and the amount of surface area exposed (Sparks and Grundl, 1998). The loss of Si has resulted from decomposition of weatherable silicate minerals and/or dissolution of small-sized quartz particles or aluminosilicate framework (Chorover et al., 2008). The dissolution rate of quartz depended on local geochemical conditions, grain size and specific surface area of particles (Sposito, 1984). Dissolved silica released from quartz dissolution was expected to be sorbed on the surface of soil mineral constituents (Buol et al., 2003; Sposito, 1984). In soils and sediments where iron oxides and quartz are often associated with one another, the presence of sorbed silicate on the iron hydroxides is highly expected (Stumm, 1992). Iron oxide coated quartz sand for instance is a dominant component of coastal soils and aquifers (Barber et al., 1992; Ryan and Gschwend, 1994). In previous work, we attempted to mimic naturally occurring iron/silica assemblages by synthesizing iron oxide in quartz suspension and ageing for 7 days at ambient temperature (Rusch et al., 2010). This study showed that fine grained quartz may release non negligible concentrations of dissolved $\text{Si}(\text{OH})_4$ that may be taken up by the iron phase coatings (Rusch et al., 2010). The vibrational characteristics demonstrated also a strong bonding between the coating iron (oxyhydr)oxides and the surface silica. In addition, inner-sphere complexes of silicic acid can be formed on the goethite surface sites (Rusch et al., 2010) and may affect the uptake capacity of the resulted coating mineral.

While there are some works on silica control of radioelements or metals partitioning in hydroxide minerals (Chorover et al., 2008), the surface complexation of organic ligand to the goethite-water interface containing sorbed silica has not yet been investigated to our best knowledge. In this present work, sorption of salicylate anion (SA) to the synthesized subsurface material was investigated under both batch and column flow-through conditions. Relative to the most published transport studies in lab-synthesized porous materials (Filius et al., 1999; Cheng et al., 2004; Davis and Kent, 1990; Davis et al., 1998; Dzombak and Morel, 1990), the chemical surface properties of the mineral investigated here are different and may reflect likely the naturally occurring iron oxide/silica complexes in environment. Salicylate

characterized by three organic functional groups: a carboxylic group, a phenolic hydroxyl group and an aromatic ring, was chosen as a molecular probe because it is representative of soluble organic compounds travelling in soil and groundwater (Buol et al., 2003; Sposito, 1984).

In this work, the SA sorption at Goethite-Coated Sand (GCS)/water interface was studied under various conditions in batch (time, ionic strength, solid loading, pH and SA concentration) and in column (water pore velocity). One surface complexation reaction was proposed in accordance with the spectroscopic observations to describe the sorption of SA in batch versus pH and equilibrium concentration. The corresponding surface complexation constants were fitted using MINTEQA2 database incorporated in PHREEQC-2 (Parkhurst and Appelo, 1999). Combined microscopic- and macroscopic-scale measurements were also performed in order to explain the different stages of the breakthrough behavior. For this aim, the breakthrough curves of SA, Si and Fe were determined and compared with the batch data and spectroscopic observations. A surface complexation model parameterized with the batch derived constants, in combination with a one-dimensional convective transport model, was used as a tool to confirm the agreement between batch and breakthrough measurements. This study focuses in particular on the interaction chemistry of SA with GCS under convective-dispersive flow conditions and the impact of antecedent sorbed silica on the SA migration.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

Pure quartz sand was purchased from Roth and 2-hydroxybenzoic acid (salicylic acid) was obtained from Sigma with purity greater than 99 %. 2-hydroxybenzoic acid has two ionizable hydrogen ions (H_2L), which are the protons of the hydroxyl and carboxyl groups. pK_1 (2.88) and pK_2 (13.56) are the corresponding protonation constants of the carboxylate and phenolate groups, respectively. The chemical properties of salicylic acid were described in detail elsewhere (Hanna, 2007a). Within the working pH range ($pH > 3$), the salicylate anion (SA) is the predominant species.

2.2. Preparation and characterization of solid samples

Goethite coated sand (GCS) was prepared by homogeneous-suspension method as explained in our previous work (Rusch et al., 2010). The obtained particles were characterized by grain size, N₂ adsorption measurements, chemical analysis and X-ray diffractometry (XRD). The mineralogical nature of iron coating phase was confirmed by Raman spectroscopy and by XRD analysis (Figure D-7). Detailed results are reported elsewhere (Rusch et al., 2010).

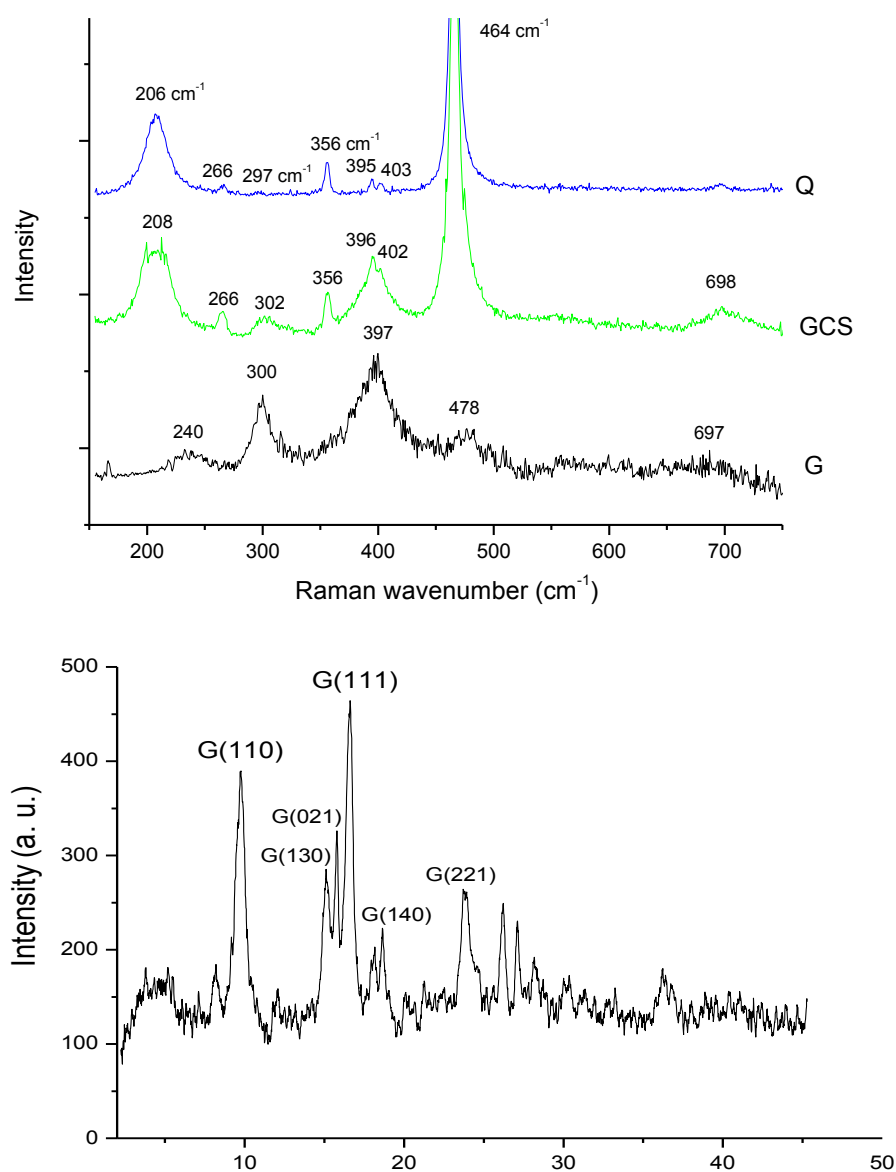


Figure D-7 : XRD and Raman spectrum of goethite coated sand in the range 150-750 cm⁻¹.

2.3. Spectroscopic measurement of surface complexes

Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy

A Fourier transform infrared spectrometer Nicolet 8700, equipped with a KBr beam-splitter and a DTGS detector, was used for sample characterization by vibrational spectroscopy. The spectral resolution and the total acquisition time were respectively 4 cm^{-1} and 5 min.

Infrared spectra in diffuse reflectance mode were collected using a Nicolet smart collector. Solid samples were directly deposited in the accessory without dilution in any matrix. Reflectances R_s of the sample and R_r of pure KBr, used as a non-absorbing reference powder, were measured under the same conditions. The reflectance is defined as $R = R_s/R_r$. The spectra are shown in pseudo absorbance ($-\log R$) mode.

Spectra of solute aqueous solutions were recorded with a 9-reflection diamond Attenuated Total Reflectance (ATR) unit coupled with KRS-5 optics (sensIR Technologies) installed in Vector 22 spectrometer (Bruker, Karlsruhe, Germany) equipped with a KBr beam splitter and a deuterated triglycine sulfate thermal detector.

Raman spectroscopy

Raman spectra were recorded with a Jobin Yvon T64000 device equipped with a confocal microscope. The detector was a charged-coupled device (CCD) cooled by liquid nitrogen. The Raman spectra were excited by a laser beam at 514,53 nm emitted by an Argon Laser (Stabilite 2017, Spectra Physics), focused on samples with a diameter of about $1.5\ \mu\text{m}$ (Grausem et al., 1999) and a power of about 2.0 mW onto the sample. The Raman backscattering was collected through the microscope objective ($\times 50$, numerical aperture of 0.55) coupled with an edge filter stopping the Rayleigh scattering and laser reflections and dispersed by a 1800 groves/mm grating to obtain 2.7 cm^{-1} spectral resolution. The wavenumber accuracy in vacuum was smaller than 0.8 cm^{-1} .

2.4. Batch experiments

Batch sorption experiments of SA on the surface of synthesized solid were performed under various experimental conditions (time, salicylate concentration, pH, ionic strength and Solid-to-Solution Ratio). The batch sorption experiments are described in detail elsewhere (Hanna, 2007a and b; Hanna and Carteret, 2007).

1. a) Equilibration times

Kinetic experiments were conducted to determine the period required for adsorption to reach equilibrium. 2 g of solid was mixed and pre-equilibrated with 250 mL of 0.06mM salicylate solution and 10 mmol/L of NaCl was used as background electrolyte. During the whole course of the experiment, the pH of the suspension was kept constant at 4.0 ± 0.2 by addition of 0.01M HCl or 0.01M NaOH solutions. 3 mL aliquots of the sample was taken from the suspension at regular time intervals and filtered through 0.22 μm polyvinylidene fluoride syringe filters (Millipore), which were shown not to sorb salicylate anion. These aliquots were analysed by UV–Vis spectrophotometer (Cary 5G UV-VIS-NIR spectrophotometer) at its maximum absorption wavelength 297 nm.

1. b) Equilibrium sorption experiments

Equilibrium isotherms were obtained by mixing the solid samples with variable solute concentrations and the vials were agitated for 24 h in the dark to avoid photo-degradation of salicylate anion at constant temperature. The filtrated samples were analyzed by UV-Visible spectroscopy and sorbed concentrations were calculated by difference according to:

$$S = \frac{(C_i - C_e)V}{M_s A_s}$$

D-ii

where S (mmol/m^2) is the sorbed amount, C_e (mmol/L) is the equilibrium concentration at the end of the experiment, C_i (mmol/L) is the initial aqueous phase concentration, V (L) is the volume of solution, M_s (g) is the mass of the adsorbent and A_s (m^2/g) is the specific surface area of the adsorbent. The equilibrium sorption experiments were conducted at $\text{pH } 4.0\pm 0.1$ with different Solid-to-Solution Ratios (SSR). The sorption experiments were performed in triplicates. The standard deviation of the three replicates was less than 4 % of the measured absorbance.

Sorption versus pH

Experiments with a controlled pH were carried out with a single initial acid concentration (0.06 mmol/L). Adsorption experiments versus pH were performed in a 250 mL jacketed reaction vessel under a nitrogen atmosphere at room temperature ($20\pm 1^\circ\text{C}$). The suspension was titrated to about pH 3 with 0.1 M HCl. The suspension was stirred using a magnetic

stirrer and was pre-equilibrated for 2 h under a nitrogen atmosphere at pH 3 before the start of any experiment. The pH was controlled by adding HCl or NaOH. The pH was then increased in increments of 0.5-1 to about 11 by addition of 0.1 M NaOH. In order to study the ionic strength effect, the sorption experiments were investigated in pure water, 0.01, 0.1 and 1 M of NaCl aqueous solutions. The pH was checked along the experiments. The eventual dissolution of iron from coated sand was evaluated along the sorption experiments in the presence of sorbate compound over pH range (3-11). ICP/AES (detection limit 1.5 $\mu\text{g/L}$) was used to monitor the concentration of iron in solution. No significant amount of iron was detected in solution. Therefore the iron coating content is assumed to be constant along the batch experiments.

2.5. Column experiments

Adsorption studies were conducted in column to evaluate the effect of hydrodynamic conditions on the sorption behavior of SA onto GCS. The dry solid was packed into the glass chromatographic column with an internal diameter of 2.6 cm (XK 26/40, GE Healthcare). The porous bed had a length of 8 cm and a dry mass of 62 g. After packing to a uniform bulk density ($1.46\pm 0.03 \text{ g/cm}^3$), the column was wetted upward with a background electrolyte solution (NaCl, 10^{-2} mol/L) at a constant flow rate.

Once the column was saturated with this solution, a non-reactive tracer experiment was performed in order to identify the flow characteristics through the column. The column was fed upwards at the same constant flow rate with the tracer solution composed of potassium bromide at 10^{-2} mol/L in a pulse mode: injection of 5 mL of tracer solution followed by background solution. Bromide concentrations were measured by ion capillary electrophoresis.

For SA breakthrough experiments, salicylate solution (1 mmol/L) at pH 6.0 ± 0.1 was injected in the column in a continuous mode at the same constant flow rate. Four column experiments were conducted with the same way, but at various flow rates (0.1, 0.3, 1, and 2 mL/min). In addition to online measurements, SA concentration was measured in the collected fractions by UV-visible spectroscopy, dissolved iron and silicates by ICP-AES. UV calibration curves determined for SA aqueous solutions in the presence of 1 mM or 2.5 mM of soluble Fe showed no interference of SA-Fe complexes formation on the quantitative determination of SA at 297 nm wavelength. The breakthrough curves were expressed as the relative aqueous concentration of C/C_0 against the number of pore volumes V/V_p .

Aqueous transport can be characterized from the analysis of tracer experiments. The pulse injection of bromide induces a bell shaped elution curve characterized by a slight asymmetrical shape with little tailing. Solute is therefore transported through convection and dispersion by the whole water and then can easily reach all particles in contact with interstitial water. The classical convection dispersion equation (CDE) generally describes accurately the 1D transport of a non-reactive solute under steady-state water flow in a saturated column:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c}{\delta x^2} - \underbrace{q}_{v} \frac{\delta c}{\delta x}$$

D-iii

where c denotes the water solute concentration (M/L^3), t is time (T), x the spatial coordinate (L), D the dispersion coefficient (L^2/T), q the flow velocity (L/T), θ the volumetric water content (L^3/L^3), and v the darcian velocity (L/T). The concentration of non-reactive solute in the outflow was analyzed using CDE developed on MATHCAD software to obtain the values of the hydrodynamic parameters θ and D . The dispersivity λ (L) was calculated neglecting molecular diffusion, according to:

$$\lambda = \frac{D \cdot \theta}{q}$$

D-iv

The pore volume (PV) of packed column was estimated by the difference of weight between the saturated and dry bed. Our experiments at 1 mL/min flow rate were characterized by the following parameters: PV = 20 mL, $q = 0.188$ cm/min, $\zeta = 0.49 \pm 0.005$ cm³/cm³, $D \approx 0.004$ cm²/min, $\lambda \approx 100$ μ m, ten times higher than the grain size particle (10 μ m). The Peclet number ($Pe = vL/D$) in the column was found to be around 800, indicating the predominance of a convective regime.

The determination of the surface charge density in column for material has been performed according to B \ddot{u} rgisser et al. (1994). From measured pH-breakthrough curves through the column, the charge density was obtained by a simple integration. This method is especially suitable for sorbent with a low surface area. The acidity with respect to pure water is defined as the difference between the total proton and hydroxide concentration:



D-v

For an adsorbing species like proton, the column response can be directly expressed in terms of the adsorption isotherm (Burgisser et al., 1994). The concentration-dependent retention time $t(c)$ is related to the derivative of the adsorption isotherm. The experimental record of the retention time $t(c)$ can be integrated to obtain the adsorption isotherm (Burgisser et al., 1994) by:

$$S(c) = S(c_0) + \frac{V_p}{m \times A_s} \int_{c_0}^c \left(\frac{t(c')}{t_0} - 1 \right) dc'$$

D-vi

where S is the amount of sorbed acidity per unit surface of GCS (mol/m^2), V_p the pore volume in column, m the mass of GCS in the column (g) and A_s its specific surface area (m^2/g), c_0 the acidity concentration for which the solution does not affect the surface (no sorbed acidity: inflection point of the curve), t_0 the average retention time of a conservative tracer in the column. Finally, S has been multiplied by Faraday constant (96 485 C/mol) to be expressed in terms of surface charge q (C/m^2). q is plotted versus pH on Figure D-8.

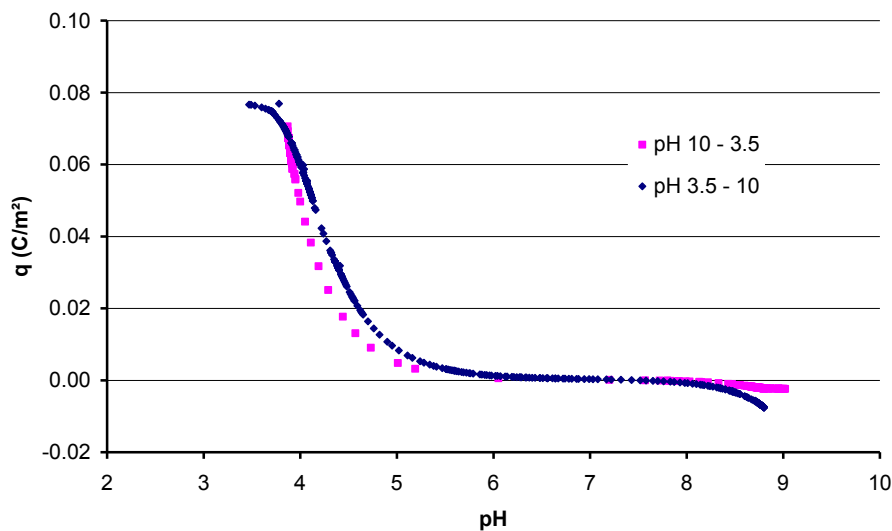


Figure D-8 : Surface charge density of goethite coated sand in 10 mmol/L NaCl, calculated from the diffuse front of two column breakthrough experiments, from pH = 10 to pH = 3.5 and reverse.

The column was first pre-equilibrated with a solution of NaCl (10 mmol/L) adjusted to pH 10 with NaOH. Then pH in the outflow was recorded online during the injection of NaCl solution (10 mmol/L) with pH adjusted to 3.5 until pH breakthrough (i.e. $\text{pH}_{\text{outflow}} - \text{pH}_{\text{inflow}} < 0.05$). A reverse experiment from pH 3.5 to 10 was also conducted. The plot of GCS surface

$$= + \times \int \left(- \right)$$

charge versus pH was derived from these data (Figure D-8). The charge curve provides an average pH_{pzc} -like value of around 7.4, higher than that found under batch conditions (6.5) and lower than that of pure goethite (7.9). Since the shifting down of PZC value was probably due to silica coating (Rusch et al., 2010), this effect was more pronounced under batch conditions. The effect of sorbed silica on the charge surface of sorbent must be more favored in turbulent mixing (batch) system relative to flow through conditions (column).

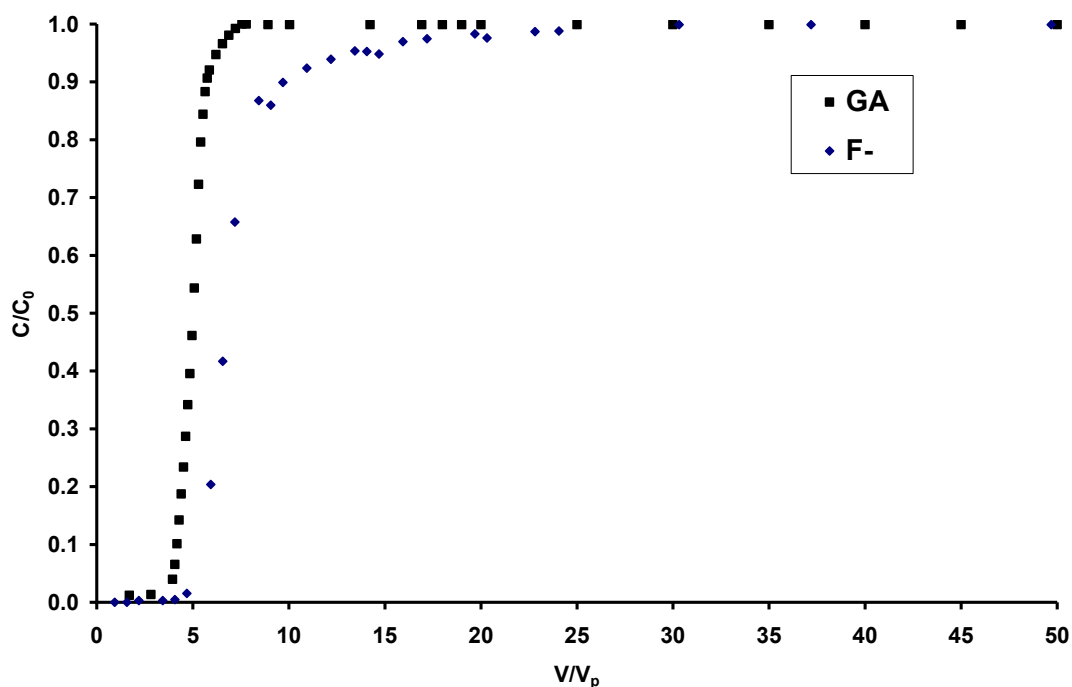


Figure D-9 : Breakthrough curves of the F^- and GA in the GCS packed column, $[\text{F}^-] = 1 \text{ mmol/L}$; $[\text{GA}] = 1 \text{ mmol/L}$; Flow rate = 1 mL/min.

In order to quantify the number of surface sites available in column, a GCS-packed column was injected with F^- (1mM) at $\text{pH } 6.0 \pm 0.1$ (Figure D-9) under similar conditions as for SA breakthrough experiments (Sigg and Stumm, 1981). The adsorption of fluoride can be described as ligand exchange mechanism against OH of surface groups and used to measure the site density per surface unit or the concentration of the “replaceable” surface groups of goethite (Sigg and Stumm, 1981).

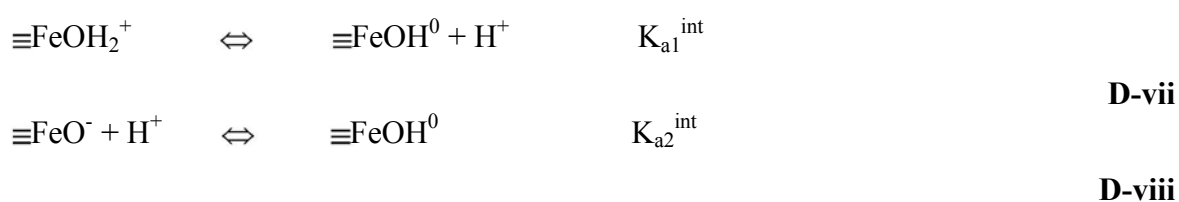
2.6. Geochemical transport modeling

Surface complexation models (SCM) utilize mass action, mass balance equations, and chemical equilibrium speciation, analogous to aqueous phase complexation equilibria, to describe the formation of surface complexes (Davis and Kent, 1990; Davis et al., 1998;

Dzombak and Morel, 1990). Interaction of iron (oxyhydr)oxides with organic ligands occurs via surface complexation reactions between surface hydroxyls of iron sites and the oxygen of the functional group (Davis and Kent, 1990; Davis et al., 1998; Dzombak and Morel, 1990). For a mechanistic description of SA sorption to GCS, surface complexation model of Dzombak & Morel (diffuse double layer model) was used (Dzombak and Morel, 1990). The choice was mainly driven by the fact that this model requires a small number of input parameters. It has been used successfully to fit a wide range of data for inorganic ions and organic anions (Davis and Kent, 1990; Davis et al., 1998; Dzombak and Morel, 1990). All surface and crystallographic properties of goethite in the GCS system are not yet fully understood which prevented us from applying a more detailed model.

The Dzombak & Morel DDL with no explicit diffuse layer calculation was implemented in PHREEQC-2 in combination with the MINTEQA2 database (Parkhurst and Appelo, 1999). Salicylate is tabulated in the MINTEQA2 database that contains the thermodynamic constants of acid-base equilibrium and all aqueous complexation reactions of salicylic acid. Ion activity coefficients for all dissolved ions were calculated according to the Davies equation.

The goethite surface was described by one type of binding site: $\equiv\text{FeOH}$ is responsible for all surface complexation reactions, it can accept and release hydrogen ions and take part in complexation reactions with anions. The surface hydrolysis reactions are described as follows:



The corresponding equilibrium constants were estimated from potentiometric titration of GCS in aqueous suspension and were found to be 6.4 and -6.6, respectively (Sparks and Grundl, 1998). Because, the preliminary adsorption tests had shown that quartz did not bind SA to any significant extend, and because the silanol groups are not proton active in the pH interval investigated, $\equiv\text{SiOH}$ sites were not considered in our model. The surface complexation model additionally requires a value for surface site density, as well as the specific surface area of the adsorbent material. The crystal planes of goethite in GCS sample can not be characterized and

therefore charge distribution of the different surface functional groups was not taken into account.

To calculate the transport of species in an experimental GCS-packed column, PHREEQC-2 computer program was used (Parkhurst and Appelo, 1999). This program enables calculation of chemical equilibria, including different types of interaction of dissolved species with solid phases, in combination with one dimensional conservative convective dispersive mass transport. For description of a batch system, PHREEQC defines a single cell in which the program calculated the evolution of the solution taking into account chemical reactions defined in the database MINTEQA2 and initial conditions (quantities of reactants and related properties). In a similar way, a column system is described by one-dimensional transport, with p successive cells, each of equal width ($\Delta z=L/p$, L is the total column length). Solution is transported between p_n and p_{n+1} in time steps Δt and at the defined flow rate and dispersion through the specific transport procedure implemented into PHREEQC. After each time step, this procedure is coupled with the geochemical code (based on local chemical equilibrium in the specific case of that study) for each cell p . (Parkhurst and Appelo, 1999). In our experiments the column length was divided in 20 layers ($p=20$).

3. Results and discussion

3.1. Batch experiments

3.1.1. The effect of time, pH value and SA concentration on salicylate sorption

The kinetic data obtained under batch conditions revealed that solute uptake proceeded via “two-step” binding kinetics (Figure D-10 a). Different kinetic models, namely a pseudo-first-order, a pseudo-second-order and an intraparticle diffusion model were applied to the data as explained in previous works (Hanna, 2007a and b). The first sorption stage (0-15 min) was well fitted by using the pseudo first order kinetic model and the corresponding constant rate was equal to 0.32 min^{-1} . The pseudo-second-order rate expression provided however the best fit for the entire adsorption stage (0-360 min) and the sorption rate constant reported to the maximum sorbed amount ($1.25 \mu\text{mol/m}^2$) was around 0.08 min^{-1} . The first step (0-15min) may probably correspond to the SA sorption on the most available surface sites ($\sim 0.7 \mu\text{mol/m}^2$), while the second one should be corresponded to the SA sorption on additional sites ($\sim 0.6 \mu\text{mol/m}^2$) (Figure D-10 a). In fact, the first step (0.32 min^{-1}) was faster than the overall kinetic rate reported to the equilibrium sorbed amount.

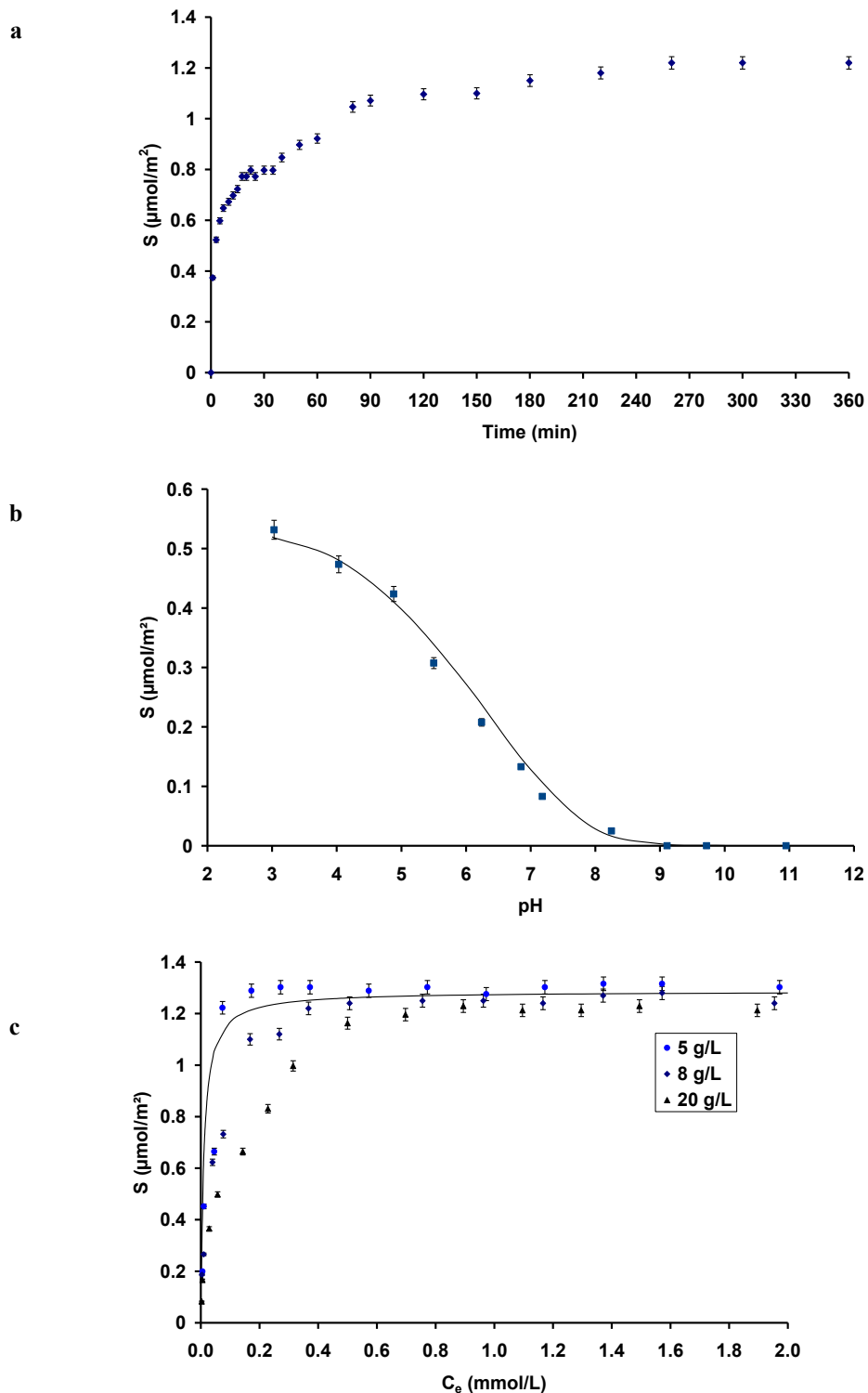


Figure D-10 : a) Batch adsorption of SA onto GCS versus time at pH 4.0±0.1. [SA] = 1 mmol/L; [GCS] = 8 g/L; T = 20±1 °C; 10 mmol/L NaCl as supporting electrolyte. b) Sorption data of salicylate versus pH. [SA] = 0.06 mmol/L; [GCS] = 8 g/L; T = 20±1 °C; 10 mmol/L NaCl as supporting electrolyte. Solid line represents surface complexation model. c) Sorption isotherms of salicylate to GCS at different solid loading: 5, 8 and 20 g/L; pH 4±0.1, T = 20±1 °C and 10 mmol/L NaCl as supporting electrolyte. Solid line represents SCM model of the data at 8 g/L. For all data, error bars represent standard deviations based on triplicate analyses.

The effect of variation of the initial solution pH (3-10) on the adsorption of salicylate anion is illustrated in Figure D-10 b. The sorption is high at pH 3 and then decreases with pH increase. The observed sorption behavior can be attributed to a combination of pH-dependent speciation of salicylate and surface charge characteristics of the mineral oxide. The effect of ionic strength on solute sorption was also investigated at fixed pH (4.0 ± 0.1). Sorption was very slightly decreased (only 5 %) by the introduction of NaCl ions (from 10^{-2} to 1 M), implying that the ionic strength did not significantly affect the sorption behavior. Because Cl^- can associate with the iron oxide surface as outer-sphere complexes and SA sorption was independent on ionic strength including NaCl, the sorption mechanism of SA on oxide surface could be stronger than non-specific electrostatic interactions or outer-sphere complexes.

The sorption isotherms at pH 4.0 ± 0.1 were non-linear over the range of sorbate concentration tested (Figure D-10 c). Sorption isotherms were carried out at different sorbent doses for GCS to evaluate the effect of Solid-to-Solution Ratio (SSR) on SA sorption. The maximum sorption capacity can be estimated directly from the graphs and are equal to about 1.28, 1.25, and 1.22 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ at respectively 5, 8 and 20 g/L of GCS (Figure D-10 c). The slope of adsorption isotherms at low equilibrium concentration decreased slightly with increasing solid loading. In general, these variations are not significant over the SSR range tested, suggesting that the solid loading has no big effect on salicylate sorption.

3.1.2. Spectroscopic investigations and modeling approach

In order to identify the type of salicylate surface complex(es), infrared spectra were recorded for salicylate in both aqueous and sorbent phases (Figure D-11). The spectrum A in the range $1700\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ exhibits the characteristic bands of free salicylate monoanion in solution. In the spectra of salicylate adsorbed onto solid (B), the modes of aromatic ring skeletal (ν_{19a} and ν_{19b} , in the Wilson's notations) are characterized by 1468 and 1454 cm^{-1} while the corresponding bands are at 1488 and 1458 cm^{-1} in the spectrum A. These changes can be assigned to a change of electron distribution and symmetry of the ring, as salicylate anion is complexed on the surface through inner-sphere coordination (Kung and McBride, 1991) or as observed for the bi-anion form by Raman spectroscopy (Humbert et al., 1998). Consequently, (i) the nature of the arrangement of the organic molecules at the surface affecting the electron charge density and distribution of the aromatic ring or (ii) the deprotonation of the phenol function during the surface complexation or (iii) both processes (i) and (ii) could be responsible of these IR spectral modifications.

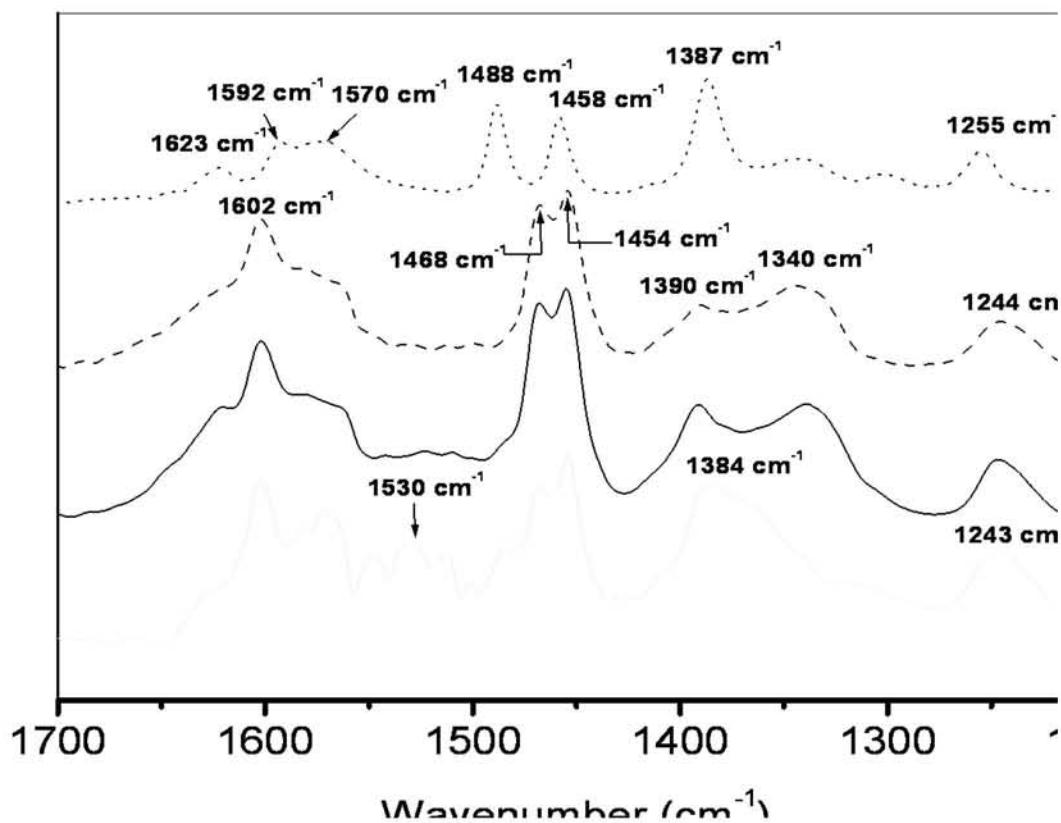


Figure D-11 : Infrared spectra of salicylate in solution (salicylic acid 1 mmol/L, pH = 4.0 ± 0.1) (A) and after sorption onto GCS in batch (B) and in column (C) compared with salicylate adsorbed onto pure goethite (D). The difference spectra (B), (C) and (D) were obtained by subtracting the spectra of pure GCS (pure goethite, respectively) from that of GCS with adsorbed salicylate (goethite with adsorbed salicylate, respectively).

In the case a simple carboxylate-containing molecule form a monodentate surface complex with respect to this group, the stretching mode $\nu(\text{C}=\text{O})$ is expected to be higher than $\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$ in the free carboxylate and $\nu(\text{C}-\text{O})$ is expected to be lower than $\nu(\text{COO}^-)_s$ (Nakamoto, 1986). This rule could be broken, due to the intra-molecular interaction between phenolic (or phenolate) group and the carboxylate one in salicylate, as already observed by Yost et al. (1990) and confirmed by Humbert et al. (1998).

In the present study, an infrared spectrum of sorbed salicylate was recorded on the surface of pure goethite (spectrum D in Figure D-11) and revealed the characteristic absorption bands of 1:1 Fe-salicylate complex as well as reported in Yost et al. (1990). Only difference is the relative intensities of bands at 1558 ($\nu(\text{COO}^-)_{\text{as}}$) and 1602 cm^{-1} ($\nu\text{C}=\text{O}$).

The massif between 1650 and 1530 cm^{-1} of the sorbed SA on GCS (spectrum B in Figure D-11), with a relatively narrow intense absorption at 1602 cm^{-1} accompanied with shoulders

at 1625 cm^{-1} assigned essentially to the ν_{8a} mode, at 1590 cm^{-1} assigned to the ν_{8b} mode (Humbert et al, 1998), is clearly different from the one observed for the sorption of SA on pure goethite sample (spectrum D in Figure D-11). This intense band (1602 cm^{-1}) proves the presence of a C=O electronic structure. Thus, the formation of a monodentate complex with respect to carboxylate group could be likely expected.

The 1255 cm^{-1} band (spectrum A) has been assigned to a vibrational mode implying the stretching of the bond C_φ-OH (Humbert et al, 1998). This absorption downshifted of 11 cm^{-1} as a result of salicylate sorption (1244 cm^{-1} in spectrum B). Raman spectroscopy has shown that the deprotonation of the phenol group of the salicylate mono-anion in aqueous solution upshifted this mode to 1265 cm^{-1} (Humbert et al, 1998). Thus, the enlarged peak at 1244 cm^{-1} displayed in the spectrum of the complexed salicylate (spectrum B in Figure D-11) accompanied with the behavior of ν_{19} modes was assigned to a mode implying the phenolic Ph-O- stretching interacting strongly with the iron surface.

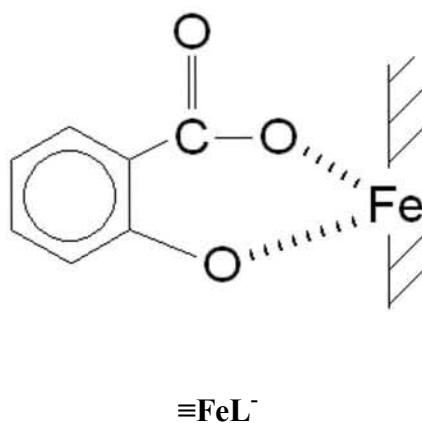


Figure D-12 : Proposed formula of salicylate surface complex: mononuclear bidentate complex.

According to all these observations, a mononuclear monodentate complex with respect to the carboxylate group or a bidentate complex (chelate) with respect to the entire salicylate anion is postulated (Figure D-12). Formation of a 1:1 mononuclear bidentate complex between salicylate (HL^-) and one type of specific FeOH sites was expressed as:



D-ix

The intrinsic surface complexation constant (K_{int}) was fitted to describe both the sorption edge and the sorption isotherm (the best value of $\log(K_{\text{int}})$ was 3.6, Table D-d). The solute adsorption calculated with the surface complexation model (solid line in Figure D-10 b) was consistent with results observed over the pH range 3-10. The agreement between the surface complexation model (solid line in Figure D-10 c) and the experimental data of sorption variation versus equilibrium concentration is also relatively good.

Table D-d : Surface and adsorption parameters of GCS system and complexation reactions used for the modeling of batch and column experiments.

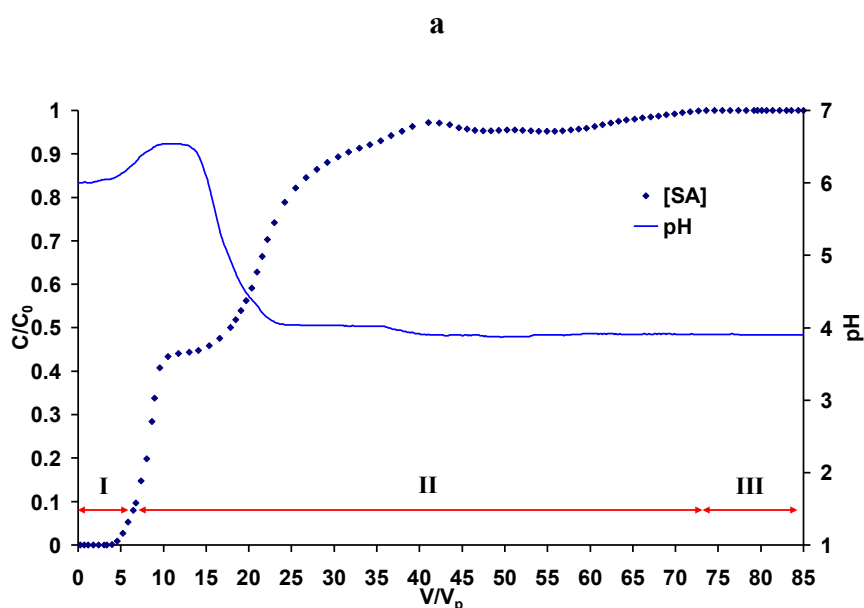
Solid	mg Fe/sand	g Goethite wt % /g sand	Particle diameter μm	Approximate value of PZC	Specific Surface Area m^2/g
Uncoated sand	0	0	0.1-15	2.6	0.9 ± 0.2
Goethite-coated Sand	12	1.9 %	0.1-15	6.5	4.3 ± 0.2

Reaction	Reference
Acide-base reaction for SA (H_2L)	pKa
$\text{H}^+ + \text{L}^- = \text{HL}^-$	12.5 (Evanko and Dzombak, 1999)
$2 \text{H}^+ + \text{L}^{2-} = \text{H}_2\text{L}$	15.38
Surface acidity constants for HCS	logK
$\equiv\text{FeOH}_2^+ \Leftrightarrow \equiv\text{FeOH}^0 + \text{H}^+$	6.4 (Rusch et al., 2010)
$\equiv\text{FeO}^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \equiv\text{FeOH}^0$	-6.6
Proposed SA adsorption reactions	3.6 present work
$\equiv\text{FeOH} + \text{HL}^- \rightarrow \equiv\text{FeL}^- + \text{H}_2\text{O}$	

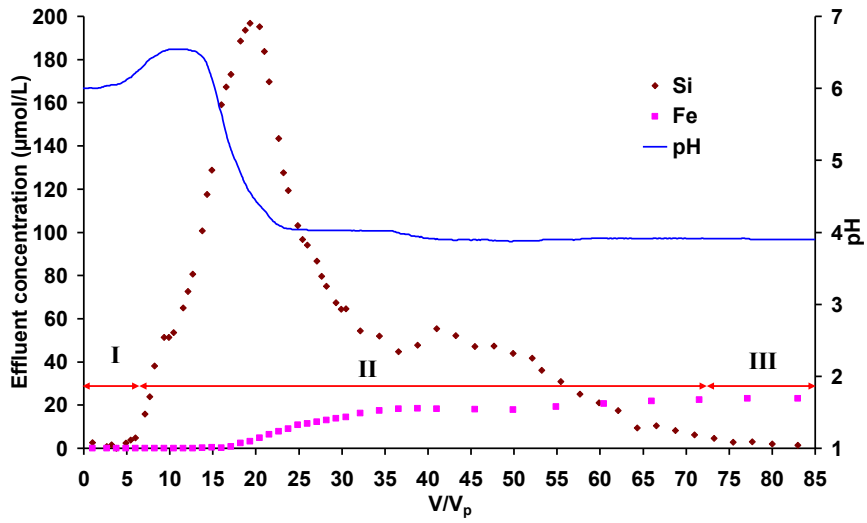
3.2. Column experiments

3.2.1. Description of SA breakthrough behavior

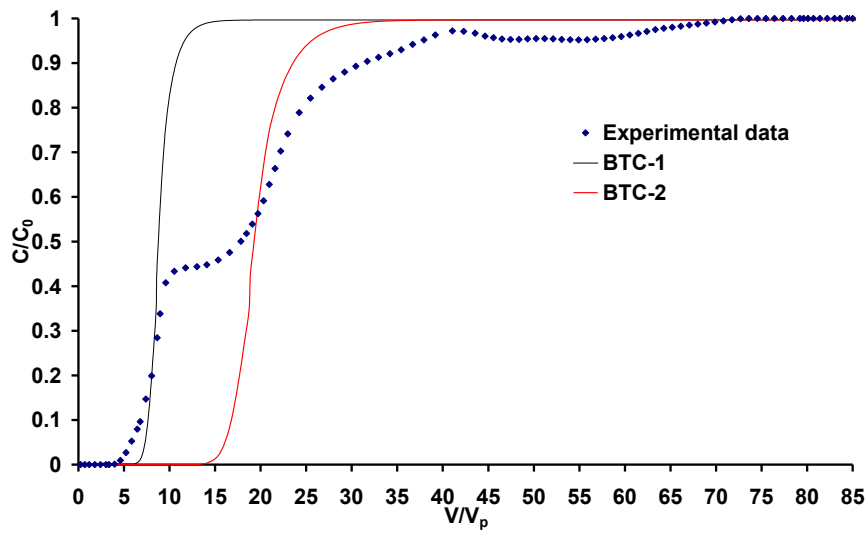
The breakthrough curves of salicylate and pH through the column at 1 mL/min flow rate (pore velocity $v = 0.38$ cm/min) are shown in Figure D-13 a. The experimental breakthrough curve shows two fronts in both SA concentration and pH. As widely reported in literature (Filius et al., 1999; Hofmann and Liang, 2007; Bi et al., 2006), we attempt to explain the shape of the breakthrough curve (BTC) as a result of the binding of organic ligand and protons by the mineral surface. Firstly, a pH increase is observed at the first front, which might correspond to the binding of SA and release of OH⁻ by ligand exchange mechanism as well as to the acid-base equilibrium of SA in solution. However, this pH variation is slight (pH rise of 0.4 unit) and did not correspond to the SA sorbed amount in column. The column is then saturated and SA breaks through at the same time as the first pH breakthrough. A steady state situation with a constant pH and SA concentration in the effluent was observed. After about 10 pore volumes the second front appears in both the pH and SA concentration, corresponding to the complete breakthrough. As breakthrough is completed and SA sorption has reached a steady state, SA concentration in solution increases to the influent concentration and pH returns to the influent value of 4 ± 0.1 . In fact, pH variation did not completely explain the mobility of SA in GCS-packed column and therefore there should be other driving factors involving both fronts and plateaus of the BTC.



b



c



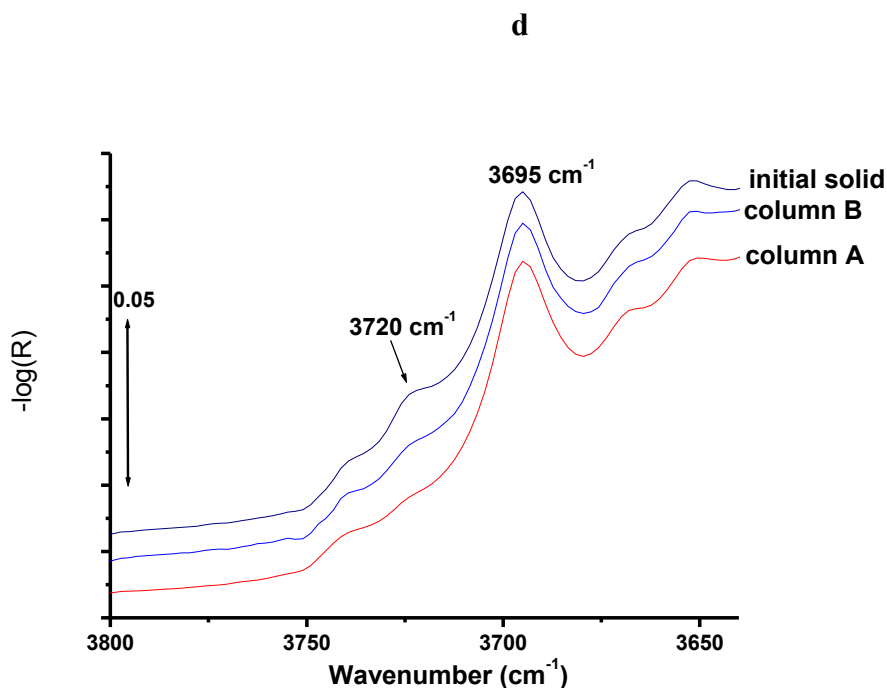


Figure D-13 : a) Salicylate experimental breakthrough curve in GCS column and pH recorded in the outflow (PV = 20 mL, [SA] inflow = 1 mmol/L, $\text{pH}_i = 4.0 \pm 0.1$, 10 mmol/L NaCl as supporting electrolyte, flow rate = 1 mL/min; $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$).
 b) Aqueous Si and Fe concentrations of effluent samples.
 c) Experimental breakthrough data and the calculated curves using batch derived parameters ($0.7 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ was used as site amount to calculate BTC-1 and $1.25 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ for BTC-2). No adjustment of other parameters was attempted.
 d) DRIFT spectra in the area $3800\text{-}3640 \text{ cm}^{-1}$ of solid samples from column A at complete breakthrough and column B stopped at 5 PV.

We also measured the outflow concentrations of iron and silica (Figure D-13 b). At the beginning, no iron was detected in the effluent indicating no iron mobilization at pH around 6. Indeed, the solubility product of goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) was relatively low (Sposito, 1984; Stumm, 1992). Fe concentration increases however to reach around $20 \text{ } \mu\text{mol/L}$ at about 20 PV. The dissolved Fe stays constant at this concentration till the end of experiment. The increase of Fe concentration corresponds to the total SA breakthrough and pH fall. SA may promote surface dissolution of goethite and release of Fe-salicylate complex into solution. Surface promoted iron oxide dissolution is known for closely related compounds such as carboxylate organic ligands. However, mobilization of iron is only detected for the second breakthrough, probably because of the pH decrease. Indeed, the collected fractions became colored (visible absorbance at 520 nm) from the beginning of second SA front, indicating the formation of aqueous Fe-salicylate complex(es). To check for an eventual Fe colloidal mobilization, samples of column effluent were analyzed before and after filtration ($0.022 \text{ } \mu\text{m}$) to determine total and dissolved iron respectively (Hofmann and Liang, 2007). The results

showed that the dissolved iron concentration corresponded to the total amount of iron, indicating no significant colloidal mobilization occurred in the column. It should be noted that the total amount of iron mobilized along the SA breakthrough represents less than 0.5 % of the total Fe amount into GCS-packed column. Iron release is therefore insignificantly low.

Contrary to Fe, aqueous silica was detected in the column effluent from 6 PV, corresponding to the first SA front. The Si concentration increased then to give a maximum value of 200 $\mu\text{mol/L}$. It does not reach a steady state like Fe but seems to slowly fall back to the zero level at around 80 PV. The silica breakthrough curve exhibits the characteristics of continuous release with a maximum and then a decrease with a long tailing. These elements suggest that the silica is strongly released when SA adsorbs initially, while at later times, this silica pool is slowly exhausted. Therefore, adsorbed silica on the goethite surface can be outcompeted by SA and therefore desorbs when SA adsorbs.

To support this explanation, mobility of gentisic acid (GA: 2,5-dihydroxybenzoic acid, molecular structure close to that of SA: 2-hydroxybenzoic acid) in an analogous GCS-packed column was tested in a parallel study under similar conditions. GA was chosen for comparison purpose because it has been shown to sorb less strongly than SA onto GCS. Surprisingly, GA breakthrough curve exhibited only one front (i.e. classical BTC shape). So, the BTC shape observed here is characteristic of SA molecule, probably due to its sorption properties with GCS surface.

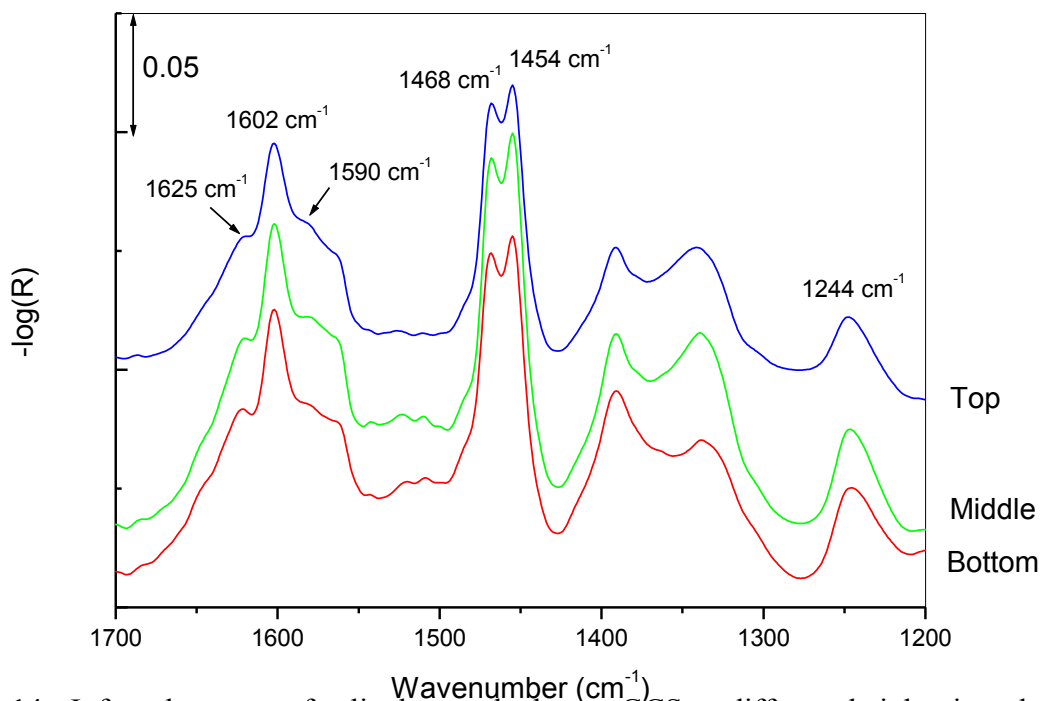


Figure D-14 : Infrared spectra of salicylate sorbed onto GCS at different heights in column (bottom, middle and top). Flow rate = 1 mL/min.

In order to provide better insights about the sorption behavior of salicylate into column, infrared spectra were recorded for solid-substrate sorbed after complete SA breakthrough at different heights in the column (Figure D-14). The three spectra are almost identical, suggesting that the SA sorption behavior is similar at any position into the column. In order to compare with the main sorption mechanism detected in batch system, the spectra B (batch, already described) and C (column) are together presented in Figure D-11. The characteristic bands of salicylate sorbed are very close in both batch and column tests, indicating the occurrence of the same surface complex (i.e. mononuclear bidentate surface complex).

To help us in the explanation of the breakthrough behavior of SA, we propose to share the BTC into three stages denoted I, II and III (Figure D-13 a and b). The cumulated SA sorbed amount in the column along the experiment was calculated by integrating the area above the curve and divided by the total surface area of GCS. From the injection start to the end of the stage I, the estimated sorbed amount of SA was around $0.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$. The amount of the singly coordinated surface group available in column was estimated from the adsorption amount of fluoride into GCS surface. The breakthrough of F^- from GCS-packed column occurred at almost the same time as the first front of SA: stage I (Figure D-13 a). The amount of goethite active sites into column was found to be around $0.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, which is close to the SA sorbed amount ($0.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) during the stage I.

Stage II shows firstly an increase of SA effluent concentration giving a plateau and a rise of aqueous Si concentration giving a peak. Finally, SA breakthrough was completed while Si release was depleted (end of stage II). The stage III corresponded to the relative concentration equal to 1 and Si aqueous concentration equal to 0.

According to sorption data of silicates onto pure goethite, silicate surface concentration onto goethite of GCS can be estimated at around $0.3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (Rusch et al., 2010). This value, which is close to that determined from the amount of Si mobilized from column ($0.24 \mu\text{mol}/\text{m}^2$), may correspond to $0.6 \mu\text{mol}$ of surface sites per m^2 , since silicate bound to goethite through 2:1 binuclear complex (Hiemstra et al., 2007). These active sites, becoming free due to the Si desorption from column, can sorb SA. This is in good agreement with the SA sorbed amount calculated from breakthrough curve for the stage II ($0.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). A Si desorption analysis can not be done for the batch experiments, given the uncertainty associated with the possible Si release due to quartz dissolution. The sorbed amounts values of stage I and II of the BTC were consistent with the batch data of “two-step” binding kinetics (Figure D-10 a).

Finally, the total SA sorbed amount in the column at the complete breakthrough led to the value: $\sim 1.26 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, in accordance with the total amount estimated from the equilibrium adsorption data. This amount is also in close agreement with that obtained by the sum of sorbed amount of stage I ($0.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) and that estimated from Si desorption (stage II) ($0.6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). SCM calculation runs using batch derived parameters were also used to confirm the good agreement between batch and column experiments. Two breakthrough curves were calculated with the transport model: the first by assuming $0.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ as total site amount (stage I) and the second by assuming $1.25 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (stages I + II). The first calculated BTC corresponded to the first front of the experimental curve, whereas the second calculated BTC may represent the total breakthrough (Figure D-13 c). It should be noted that no adjustment was attempted to optimize the surface and sorption parameters for the column modeling. The inconsistencies in the steepness of the solute BTC may be due to the SA-Si competition mechanism that was not taken into account in the present modeling approach. Therefore, the SA breakthrough could be likely explained by a first retention step of SA on available sites of goethite (I), followed by a second retention step on additional reactive sites, becoming free due to the silicates mobilization process (II).

To obtain better insights about the silicate desorption, infrared spectrum was recorded for solid sample corresponding to the stage I. For this purpose, a column test (column B) was conducted in the same conditions as for complete SA breakthrough experiment (column A), but stopped at the beginning of the first front. In the wavenumber range of the main organic bands (1700-1200 cm^{-1}), no signal characteristic of the early stage of breakthrough was detected: spectra for columns A and B only differ by band intensities. IR observations show however the bands of hydroxyl groups of SiO_2 -quartz (3695 cm^{-1}) and silicate sorbed to goethite (3720 cm^{-1}) as reported in Rusch et al. (2010) (Figure D-13 d). The spectral band of silicate (3720 cm^{-1}) is more intense for the starting solid than that reacted with SA into column and for the solid of column B (stage I) than that of column A (complete breakthrough). A higher amount of adsorbed silicates is still present in the column B compared to the column A. This observation corroborated therefore the macroscopic measurements of Si release amount under flow through conditions.

3.2.2. SA breakthrough versus flow rate

In column, the assumption of local equilibrium can be tested by estimating the Damkohler numbers and can be made when it is greater than 20 in a 1-D column (Maraqa et al., 1998; Altfelder et al., 2001). Damkohler numbers (D_a), which represent the ratio of hydrodynamic residence time to characteristic time for sorption of a compound in the column, were calculated by: $D_a = \alpha(R-1)L/v$, where α is the mass transfer coefficient (min^{-1}), R is retardation factor determined from moment analysis of the breakthrough curves; L is the column length (cm) and v is the average pore water velocity (cm/min).

The SA breakthrough from GCS-packed column was determined at a wide range of flow rate (0.1-2 mL/min) and reported in Figure D-15. Firstly, all curves exhibit the same shape, e.g. two fronts in SA concentration. The starting point of first front was shown to be independent of the flow rate. This may indicate that first retention step of SA (stage I) was instantaneous and independent of residence time in column. From the injection start to the end of the stage I, the estimated SA sorbed amount is almost similar ($\sim 0.7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) at all tested flow rates. The calculated D_a value was about 17 for the highest pore water velocity (0.768 cm/min) and 340 for the lowest one (0.038 cm/min). Since similar sorbed amount of SA was noted, the local equilibrium could be assumed at all tested water velocities regarding the first step of SA sorption.

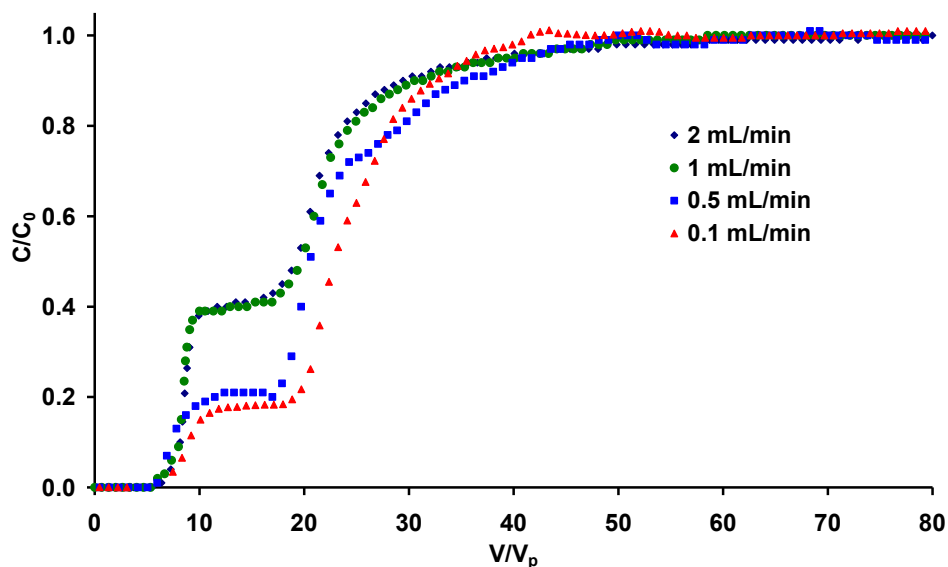


Figure D-15 : Salicylate experimental breakthrough curves in GCS column at different flow rates (0.1, 0.5, 1, 2 mL/min). (PV = 20 mL, [SA] inflow = 1 mmol/L, pH_i = 4±0.1, T = 20±1 °C, 10 mmol/L NaCl as supporting electrolyte).

Note that total sorbed amount (~ 1.26 μmol/m²) at complete breakthrough was similar for all flow rates, in good correspondence with that expected from equilibrium batch experiments. In addition, IR spectra recorded on the solids of different experiments revealed that the same type of surface complex must have formed (Figure D-16).

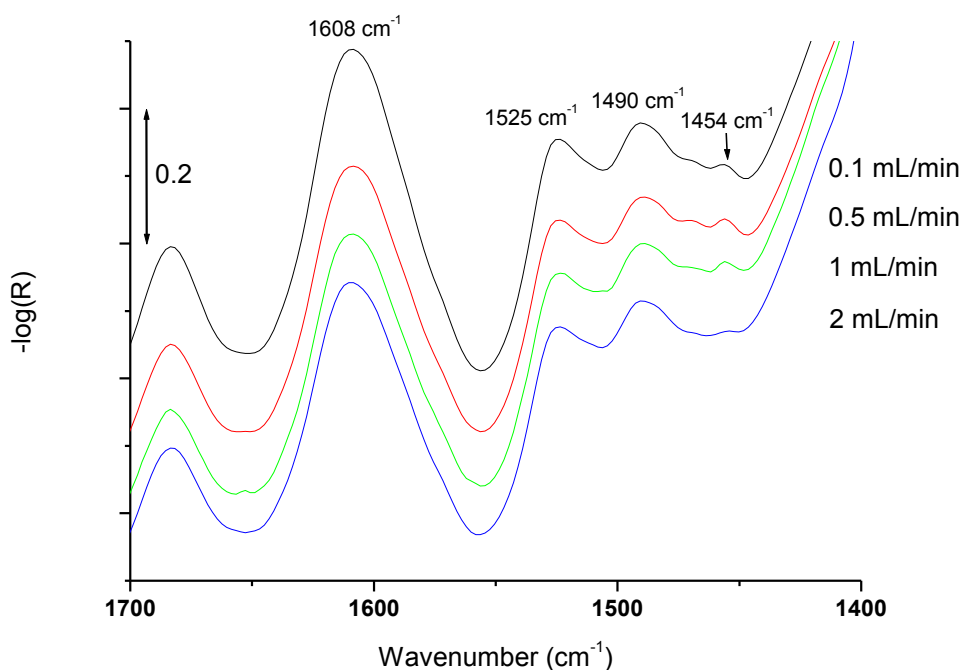


Figure D-16 : Infrared spectra of salicylate sorbed in GCS columns at different flow rates (0.1, 0.5, 1 and 2 mL/min).

The level of the first plateau of SA effluent concentration was however depended on flow rate. If the beginning of the stage II corresponds to the mobilization of Si, the Si desorption process upon SA retention must be favored at low water velocity. At complete breakthrough, the total released amount of Si and Fe are similar at all flow rates, indicating reproducible reactions.

4. Environmental implications

The organic acids are commonly produced and exuded by plant roots and soil microorganisms and can be found in soils and sediments. In addition, aromatic organic acids such as salicylate are metabolic by-product in the biodegradation of PAHs in soils. The transport of salicylate anion, representative of soluble organic compounds occurring in environmental systems, in natural porous media is of great importance for several processes of soil science such as groundwater and soil quality, mobilization of metals and radionuclides, and transport of contaminants by colloids. In some environments where the silicate is present, the SA mobility can be explained by the interaction chemistry of SA and Si on the natural subsurface materials. The consequence of such an adsorption under flow conditions is that transport of contaminants in soils and sediments can be misdescribed due to the presence of antecedent sorbed silicate on iron reactive phases. The existence of two fronts and two plateaus in the breakthrough curves of SA might cause a failure in the prediction of transfer of reactive species. For instance, the mobility of organic compounds in mixed heterogeneous medium can be faster than expected from equilibrium batch experiments. This aspect should be taken into account in contaminant transport studies.

Acknowledgements

We thank Dr. D.A. Dzombak and the three anonymous reviewers for their time and effort in critically evaluating the manuscript, and for their constructive suggestions and helpful comments that have improved the manuscript.

IV. A) Principaux résultats de cette étude

Les spectres infrarouges en réflexion diffuse que nous obtenons pour le salicylate adsorbé sur la goëthite seule confortent les observations de Yost et al. (1990) en ATR, malgré des différences mineures principalement au niveau de l'intensité relative des bandes d'absorption. Ces différences peuvent provenir des différentes techniques employées (réflexion diffuse ou ATR) ainsi que de la nature des échantillons de goëthite (goëthite « NaClO₃ » ou goëthite de référence). Ainsi, les deux bandes du salicylate à 1455 et 1470 cm⁻¹ sont moins bien résolues sur une goëthite de moindre aire spécifique (G45 avec 45 m²/g, Gaboriaud et Ehrhardt, 2001) que sur la goëthite « NaClO₃ » ou la goëthite de référence (G95 avec 95 m²/g, Gaboriaud et Ehrhardt, 2001). En revanche, la signature spectrale du complexe que forme le salicylate à la surface de GCS, aussi bien en batch qu'en colonne, se distingue nettement de celle obtenue sur la goëthite pure (ou sur un mélange physique de quartz et de goëthite).

Les quantités maximales de salicylate sorbées sur GCS en batch et en colonne à la percée complète coïncident. Les expériences en colonne ont permis de mettre en évidence un échange au niveau des sites de surface entre des silicates préalablement adsorbés sur la goëthite de GCS et les anions salicylates. Ceci se traduit par une courbe de percée à deux fronts séparés d'une marche intermédiaire. La capacité de sorption de la goëthite qui détermine le début de la percée de molécules organiques telles que le salicylate, est réduite au sein de l'assemblage quartz-oxyde par rapport à la phase pure d'oxyde de fer. Par conséquent, la mobilité des molécules dissoutes à travers le milieu poreux mixte est accrue et ne peut être prédite uniquement à partir d'une étude d'adsorption en batch.

IV. B) Extraction du salicylate sorbé et dosage de la quantité adsorbée

Etant donné que les quantités adsorbées sont toujours déterminées indirectement par dosage dans la phase liquide, il nous a semblé important de confirmer ces valeurs en procédant à une extraction des molécules adsorbées. Le test a été mené sur des échantillons provenant de colonne de GCS démontées après la percée complète du salicylate à différents débits (0,1 ; 0,5 ; 1 mL/min). Quel que soit le débit, la quantité totale de salicylate adsorbé dans une colonne contenant 62 g de GCS se situe autour de 0,35 mmol sur environ 270 m² de surface dans la colonne, ce qui conduit à une quantité adsorbée de 1,25 μmol/m².

Comme la désorption dans l'eau est très faible, le méthanol a été choisi comme solvant car il est totalement transparent dans l'UV jusqu'à 200 nm et nous avons pris pour étalon le spectre d'une solution d'acide salicylique de concentration connue dans le méthanol. 1 g de GCS a été mis en suspension dans 20 mL de méthanol et agité pendant 7 jours. Un prélèvement réalisé après 24 h a montré par comparaison avec l'état final que la désorption suivait une cinétique lente. Les tests n'ont pas donné de résultat probant car les quantités adsorbées calculées par cette méthode n'excèdent pas 60 % des quantités estimées par la courbe de percée. La désorption complète n'a pas été atteinte.

IV. C) Comparaison de la cinétique d'adsorption de SA sur la goëthite et sur GCS

L'expérience classique de cinétique d'adsorption en batch sur GCS est rapportée à la Figure D-10 a. Pour la goëthite pure, la cinétique de sorption a été suivie sur un cristal ATR ZnSe

dans des conditions légèrement différentes mais bien contrôllées ((Figure D-17) : un film de gœthite est déposé au préalable et la solution déposée à $t = 0$ est laissée immobile à la surface. Le protocole de dépôt des films de gœthite pour étudier la cinétique d'adsorption a été décrit dans le chapitre B Matériaux et Méthodes. On dépose sur le cristal ZnSe environ 300 μL de suspension diluée au 1/5 dans l'eau à partir d'une suspension mère de gœthite « NaClO_3 » lavée, à 20 g/L dans l'éthanol et passée aux ultrasons. Après séchage du film de gœthite puis rééquilibrage avec une solution de NaCl 10 mM, 300 μL de solution d'acide salicylique 1 mM à pH 4 sont placés sur le cristal.

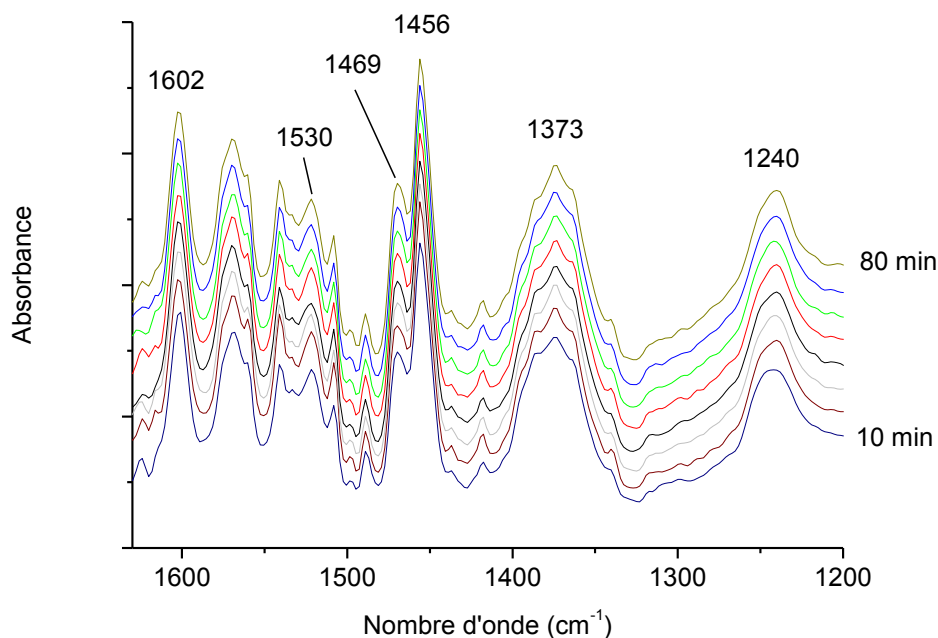


Figure D-17 : Spectres infrarouges en mode ATR sur cristal ZnSe du salicylate adsorbé sur un film de gœthite « NaClO_3 », enregistrés chaque 10 min entre 10 et 80 min après la mise en contact de la solution avec le film.

Bien que les conditions expérimentales ne soient pas rigoureusement identiques, l'équilibre d'adsorption du salicylate sur la gœthite « NaClO_3 » est presque atteint en 10 min et l'évolution continue des spectres infrarouges indique une progression également continue de la quantité sorbée confirmant ainsi ce que Yost avait observé (Yost, 1986). La cinétique obtenue sur la gœthite pure est donc différente de celle obtenue sur GCS. Le schéma fréquent d'une réaction d'adsorption en deux étapes (approche électrostatique, puis accès au site de surface) est donc écarté pour GCS car il s'observerait déjà pour la gœthite.

IV. D) Rôle du fer dissous

Comme il apparaît dans l'éluat au moment de la deuxième marche de la percée, le fer dissous semble jouer un rôle clé dans la colonne. L'acide salicylique est connu pour sa capacité à complexer le fer dissous. Sur un oxyde de fer solide, il pourrait entraîner par exemple une dissolution ou un détachement de la surface du quartz. Le transport particulaire du fer sous forme colloïdale a été exclu par des tests effectués sur l'éluat brut et acidifié. Cependant, une séquence de réactions susceptibles de se produire au sein de la colonne est la suivante :

- formation du complexe de surface Fe-salicylate ;
- dissolution de la goëthite en surface ;
- transport du fer (III) dissous sous forme complexée ;
- reprécipitation plus loin dans la colonne.

Ce schéma expliquerait la sortie différée du fer par rapport au salicylate, qui s'accompagne d'une hausse de conductivité.

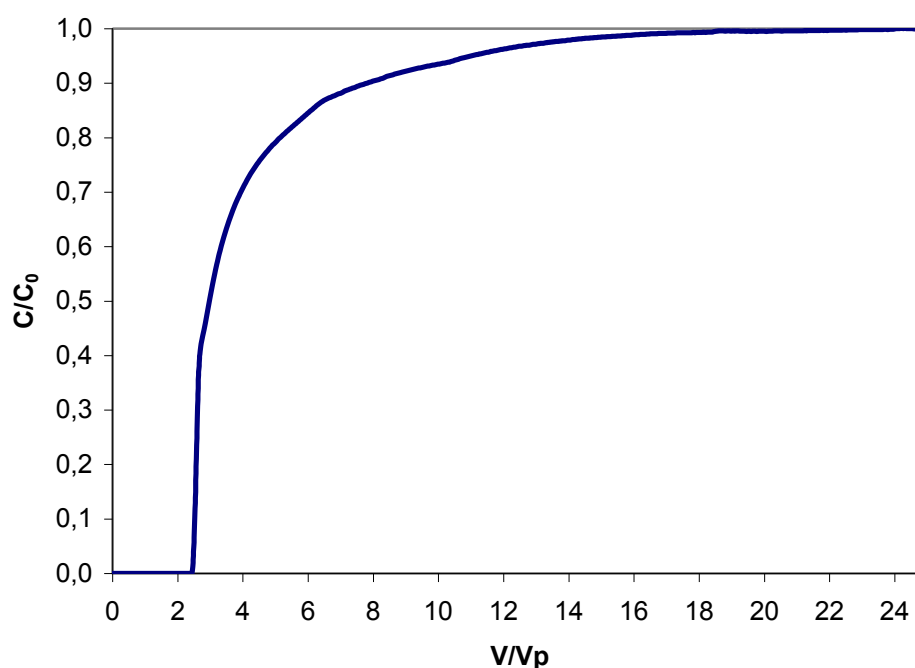


Figure D-18 : Courbe de percée du complexe salicylate-fer (III) (1 mM) dans une colonne de quartz Roth-goëthite (1 mL/min).

Une manipulation en colonne a été réalisée en injectant dans la colonne non pas une solution d'acide salicylique à 1 mM mais une solution de complexe salicylate-fer (III) à 1 mM. La courbe présentée à la Figure D-18 montre une percée précoce et ne comporte qu'une seule étape. D'autre part, les spectres Raman comparés à la Figure D-19 ne montrent aucune différence entre le complexe salicylate-fer (III) et le salicylate seul adsorbés sur la goëthite. Toutes ces informations indiquent que le complexe aqueux salicylate-fer (III) s'adsorbe en colonne uniquement sur les sites de surface libres de GCS. Le complexe de surface formé est identique à celui que produit le salicylate libre, mais le complexe aqueux n'a pas la faculté de déplacer les silicates sorbés sur GCS, contrairement à l'anion libre.

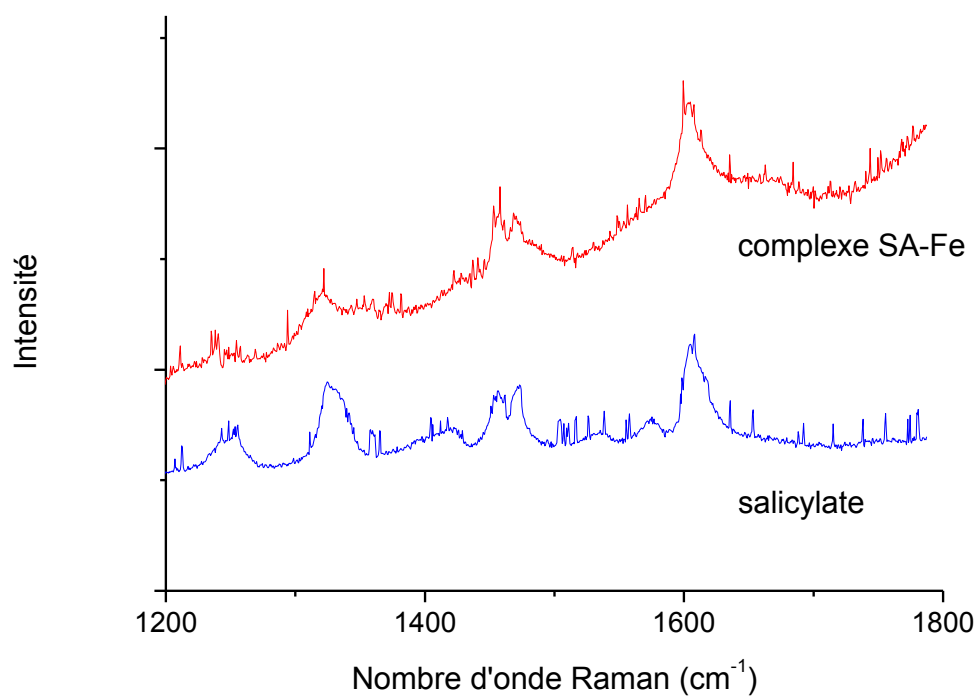


Figure D-19 : Spectres Raman entre 1200 et 1800 cm⁻¹ du salicylate et du complexe salicylate-Fe (III) adsorbés sur quartz Roth-gœthite (GCS). Echantillons extraits des carottes après la percée complète en colonne et analysée encore légèrement humides.

V. Sorption du salicylate sur HCS en colonne

Par comparaison avec les courbes de la Figure D-15, la courbe de percée du salicylate en solution à 1 mM à travers une colonne de quartz Roth-hématite (HCS) montre une sortie plus rapide de la molécule donc une plus faible capacité de sorption pour l'hématite que pour la goëthite sur le quartz (Figure D-20). Toutefois, l'allure de la courbe rappelle les deux étapes observées précédemment, tout comme l'évolution du pH. L'évolution concomitante de la concentration en silicium indique une désorption de silicates, mais en quantité très inférieure au cas de GCS.

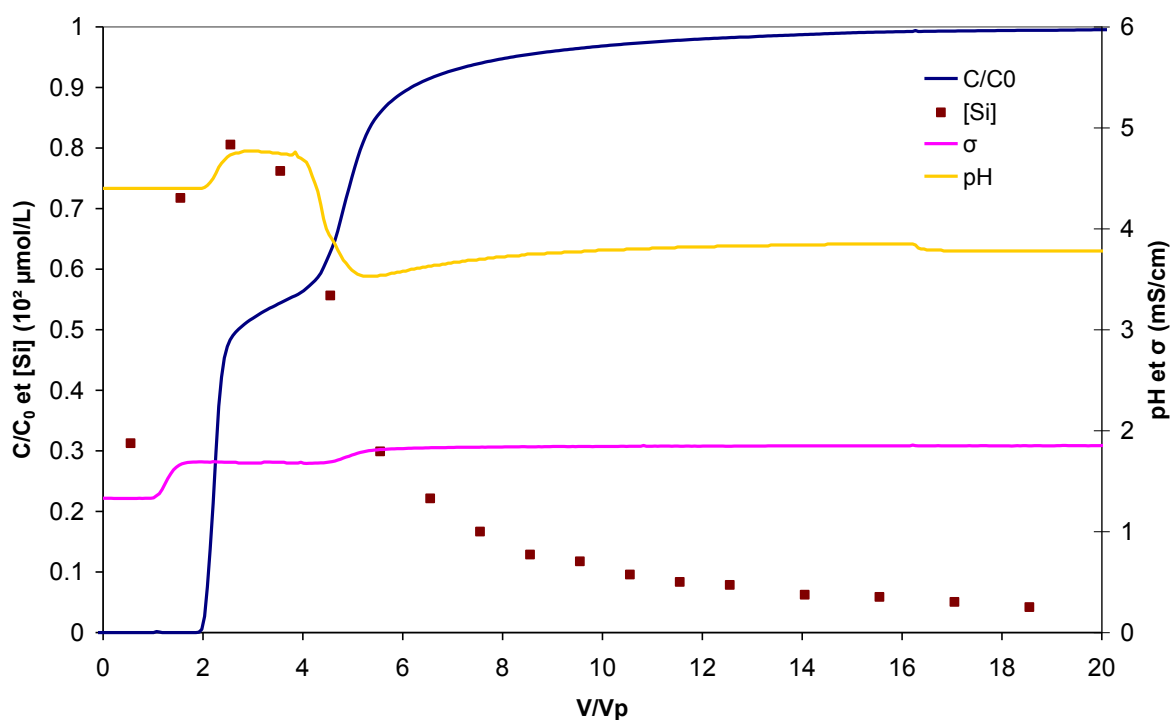


Figure D-20 : Courbes de percée de l'acide salicylique (1 mM) à travers une colonne de HCS (1 mL/min) : concentration relative, concentration en silicium, conductivité et pH.

Le paragraphe suivant, présenté sous forme d'article, étudie le transport réactif du gentisate sur HCS.

VI. Reactive transport of gentisic acid in a hematite-coated sand column: Experimental study and modeling

K. Hanna^{1*}, B. Rusch¹, L. Lassabatere², A. Hofmann³, B. Humbert¹

¹ Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, LCPME, UMR 7564 CNRS-Université Henri Poincaré, 405, rue de Vandoeuvre, 54600-Villers-les-Nancy, France

² Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, Centre de NANTES - Division Eau et Environnement, Route de Bouaye BP4129, 44341-Bouguenais, France

³ Géosystèmes UMR 8157 CNRS, Université de Lille 1, 59655-Villeneuve d'Ascq, France

* Corresponding author:

K. Hanna

LCPME, CNRS UMR 7564

405 rue de Vandoeuvre,

54600 Villers-les-Nancy, France.

Tel : (33) 03 83 68 52 42

Fax : (33) 03 83 27 54 44

khalil.hanna@lcpme.cnrs-nancy.fr

Accepted in *Geochimica et Cosmochimica Acta*
2010

Résumé

L'adsorption de l'acide gentisique (GA) par des nanoparticules d'hématite a été étudiée en conditions statiques et dynamiques en réalisant des expériences en batch et en colonne. Pour imiter les sédiments naturels, l'oxyde de fer a été déposé sur des particules de quartz de 10 μm . L'adsorption de GA a été décrite par un modèle de complexation de surface ajusté sur les courbes d'adsorption en fonction du pH avec des concentrations en GA variant de 0,1 à 1 mM sur l'intervalle de pH 3-10. La surface a été décrite avec un seul type de sites ($\equiv\text{FeOH}^\circ$) tandis que l'acide gentisique à la surface a été décrit par deux complexes de surface ($\equiv\text{FeLH}_2^\circ$, $\log K_{\text{int}} = 8.9$ and $\equiv\text{FeLH}^-$, $\log K_{\text{int}} = -8.2$). La modélisation a été réalisée avec PHREEQC-2 et la base de données MINTEQ. D'un point de vue cinétique, les réactions chimiques intrinsèques sont probablement limitées par l'étape de sorption ($\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) alors que les taux de transfert de masse externe et interne ($\sim 10^2 \text{ s}^{-1}$) sont nettement plus rapides. En conditions de flux (colonne), l'adsorption du GA sur HCS est environ 7 fois plus faible qu'en conditions d'agitation (batch). Cette différence ne peut pas s'expliquer par la cinétique d'adsorption chimique comme le montrent les calculs menés avec le logiciel HYDRUS-1D. Cependant, les simulations à partir du modèle de complexation de surface décrivent correctement les données à condition d'ajuster l'aire spécifique, ce qui suggère que l'accessibilité des sites de surface réactifs est réduite en conditions de flux. Le mécanisme exact responsable de la mobilité accrue du GA n'a pas pu être identifié mais plusieurs indications laissent supposer qu'un transfert de masse externe réduit entre la solution et la surface joue un rôle significatif en conditions de flux.

Mots-clés : transport ; acide gentisique ; hématite ; adsorption ; PHREEQC2; HYDRUS-1D.

Abstract

The adsorption of gentisic acid (GA) by hematite nano-particles was examined under static and dynamic conditions by conducting batch and column tests. To simulate natural sediments, the iron oxide was deposited on 10 μm quartz particles. The GA adsorption was described by a surface complexation model fitted to pH-adsorption curves with GA concentrations of 0.1 to 1 mM in a pH range of 3-10. The surface was described with one type of sites ($\equiv\text{FeOH}^0$), while gentisic acid at the surface was described by two surface complexes ($\equiv\text{FeLH}_2^0$, $\log K_{\text{int}} = 8.9$ and $\equiv\text{FeLH}^-$, $\log K_{\text{int}} = -8.2$). Modeling was conducted with PHREEQC-2 using the MINTEQ database. From a kinetic point of view, the intrinsic chemical reactions were likely to be the rate-limiting step of sorption ($\sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) while external and internal mass transfer rates ($\sim 10^2 \text{ s}^{-1}$) were much faster. Under flow through conditions (column), adsorption of GA to hematite-coated sand was about 7-times lower than under turbulent mixing (batch). This difference could not be explained by chemical adsorption kinetics as shown by test calculations run with HYDRUS-1D software. Surface complexation model simulations however successfully described the data when the surface area was adjusted, suggesting that under flow conditions the accessibility to the reactive surface sites was reduced. The exact mechanism responsible for the increased mobility of GA could not be determined but some parameters suggested that decreased external mass transfer between solution and surface may play a significant role under flow through conditions.

Keywords: transport; gentisic acid; hematite; adsorption; PHREEQC2; HYDRUS-1D.

1. Introduction

Gentisic acid (GA) or 2,5 dihydroxybenzoic acid is one typical end-product of the metabolic degradation of synthetic substances such as carbamates or certain Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Carbamates are highly toxic pesticides that are widely disseminated in the environment through industrial agriculture (Swetha and Phale 2005). Dibenzofuranes, belonging to the PAH's (Hong et al 2000), accumulate at the Earth surface via industrial effluents or atmospheric deposition. Several hydroxybenzoic acids have been identified in soil degradation studies. Among these, the 2,5-dihydroxybenzoic acid (Gentisic acid, GA), representative for aromatic carboxylate compounds, is typically found in soils and groundwater (Gibson and Subramanian, 1984; Hong et al., 2000; Swetha and Phale 2005). Although closely related to salicylate, the partitioning of this polar aromatic carboxylate compound in soils and sediments is not well known. Like salicylate, it is an active compound with antioxidant properties, and as such it may impact the chemical and biological soil and groundwater quality. In this study, the aim is to characterize the mobility of gentisic acid in porous sediments under flow conditions.

Iron oxides and oxyhydroxides are ubiquitous in soils and aquifer sediments. In sandy soils and sediments they can form the primary reactive interface for trace metals, oxyanions and organic ligands with phenolic and carboxylic functional groups (Sposito, 1984, Stumm, 1992). The mineral surface is characterized by variable charge, surface reactive hydroxyl groups. Interaction with organic solutes occurs via exchange of these surface hydroxyls with the oxygen of the functional group (Davis and Kent, 1990; Davis et al., 1998).

In soils and sediments where crystal growth is impeded by the chemically heterogeneous conditions, nanometric particle sizes often prevail (Banfield et al., 2000; Anastasio and Martin, 2001). Ferrihydrite is then the typical low crystallinity nano-iron-oxyhydroxide but well structured iron phases such as hematite or goethite can also occur as very small particles of nanometric size (Hochella, 2002). In particular nanosized hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) is quite abundant in soils and sediments (Sposito, 1984; Cheng et al., 2004). Because the specific surface area of these nano materials is very large, their surface reactivity is exalted so that they play a preeminent role in sorption processes, especially when clay minerals are absent. Previous studies on gentisic acid (Evanko and Dzombak, 1999; Hanna, 2007a) and on salicylate (Yost et al., 1990; Kovacevic et al., 1998) showed that these chemicals effectively

sorb on iron oxi-(hydr)oxides via the formation of monodentate mononuclear and possibly bidentate mononuclear surface complexes.

In the subsurface sediments, iron oxides generally do not occur as homogeneous assemblages. Frequently, the iron oxides are forming coatings on less soluble or less reactive soil particles (Stumm, 1992). Iron oxide coated quartz sand for instance is a dominant component of coastal soils and aquifers (Ryan and Gschwend, 1994). The Fe-oxide coatings can vary widely in iron content, ranging between 0.074 and 44.2 mg Fe by gram of sand in natural soils and sediments (Stahl and James, 1991; Wang et al., 1993). The attachment to the silicate surface is generally strong because Si-O-Fe bonds can form between the quartz grain and the iron oxide deposit (Scheidegger, et al, 1982; Liang et al. 2000, Tanis et al., 2008; Rusch et al., 2010). A parallel study showed that fine grained quartz may however release non negligible concentrations of dissolved Si(OH)_4° that may be taken up by the coatings, thus influencing the sorption behaviour of iron-(oxy-hydr)oxide deposits (Rusch et al., 2010). Indeed, free silicic acid forms innersphere complexes with the iron oxi(hydr)oxide surface sites (Hiemstra et al. 2007, Luxton et al. 2006). In this study, hematite-coated sand was used to investigate gentisic acid sorption to iron oxide under both batch and column flow-through conditions. GA was sorbed under varying chemical conditions (GA concentration, pH), and data were collected on chemical equilibria and kinetics. The study focuses in particular on the influence of hydro-mechanical conditions (turbulent mixing versus convective-dispersive flow) on GA retention by the particles.

For a mechanistic description of gentisic acid sorption to hematite-coated sand, a surface complexation model of Dzombak & Morel (diffuse double layer model) was used (Dzombak and Morel, 1990). The model is implemented with the smallest possible number of parameters. As will be discussed below, all characteristics of the HCS-gentisic acid system are not yet fully understood which prevented us from applying a more detailed molecular model. Batch experiments served to parameterize the model, which was then tested in reactive transport experiments. To quantify the influence of chemical sorption kinetics on the breakthrough of GA in the porous sediment, a more empirical sorption model that however included a kinetic term was also used.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals

2,5-dihydroxybenzoic acid (gentisic acid, GA), with purity greater than 99 %, was obtained from Sigma-Aldrich. 2,5-dihydroxybenzoic acid has three ionizable hydrogen ions (H_3L), of two phenolic and one carboxylic functional groups. The chemical properties of gentisic acid, including protonation constants, are given in Table D-e.

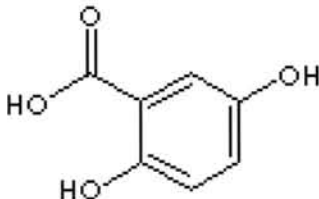
Chemical structure	Molecular weight (g/mol)	Water solubility (mmol/L)	pK ₁	pK ₂	pK ₃	Ref.
	154.12	195	2.96	10.46	13.41	(Evanko and Dzombak, 1999)

Table D-e : Physicochemical properties of 2,5-dihydroxybenzoic acid (gentisic acid).

Quartz sand with a nominal grain size of 10 μm was purchased from Roth (99 % purity). X-ray diffraction and Raman spectroscopy confirmed that it was pure quartz. A granulometric characterization showed that grains size can vary between 0.1 μm and 15 μm . The surface properties of the quartz particles are summarized in Table D-f.

Solid	mg Fe/ g sand	Wt % Fe ₂ O ₃ /g sand	particle diameter	SSA m ² /g	Site Density $\mu\text{mol}/\text{m}^2$	pH pzc
Uncoated sand quartz	0		0.1-15 μm	0.9 \pm 0.2	-	2.8
Hematite-coated Sand	7.0	1.0 %	0.1-15 μm	3.4 \pm 0.2	7.2	7.6

Table D-f : Surface properties of quartz sand and hematite coated sand (from Rusch et al., 2010)

2.2. Synthesis of Hematite Coated Sand

Hematite nanoparticles ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) were synthesized by slowly dripping 100 mL of 1 M ferric chloride solution from a burette at a rate of two drops per second into 900 mL of boiling ultrafiltered and doubly distilled MilliQ water (Mulvaney et al., 1988). The solution rapidly turned golden brown and finally deep red. The nanoparticle suspension was allowed to cool to room temperature and then mixed with a desired amount of the quartz powder. The mixture was then stirred for 2 hours at room temperature. The pH, around 1 during synthesis, was allowed to freely drift during the mixing and aging phases. The resulting hematite-coated sand (HCS), was washed several times to remove salts and non attached iron oxide particles, then centrifuged and dried under N_2 atmosphere. A sample of nano-hematite with no quartz was also prepared by following the same protocol but without the addition of quartz.

To test the strength of iron oxide attachment to the quartz particles, the dried coated sand was resuspended and then shaken at pH 3 for 24h. Only a very small percent of Fe was remobilized during this treatment, sufficiently low to be non significant during the batch and flow through experiments.

The surface properties of the hematite-coated quartz as determined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), N_2 -gas adsorption measurements and chemical analyses, are reported in a parallel study (Rusch et al., 2010). The XRD and Raman analyses showed the characteristic bands of hematite, thus confirming the crystallographic nature of the synthetic iron oxide. Raman and IR investigations showed a decrease of the characteristic signals of the SiO-H groups with the coating and formation of Si-O-Fe chemical bonds involving a strong interaction between quartz surface and the iron oxide nanoparticles (Rusch et al., 2010). SEM images showed that the nano-hematite particles are associated in aggregates of micrometer size, mostly deposited as little islands on the quartz surface. TEM images of HCS showed that the hematite nanoparticles in the agglomerates were roughly spherical and had an average size of 10 nm (Rusch et al., 2010).

The amount of iron on the coated sand surface was measured by ICP-AES after acid digestion of the HCS. The pH of zero point of charge was determined by potentiometric titrations. The concentration of exchangeable surface groups was determined by fluoride adsorption (Sigg and Stumm, 1981) and set equivalent to the site density. The specific surface area (SSA) of

HCS was determined by multiple point N₂-Brunauer Emmett Teller analysis using a Coulter (SA 3100) surface area analyzer. These results are presented in Table D-f. An approximate value of the specific surface area of coated quartz can be estimated by the weighted sum of the surface areas of the pure quartz and the corresponding weight fraction of hematite (~ 1 %) (Table D-f). The SSA experimental value (3.4 m²/g) of HCS determined by nitrogen adsorption suggests a high SSA around 250 m²/g for the nano-particular hematite. The radius of the spherical particles (the density of hematite, $\rho = 5.24 \times 10^6 \text{ g/m}^3$) can be related to the surface area as $A = 6/(\rho d)$. The calculated average diameter of spherical particles would then be around 5 nm. The SSA experimental value of pure hematite nanoparticles synthesized in the absence of quartz was determined by BET method and found to be 205 m²/g, slightly less than the calculated value for hematite attached to the quartz. In transmission electron microscopy images of pure hematite, the particles of hematite in the agglomerates had an average size of 10 nm (Rusch et al., 2010).

2.3. Batch experiments

2.3.1. Equilibration times

Kinetic adsorption experiments were conducted over 500 minutes. They were designed to investigate the kinetic approach to equilibrium and the total time needed to reach it. An amount of 0.2 g of particles was pre-equilibrated in 200 mL of 10 mM NaCl solution and a pH of 3.0±0.1. Upon addition of 0.1, 0.5 or 1 mM of gentisic acid, an aliquot of 2 mL was taken from the suspension at regular time intervals, while the pH of the suspension was maintained by titrating in 0.01 M HCl or 0.01 M NaOH solutions as required. Each subsample was filtered and then analysed by UV-Vis spectrophotometry (Cary 5G UV-vis-NIR) at a wavelength of 320 nm, corresponding to maximum absorption of GA. For sample filtration 0.02 µm syringe filters (Millipore) were used. Preliminary tests showed that these devices did not sorb gentisate.

2.3.2. Gentisic acid adsorption envelopes

Potentiometric titrations of nano hematite and HCS were conducted under CO₂ exclusion for three different ionic strengths. For details of these experiments, the reader is referred to Rusch et al. (2010). Gentisic acid adsorption envelope experiments were conducted in a double-

walled Pyrex cell, which was kept at constant temperature (20°C) by circulating water from a thermostat. The suspension was first purged with nitrogen gas at pH 3 for 2 hours to remove CO₂. The experiment itself was conducted under continuous flow of water vapor saturated N₂. The suspension was mixed throughout by magnetic stirring. The pH, recorded with a combination glass electrode (Orion model 710A), was stepwise increased from pH 3 to 10, by addition of 0.1 M NaOH. The base titration was performed with 1 g of solid in 100 mL of 10 mM NaCl electrolyte and with three different initial concentrations of GA (0.1, 0.5 and 1 mM). A contact period of 100 minutes was allowed between each pH increment, after which a 2 mL sample was taken from the suspension.

The subsamples also served to measure dissolved iron. These measurements were conducted by Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy (ICP/AES). Iron detected in solution was very low (< 1µg/L) indicating that no significant amount of nano particles had broken up from the iron oxide coating and passed the filter membrane. The concentration of dissolved aqueous silica was also measured by ICP/AES.

2.3.3. Adsorption isotherms

Equilibrium isotherms were obtained by addition of given amounts of GA to the HCS suspensions at 1g/L and the pH of the suspension was maintained at 3.0±0.1 by addition of acid or base. Initial concentrations of GA varied from 0 to 5 mM. Samples were shaken for 24 h at constant temperature (20°C), in the dark to avoid photodegradation of GA. After equilibration, the samples were filtered and analyzed by UV-visible spectroscopy. Sorbed concentrations were calculated by difference between the initial aqueous phase concentration of the sorbate and the equilibrium concentration at the end of the experiment. Sorption experiments conducted with uncoated quartz surface showed that the gentisate adsorption on silica surface was negligible (below detection limit). The sorption experiments were performed 3 to 5 times. The reproducibility of the measurements was around 4 %.

2.4. Column experiments

Column studies were conducted to evaluate the adsorption behavior of gentisic acid on HCS under flow conditions. In a glass chromatographic column of 40 cm length and 2.6 cm internal diameter (XK 26/20, GE Healthcare), the HCS particles were packed to a height of 9.5 cm, corresponding to a dry mass of 62 g. The dry porous bed had a uniform bulk density (ρ) of 1.23 ±0.01g/cm³. After packing, the column was cautiously wetted upward with the

background electrolyte solution (NaCl, 10⁻² mol/L). Throughout the experiments, the flow rate was held constant at 1 ml/min, corresponding to a pore water velocity of 0.188 cm/min, the flow direction was from bottom to top of the column.

Once the column was water saturated, the flow characteristics of the porous bed were determined by a non-reactive tracer experiment. Keeping the flow rate constant at 1 ml/min, a pulse of 5 ml of a 10⁻² mol/L potassium bromide (KBr) solution was injected in between the NaCl background solution. The Br⁻ breakthrough curve was recorded by capillary electrophoresis (Figure D-21).

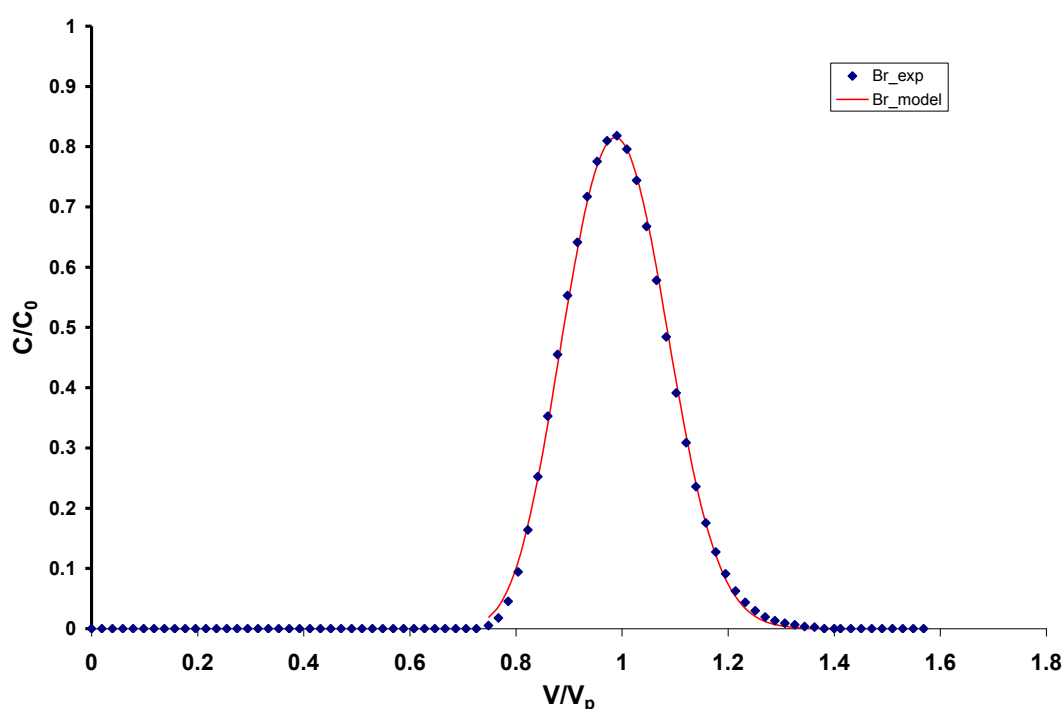


Figure D-21 : Breakthrough curve of the Br⁻ non-reactive tracer in the GCS packed column, experimental data and calculations based on the CDE model (Convective-Dispersion equation). Flow rate = 1 mL/min.

For the reactive transport experiment itself, two columns were prepared and injected respectively with a 0.5 mmol/L and 1 mmol/L GA solution, in 0.01 mol/L NaCl at pH 5.5±0.1 in continuous mode at 1 mL/min. Gentisic acid, dissolved iron and aqueous silica concentrations in the outflow were measured respectively by UV-visible spectroscopy and by ICP-AES. The breakthrough curves were expressed as the relative aqueous concentration of gentisic acid against the number of pore volumes (V/V_p).

2.5. Modeling solute transfer

2.5.1. Isotherm approach

For homogeneous fine soils such as sand (or hematite-coated sand), flow in columns is usually homogeneous and the solute's average convection, dispersion and retention suffice to describe the overall transport (Sardin et al., 1991):

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \theta \lambda v \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial z}$$

D-x

where θ is the volumetric water content (cm^3/cm^3), ρ is the medium bulk density (g/cm^3), C is the solute concentration (mmol/cm^3), S is the fraction associated to the solid matrix (mmol/g), v is the pore water velocity (cm/min) and λ is the dispersivity (cm).

The relation between the retained fraction S and the dissolved concentration of a component can be defined in different ways. In a first step, we will describe the solute uptake through a non mechanistic equation (macroscopic approach). A general form for empirical sorption isotherms is:

$$S = K_d \frac{C^\beta}{1 + \eta C^\beta}$$

D-xi

where K_d is the sorption constant and β and η are exponents that determine the shape of the isotherm. Such a general formulation can be linked to either linear, Freundlich or Langmuir type of isotherms depending on the values of the exponents. When sorption is not instantaneous, the total amount retained can be divided into an instantaneously sorbed fraction at equilibrium sites (S^e) and a kinetically retarded fraction at first order kinetic sites (S^k) (Šimůnek et al., 2008):

$$S = S^e + S^k$$

D-xii

$$S^e = f \frac{K_d C^\beta}{1 + \eta C^\beta}$$

D-xiii

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho \frac{\partial S}{\partial t} = \theta \lambda v \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \theta v \frac{\partial C}{\partial z}$$

$$\frac{\partial S^k}{\partial t} = \omega \left[f \frac{K_d C^\beta}{1 + \eta C^\beta} - S^k \right]$$

D-xiv

where ω is the first-order kinetic sorption coefficient and f is the fraction of exchange sites that are in equilibrium with the solution phase.

Transport modeling on the basis of the macroscopic sorption approach was performed with HYDRUS 1D (Casey et al., 2003; Simunek et al., 2008). This program allows for the numerical resolution of equations (1), (2) and (3) for several boundary- and initial conditions, in particular those of the present column experiments: concentration flux at the inlet, zero concentration gradient at the outlet, and no solute at time zero. The model was first used to estimate the average dispersivity (λ) by fitting the experimental Br- tracer break through curve. Values for the sorption parameters K_d , β and η (equation 2) were determined independently by fitting the batch experimental data. Based on these values, GA breakthrough curves were predicted with the transport model. For a good correspondence with the experimental elution data, they however had to be readjusted. The changes in values will be discussed.

Adsorption of GA was also described by surface complexation modeling. To predict the reactive transport, the SCM was then implemented in PHREEQC code, as detailed below.

2.5.2. Surface complexation model (SCM)

The formation of surface complexes on mineral surfaces can be described as a chemical reaction between an aqueous species and a surface functional group. Surface complexation models (SCM) utilize mass action, mass balance equations, and chemical equilibrium speciation, analogous to aqueous phase complexation equilibria, to describe the formation of surface complexes (Dzombak and Morel, 1990; Davis and Kent, 1990; Davis et al, 1998). In this work, the Dzombak & Morel DDL model was applied. It has been used successfully to fit a wide range of data for inorganic ions and organic anions (Davis and Kent, 1990; Davis et al, 1998). The major limitations of this model are that it handles sorbates as point charges with no spatial extend. Therefore no Stern layer exists, implying that outer-sphere and inner-sphere sorption complexes cannot be distinguished and charge cannot be distributed over the surface complex.

$$\frac{\partial}{\partial t} = \omega \left[f \frac{K_d C^\beta}{1 + \eta C^\beta} - S^k \right]$$

As will be shown below, little spectroscopic evidence exists on GA speciation at the surface. Also the site characterisation of the hematite is difficult because the crystal planes exposed on such nano-particles has not yet been determined. These unknowns motivated the use of the strongly simplified DDL model although we know its limitations. In addition, this less parameter dependant SCM model is already implemented in PHREEQC-2 geochemical transport modeling software (Parkhurst and Appelo, 1999).

The hematite surface was described by one type of binding site: $\equiv\text{FeOH}$ is responsible for all surface complexation reactions, it can accept and release hydrogen ions and take part in complexation reactions with anions. The surface hydrolysis reactions are described as follows:



The corresponding equilibrium constants were previously determined by potentiometric titrations (Rusch et al., 2010) and are given in Table D-g. For HCS, the pH of zero point of charge lies at 7.6 (Rusch et al., 2010).

Reaction		Reference
Acide-base reaction for GA (H ₃ L)		
	pKa	
H ⁺ + HL ⁻² = H ₂ L ⁻	10.46	Evanko and Dzombak, (1999)
2H ⁺ + HL ⁻² = H ₃ L	13.42	
Surface acidity constants for HCS		
	logK	
≡FeOH ₂ ⁺ ⇌ ≡FeOH [°] + H ⁺	7.0	Rusch et al. 2010
≡FeO ⁻ + H ⁺ ⇌ ≡FeOH	-8.2	Rusch et al. 2010
Proposed GA adsorption reactions		
≡FeOH + H ₂ L ⁻ + H ⁺ → ≡FeLH ₂ + H ₂ O	8.9	this work
≡FeOH + H ₂ L ⁻ → ≡FeLH ⁻ + H ₂ O	-8.2	this work

Table D-g : Acid-base and gentisic acid surface complexation reactions with hematite in HCS.

Because the preliminary adsorption tests had shown that quartz did not bind GA to any significant extend, and because the silanol groups are not proton active in the pH interval investigated, ≡SiOH sites were not considered in our model. The surface complexation model additionally requires a value for surface site density, as well as the specific surface area of the adsorbent material. These parameters were determined and are summarized in Table D-f.

For description of a batch system, PHREEQC defines a single cell in which chemical equilibrium of all input components is calculated in combination with the MINTEQ database of thermodynamic constants. In a similar way, a column system is described by one-dimensional transport, with p successive cells, each of equal width ($\Delta z=L/p$, L is the total column length). Solution is transported between p_n and p_{n+1} in time steps Δt and at the defined flow rate and dispersion through the specific transport procedure implemented into PHREEQC. After each time step, this procedure is coupled with the geochemical code (based on local chemical equilibrium in the specific case of that study) for each cell p. (Parkhurst and Appelo, 1999). In our experiments the column length was divided in 20 layers (p=20).

3. Results and discussion

3.1. Batch experiments

3.1.1. Kinetic and mass transfer rate

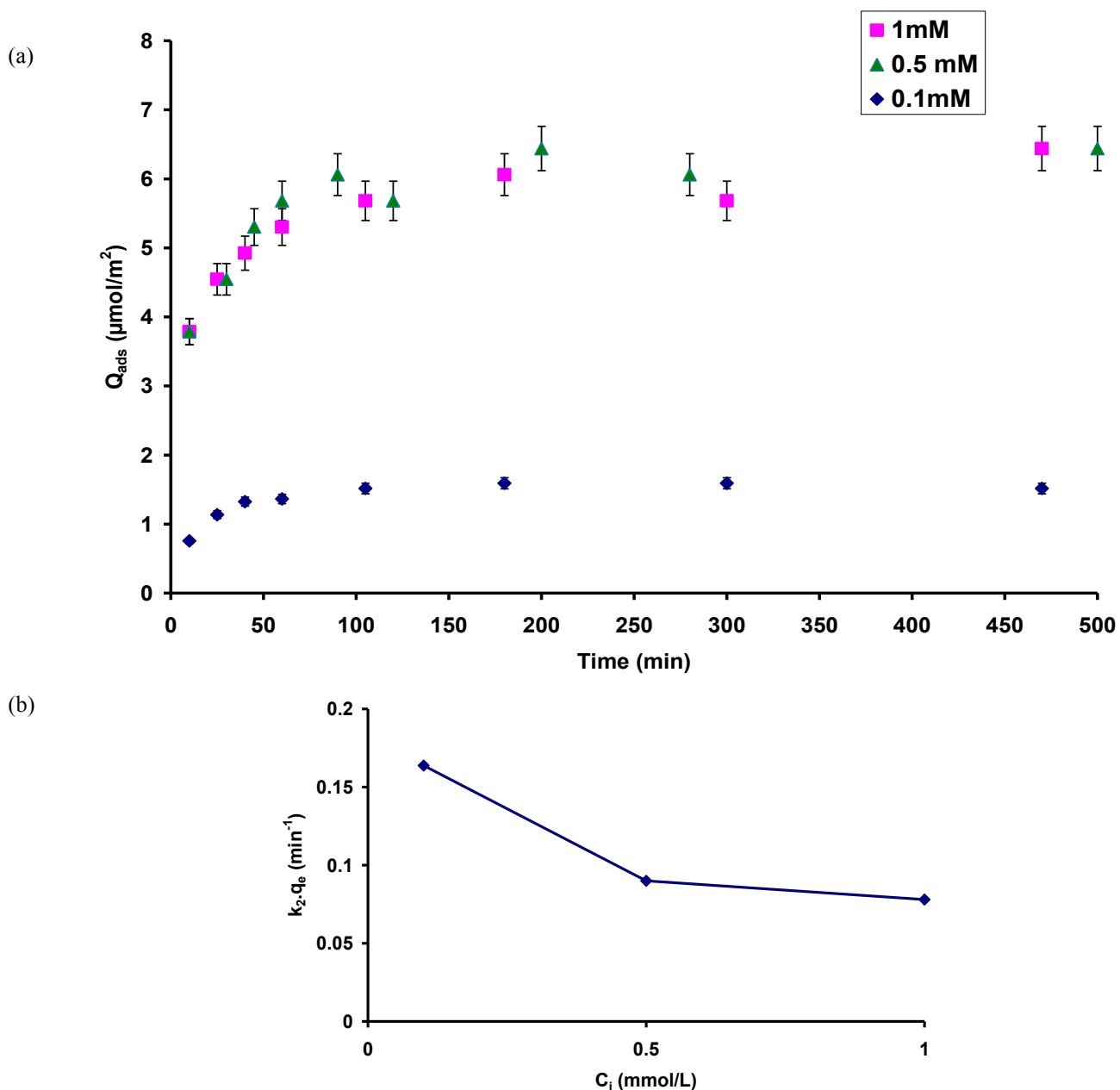


Figure D-22 : (a) Adsorption of gentisic acid onto HCS versus time at 0.1, 0.5 and 1mM of initial GA concentration, at pH 3 and a background electrolyte of 10 mM NaCl. Particle concentration was 1g/L of HCS, temperature was constant at 20°C. Error bars represent standard deviations based on triplicate analyses. (b) Sorption rate constant reported to the maximum sorbed amount ($k_2 \cdot q_e$ (min^{-1})) versus initial solute concentration (mM).

Figure D-22 shows the time dependence of GA adsorption to HCS at pH 3 for three ligand concentrations. Different kinetic models, namely a pseudo-first-order, a pseudo-second-order

and an intraparticle diffusion model were applied to the data. The pseudo first-order and the intraparticle diffusion models did not fit the data well. The pseudo-second-order rate expression provided the best fit. The equation of pseudo-second-order can be written as:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

D-xvii

where k_2 ($\text{m}^2/\mu\text{mol min}$) is the pseudo-second-order rate constant, q_e the amount of GA adsorbed ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) at equilibrium and q_t is the amount of the adsorption ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) at time t .

Integrating D-xvii gives :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t$$

D-xviii

Rearranging into a linear form, we obtained:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

D-xix

The pseudo-second-order rate constant k_2 , and the maximum adsorption q_e were calculated from the slope and intercept of the plots of t/q_t versus t . The plots showed good linearity, with regression coefficients higher than 0,998 for all data. The values of the kinetic constants obtained for the three GA concentrations are given in Table D-h

GA concentration (mM)	q_e ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	k_2 ($\text{m}^2/\mu\text{mol min}$)
0.1	1.56	0.105
0.5	6.43	0.014
1.0	6.50	0.012

Table D-h : Rates of adsorption at three GA concentrations and equilibrium adsorption concentrations (q_e).

The product of sorption rate constant times the maximum sorbed amount $k_2 \cdot q_e$ (min^{-1}) decreases asymptotically with GA concentration increasing and tends to a minimum around 0.07 min^{-1} (See Figure D-22).

Only a limited number of sites seems to be easily accessible. According to the results in Figure D-22, about 50 % of the sites may be of fast access at GA concentrations of 0.5 mmol/L or more. When approaching full saturation, sorption slows down because of the decreasing number of available unoccupied sites. Sites with lower affinity as well as steric hindrance may also play a role in the decreasing kinetics. Intra-aggregate diffusion, which is not visible during initial fast adsorption, could influence the kinetics during slow adsorption.

To estimate the potential role of diffusion, either stationary layer diffusion from the solution to the surface, or inter-particle pore diffusion to reach the sorption sites within the hematite aggregates, mass transfer rates were estimated. The rate of diffusion α can be written as:

$$\alpha = \frac{D}{L^2} \quad \text{D-xx}$$

where D is the diffusion coefficient (cm^2/s), and L is the thickness of the stagnant liquid film (cm).

The diffusion coefficient of solutes in liquids is typically $\sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, and the stagnant layer thickness of the liquid film can be estimated by the film theory as $\sim 10^{-6} \text{ m}$ (Sherwood et al., 1975). So, the mass transfer rate of solute by diffusion through the liquid film (external mass transfer resistance) is estimated to 10^{-3} m/s and the rate of diffusion to 10^3 s^{-1} . To estimate the rate of pore diffusion (internal mass transfer resistance), the diffusion length in nano-particle aggregates must be taken into account. As a rough estimate, we may consider an average size of aggregates on the quartz surface of $1 \text{ }\mu\text{m}$ thickness. Hence, the average pore length for the hematite particles is estimated as $\sim 10^{-6} \text{ m}$. The effective diffusivity of solutes in the pores is generally $\sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ (Levenspiel, 1972). Therefore, the internal mass transfer and the internal diffusion rate are estimated respectively at 10^{-4} m/s and 10^2 s^{-1} .

The sorption rate for gentisate to HCS estimated from the kinetic results (Figure D-22) and reported to the maximum sorbed amount ($k_2 \cdot q_e \text{ (s}^{-1}\text{)}$) vary between $1.3 \cdot 10^{-3}$ and $2.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. So, the diffusion rate to the surface through either the external film or the internal pores is much faster than the sorption rate of gentisate on the iron oxide surface. Therefore, the intrinsic chemical reactions on the oxide surface are likely to be the rate-limiting step.

3.1.2. Gentisic acid sorption vs pH

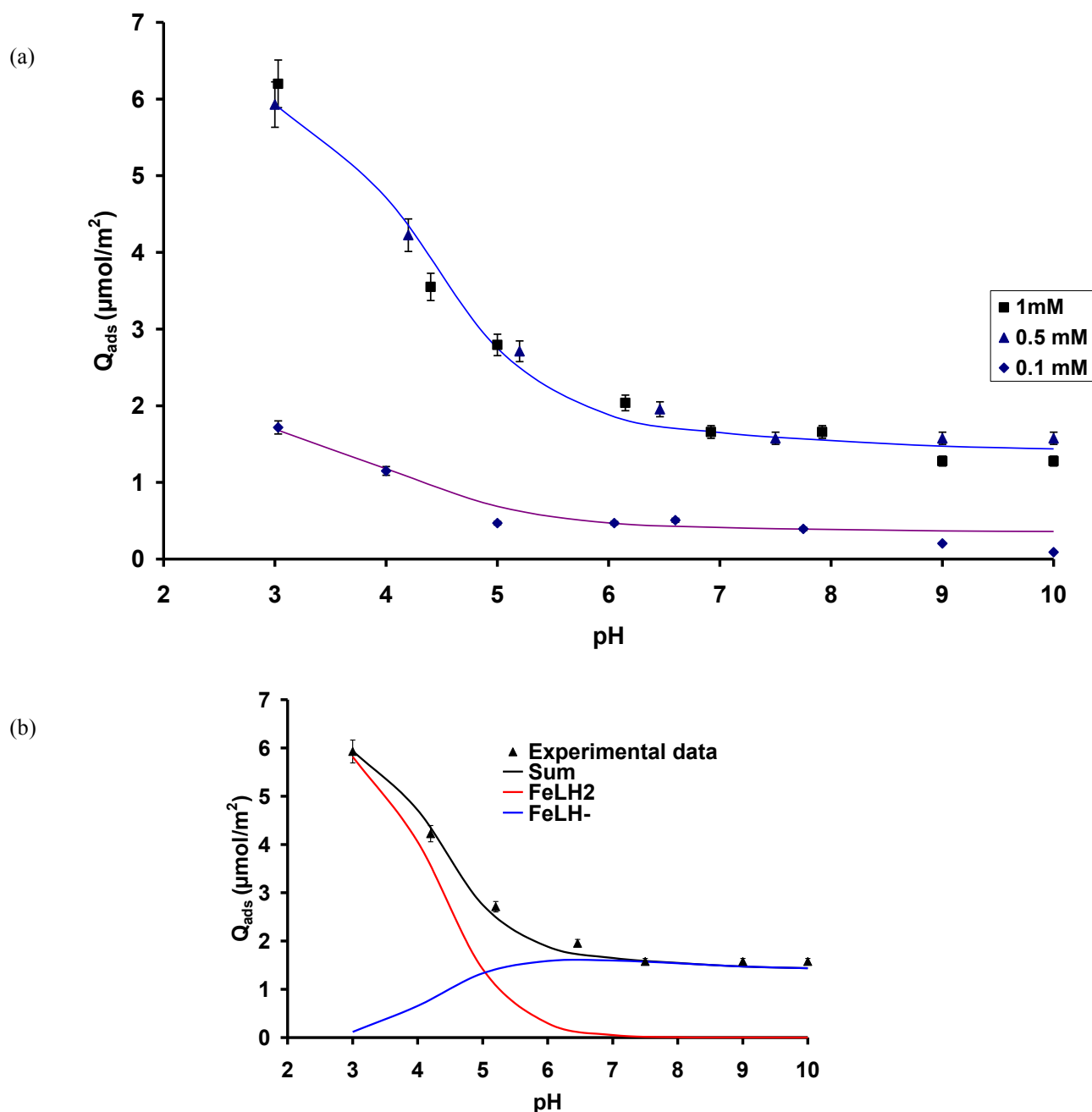


Figure D-23: (a) Adsorption of gentisic acid versus pH at 0.1, 0.5 and 1 mmol/L GA concentrations. Other parameters: 1g/L of HCS, $T=20^\circ\text{C}$, 10 mM NaCl. Error bars represent standard deviations of triplicate analyses. Symbols correspond to experimental data; solid lines were fitted by the SCM. (b) Adsorption data at 0.5 mmol/L GA and predicted distribution of the surface species $\equiv\text{FeLH}_2$ and $\equiv\text{FeLH}^-$.

Figure D-23 shows the GA adsorption envelopes for three initial ligand concentrations (0.1, 0.5 and 1mM). As expected for an anion interacting with an oxide surface, adsorption is high at low pH and then decreases when pH increases. For the two upper ligand concentrations, the change in adsorption as function of pH is similar, suggesting that, at these concentrations, we

are close to the pH dependent maximal adsorption capacity. This corresponds well with the time dependent sorption curves that also were similar for 0.5 and 1 mM GA concentrations. The adsorption envelopes (Figure D-23) were obtained by base titration of HCS with GA in the solution. Titrations with and without GA in the solution containing HCS were compared to gain information on the protons released or uptake during GA sorption as a function of pH. The protons can be consumed by both the surface reactions and the acid-base titration of GA, thus gaining information on the type of surface complexes that GA may form. In fact, complexation between organic anion (H_2L^-) and hematite particles causes the surface charge of iron oxide to be decreased. Indeed, the PZC value of HCS shifts down from 7.6 to 6.7, when the organic ligand is present in reaction medium.

The GA molecule has three functional groups. The sorption of organic ligands on iron oxide (hydr)oxides surface is generally thought to occur via inner-sphere coordination or ligand exchange mechanism and outer-sphere complexation with or without hydrogen bonding interactions (Yost et al., 1990; Nordin et al., 1998; Boily et al., 2000; Persson and Axe, 2005; Hanna and Carteret, 2007; Ha et al., 2008; Hwang and Lenhart, 2008; Borer et al., 2009). Inner sphere complexation of organic ligands is often identified as the dominant adsorption mode at low pH (Yost et al., 1990; Biber and Stumm, 1994; Filius et al., 1997; Boily et al., 2000; Hanna and Carteret, 2007; Persson and Axe, 2005; Hwang and Lenhart, 2008; Borer et al., 2009). With increasing pH, the relative concentrations of the outer-sphere species increase (Boily et al., 2000; Hwang and Lenhart, 2008; Borer et al., 2009). Inner sphere implies a direct chemical bond between the functional groups of molecule and an iron site, while in outer-sphere complexes no such bond exists. The dominant driving force of outer sphere formation is the attraction between the positively charged surface and the negatively charged carboxylate. The stoichiometry of outer-sphere complexes has not yet been clearly resolved, and therefore a reliable description of outer-sphere complexes is difficult (Boily et al., 2000; Hwang and Lenhart, 2008; Borer et al., 2009).

The inner-sphere sorption process results from the chemical interactions of carboxylic and/or phenolic groups with iron sites, involving the formation of monodentate or bidentate mononuclear and possibly binuclear surface complexes. The existence of a binuclear surface complex is uncertain. Comparison of the maximum adsorption capacity measured in batch at pH 3 with the site density of the solid as determined by fluoride adsorption (Table D-f), shows that GA surface concentration is close to total site saturation, suggesting a 1:1 bond

between surface site and ligand. In general, several possibilities for a 1:1 mononuclear surface complex between a hydroxylated-carboxylated molecule and a reactive surface site exist (Yost, et al., 1991; Tejedor-Tejedor et al., 1992; Biber and Stumm, 1994). These possibilities involved the complexation of iron atom with the carboxylic group (represented by $\equiv\text{FeLH}_2^\circ$ in the case of GA) and/or with both carboxylic and phenolic groups (represented by $\equiv\text{FeLH}^-$).

The easiest way to identify the type of surface complexes is to analyze the surface sorbed molecule by vibrational spectroscopy such as DRIFT or ATR-FTIR. In our case, the low level of adsorbed GA per mass unit of HCS did not allow reliable spectroscopic investigations. Contrary to the very low molecular weight organic acids, the spectroscopic measurement of aromatic organic acids adsorbed on the surface of metals oxides have been scarcely investigated to date. Some spectroscopic work does exist on closely related compounds such as salicylate (2-hydroxybenzoate) (Yost et al, 1991; Biber and Stumm, 1994) and phthalate, p-hydroxybenzoate, and trimellitate (Tejedor-Tejedor et al., 1992; Boily et al., 2000). In these studies, formation of a 1:1 mononuclear surface complex at goethite/water interface was expected. In the light of these informations and in the absence of specific spectroscopic molecular details for the GA-HCS system, two surface complexes of gentisic acid (H_2L^-) with hematite surface were postulated:



D-xxi



D-xxii

D-xxi and D-xxii describe the formation of a 1:1 mononuclear complex. On the basis of reactions D-xxi and D-xxii, the model was fitted easily to the experimental data in Figure D-23 and the intrinsic complexation constants $\log(K_{\text{int}}) = 8.9$ for equation D-xxi and $\log(K_{\text{int}}) = -8.2$ for equation D-xxii could be extracted. Model calculations show that the species $\equiv\text{FeLH}_2$ dominates at $\text{pH} < 5$, while the species $\equiv\text{FeLH}^-$ determines adsorption at $\text{pH} > 5$ (See Figure D-23). The spatial organization of these complexes, their charge distribution within the Stern layer, the water dipole desorption from surface upon ligand exchange mechanism, solvation interactions of GA molecules, hydrogen bonding and/or van der Waals interactions between reactive species at oxide/water interface are not taken into account and therefore some uncertainties on the identity of chemical surface species and the estimation of their formation constants remain. Also, possible outer-sphere complexes are not taken into

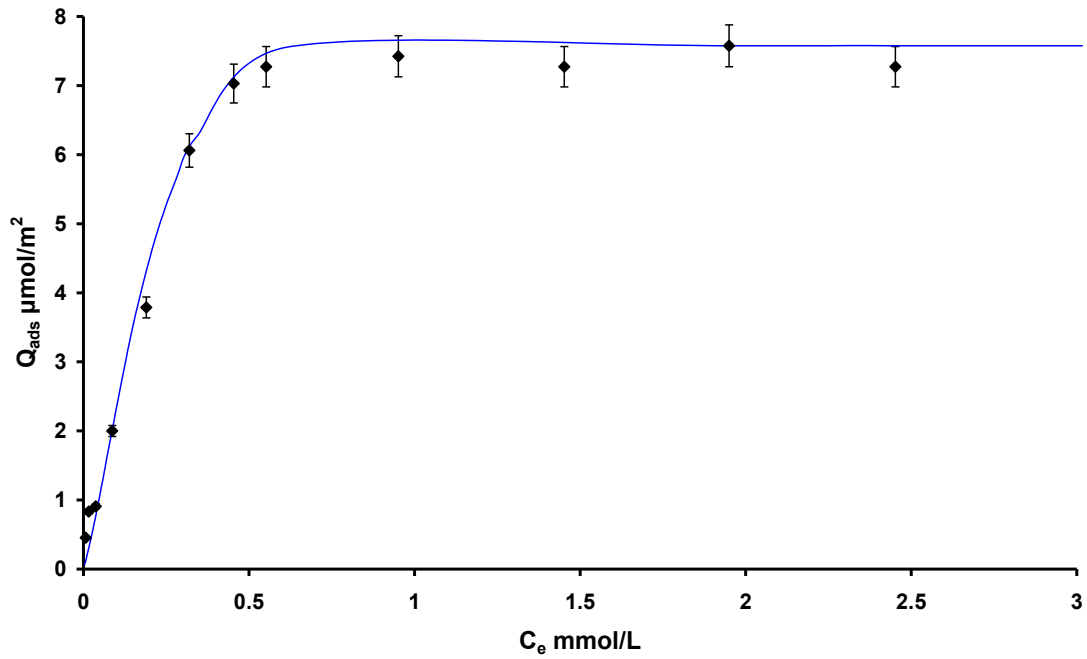
account. Such modeling approach will require *in situ* infrared and/or X-ray spectroscopies to get the information on the structure and number of surface sites and their protonation states, the identity of the surface chemical species and the proportion of inner- to outer-sphere surfaces complexes. Moreover such approach requires the proper estimation of a great number of parameters; such a number rendering the parameter estimation difficult and weak in certain cases (problem of non uniqueness of the set of optimized parameters).

3.1.3. Adsorption isotherms

The adsorption isotherm of gentisic acid to HCS at pH 3 is shown in Figure D-24. Surface saturation is reached at an equilibrium concentration of about 0.5 mmol/L, concomitant with the adsorption data of the pH envelopes. The maximum sorption capacity was found to be around 7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ of the iron-reactive phase, which is close to the mineral site density (Table D-d). The isotherm was very well predicted by the SCM sorption model (Figure D-24 a) and the sorption parameters determined above (Table D-d and Table D-e), thus showing that the GA/HCS system is well described.

The adsorption isotherm was also modeled (Figure D-24 b), with the non mechanistic equation (D-xii, D-xiii, D-xiv). When all the data were considered between 0-3 mmol/L, sorption was modeled satisfactorily with a one site, one species Langmuir approach. To model the full isotherm and the sorption plateau (0-5 mmol/L of C_i), a Langmuir equation with a positive value for the parameter η is needed (Table D-i).

a



b

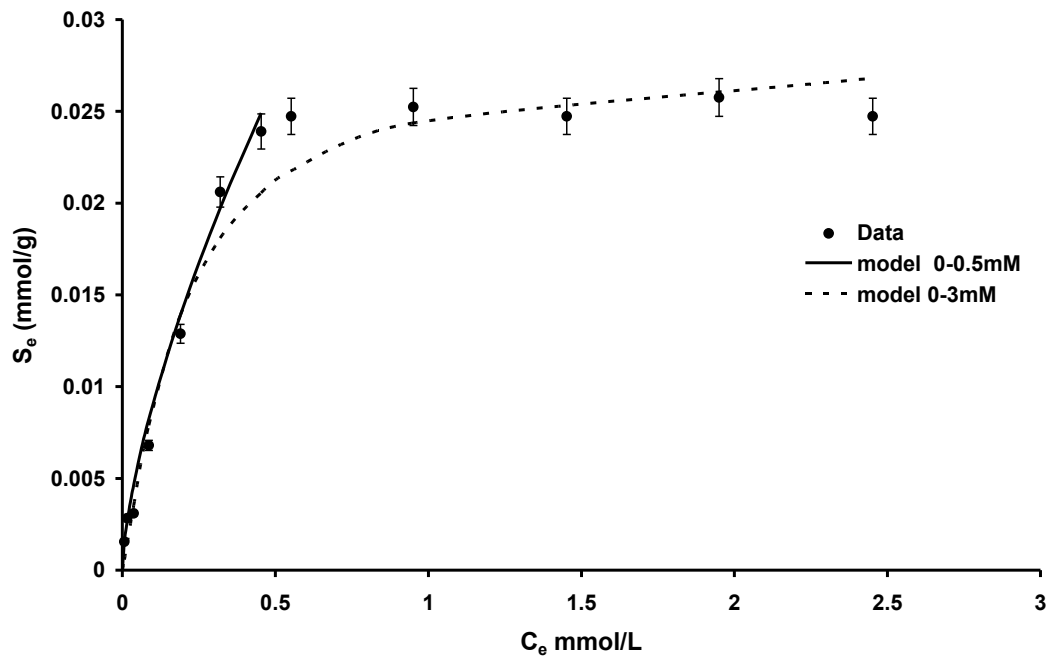


Figure D-24 : Adsorption isotherm of gentisic acid to HCS at pH 3. Other parameters: 1g/L of HCS, $T=20^\circ\text{C}$, 10 mM NaCl. (a) Symbols correspond to experimental data; solid lines correspond to predictions made by the SCM (b) The lines correspond to fitted curves obtained by the power model (Equation D-xi).

Table D-i

Solid	Batch 0- 3 mmol/L	Batch 0- 0.5 mmol/L	Column
K _d	6.20E+02	4.33	0.6028
η	2.20E+04	0	0
β	1.17E+00	0.67	0.8439

Adsorption parameters for the macroscopic adsorption equation for batch and column experiments

Solid	Batch	Column (optimized)
Accessible surface area (m ² /g)	3.4	0.5

Adjustment of surface parameter for SCM for fitting of the column experiments
(Values of surface complexation constant extracted from batch modeling were used ($\log K_{\text{int}}$ (Equation D-xxi) = 8.9 and $\log K_{\text{int}}$ (Equation D-xxii) = -8.2).

However, to describe the initial strong adsorption at low ligand concentrations (0-0.5 mmol/L), a Freundlich isotherm may be more accurate (parameters in Table D-i). These parameters will be considered in relation with the modeling of the reactive transfer of GA through the column.

3.2. Column study

3.2.1. Bromide tracer experiments

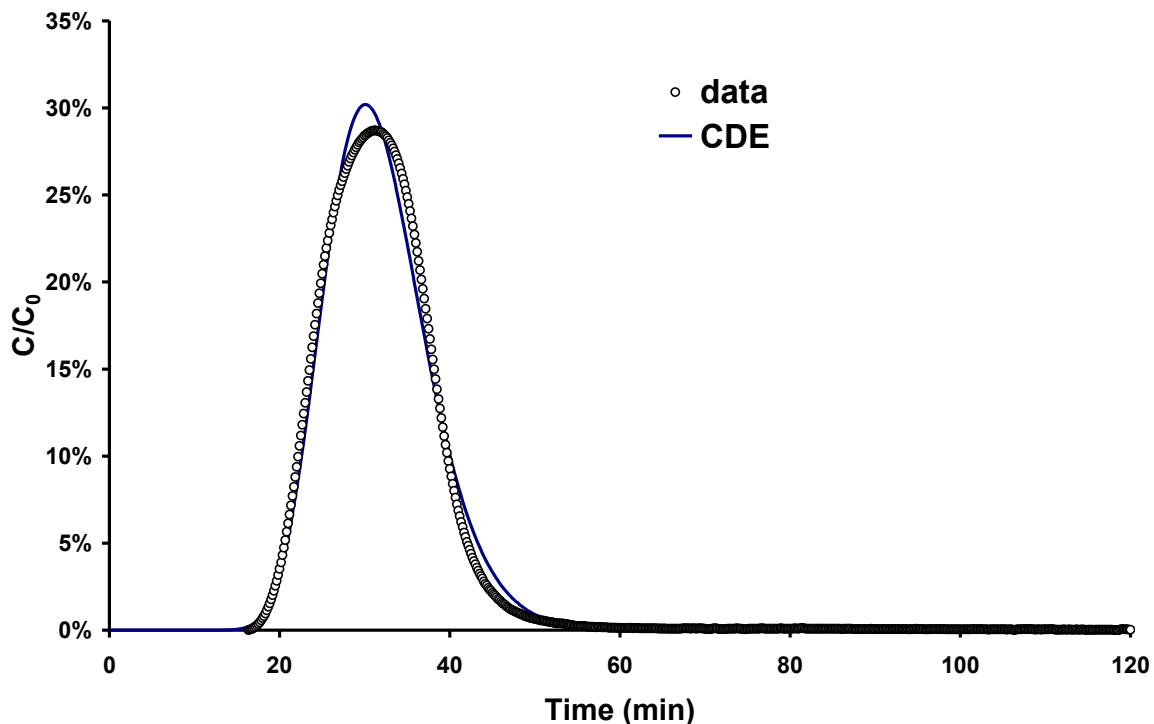


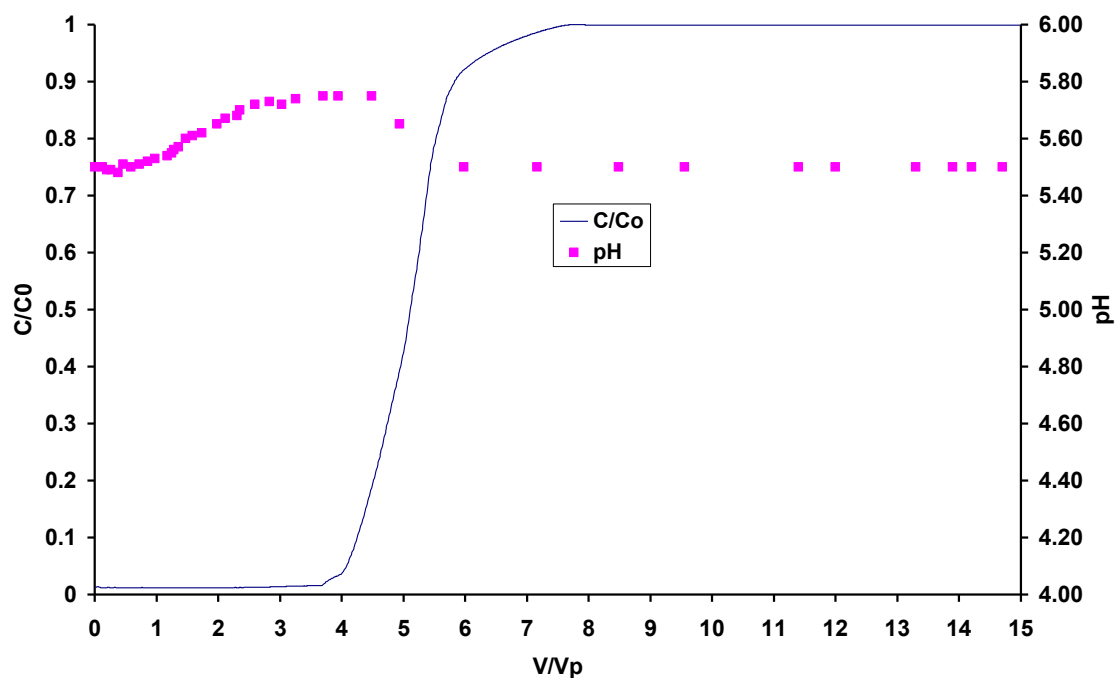
Figure D-25 : Breakthrough curve of the Br^- non-reactive tracer for the HCS packed column, experimental data and calculations based on the CDE model (Convective-Dispersion equation).

The pulse injection of bromide produced a bell shaped elution curve with slight asymmetry and with a little tailing (Figure D-25). The simulated curve in the figure was calculated with HYDRUS by using the standard transport code with one mobile phase. Compared to the model curve, the slight flattening of the experimental data curve suggests that the porous bed may contain some zones with flow restriction where exchange is by diffusion only. However, modeling with the MIM code (mobile immobile water) that considers a mobile zone where flow is allowed, an immobile zone with no flow, and exchange of solute between the two zones by diffusion (van Genuchten and Wieranga, 1976), did not improved the fit. Also, the estimate for immobile water was negligibly low. These results thus indicate that the classical convection-dispersion model (CDE) (Equation D-x) is a priori sufficient to describe solute transport in the HCS-packed column. The fit of the experimental Br^- curve by a Gauss equation leads to following estimates: a column pore volume of 21 mL and a dispersivity λ of

0.202 cm (Figure D-25). Dispersivity is thus 200-times higher than the size of the particles (10 μm), which reveals significant dispersion of the solute.

3.2.2. Gentisic acid breakthrough

a



b

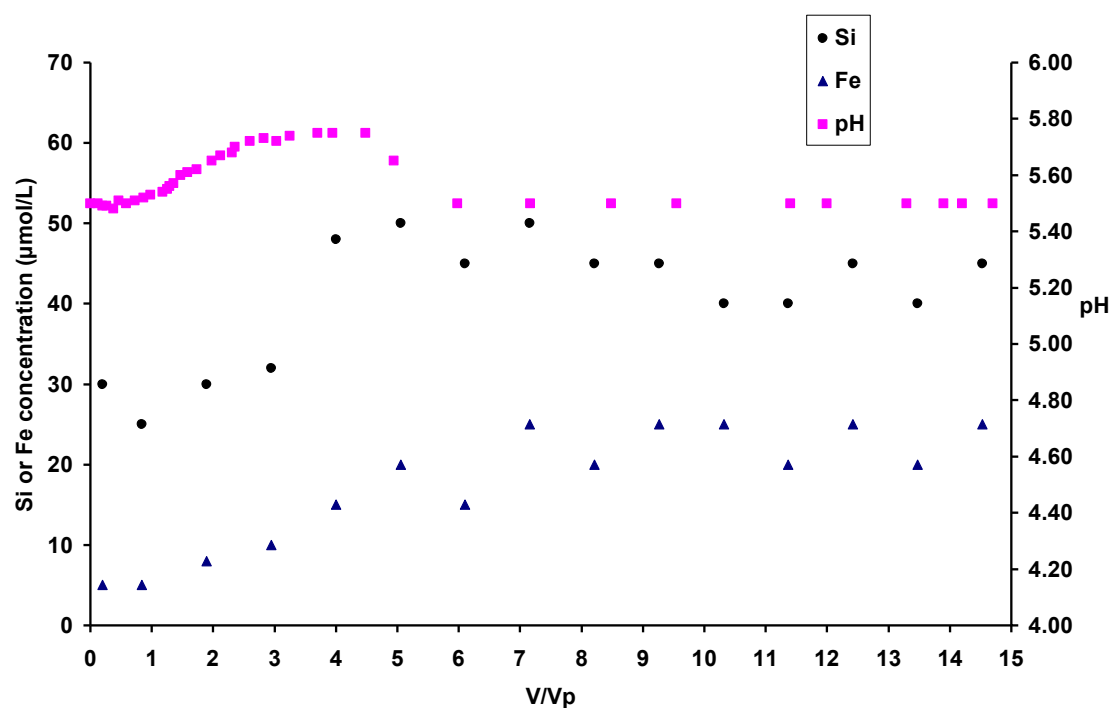


Figure D-26: Experimental breakthrough curves of gentisic acid, pH, silicic acid, and dissolved iron for the HCS column. Inflowing solution with $C_0 = 0.5\text{mM}$ of gentisic acid, $\text{pH} = 5.5 \pm 0.1$; $T = 20^\circ\text{C}$, 10 mM NaCl. The column was pre-equilibrated with 10 mM NaCl at pH 5.5 for 48 hours.

The breakthrough curves of GA through the column are shown in Figure D-26 and Figure D-27, for two GA inlet concentrations (0.5 mM and 1 mM), respectively. For 0.5 mM ligand (Figure D-26), the point of breakthrough was at $4 V/V_p$, while total breakthrough occurred at about 7 injected pore volumes. For 1 mM ligand (Figure D-27), breakthrough started at about $2 V/V_p$ and was completed at $4 V/V_p$. Note that total adsorbed amount at complete breakthrough was similar for both GA breakthrough curves, as expected from the batch experiments. However, the amount adsorbed, 0.3 mol/m^2 , is about 7-times less than that observed in batch at pH 5.5 (Figure D-23). Ligand adsorption within the column implies proton consumption according to the Equation D-xxi. This is seen in the effluent by a pH rise of 0.3 to 0.4 units. In the 0.5 mmol/L GA experiment, the pH curve is forerunning the efflux of the gentisic acid itself by about $2 V_p$ while in the 1 mmol/L GA experiment, the pH maximum coincides with the GA breakthrough slope. As breakthrough is completed and GA sorption has reached a steady state, pH returns to the influent value of 5.5. We also measured the outflow concentrations of silica and iron (Figure D-26 b and Figure D-27 b). A background concentration of aqueous silica of around 0.03 mmol/L was detected in the column effluents, which must be attributed to dissolution of the finest quartz particles. Bennett (1991) reported that multi-functional organic acids such as citrate and oxalate accelerate quartz dissolution by decreasing the activation energy by approximately 20 %, thus increasing apparent quartz solubility. In the effluent, the Si concentrations however show an increase of about 0.02 mmol/L, with a breakthrough closely following the pH curve and slightly preceding the GA breakthrough. It does not reach a steady state like GA but seems to slowly fall back to the ground level around 0.03 mmol/L. The silica breakthrough curve has the characteristics of a pulse release with a long tailing. Its maximum overlaps with the maximum pH. These elements suggest that the silica above background is strongly released when GA adsorbs initially (pH maximum), while at later times, this silica pool is slowly exhausted. In previous work, both spectroscopic characterization and potentiometric titration showed that the hematite surface in HCS sample can be contaminated by small traces of silica (Rusch et al., 2010). Therefore, adsorbed silica on the hematite surface may be outcompeted by GA and therefore desorbs when GA adsorbs. However, the concentrations of Si above background ($0.42 \text{ } \mu\text{mol/porous volume}$) are low and do not play any critical role in our system.

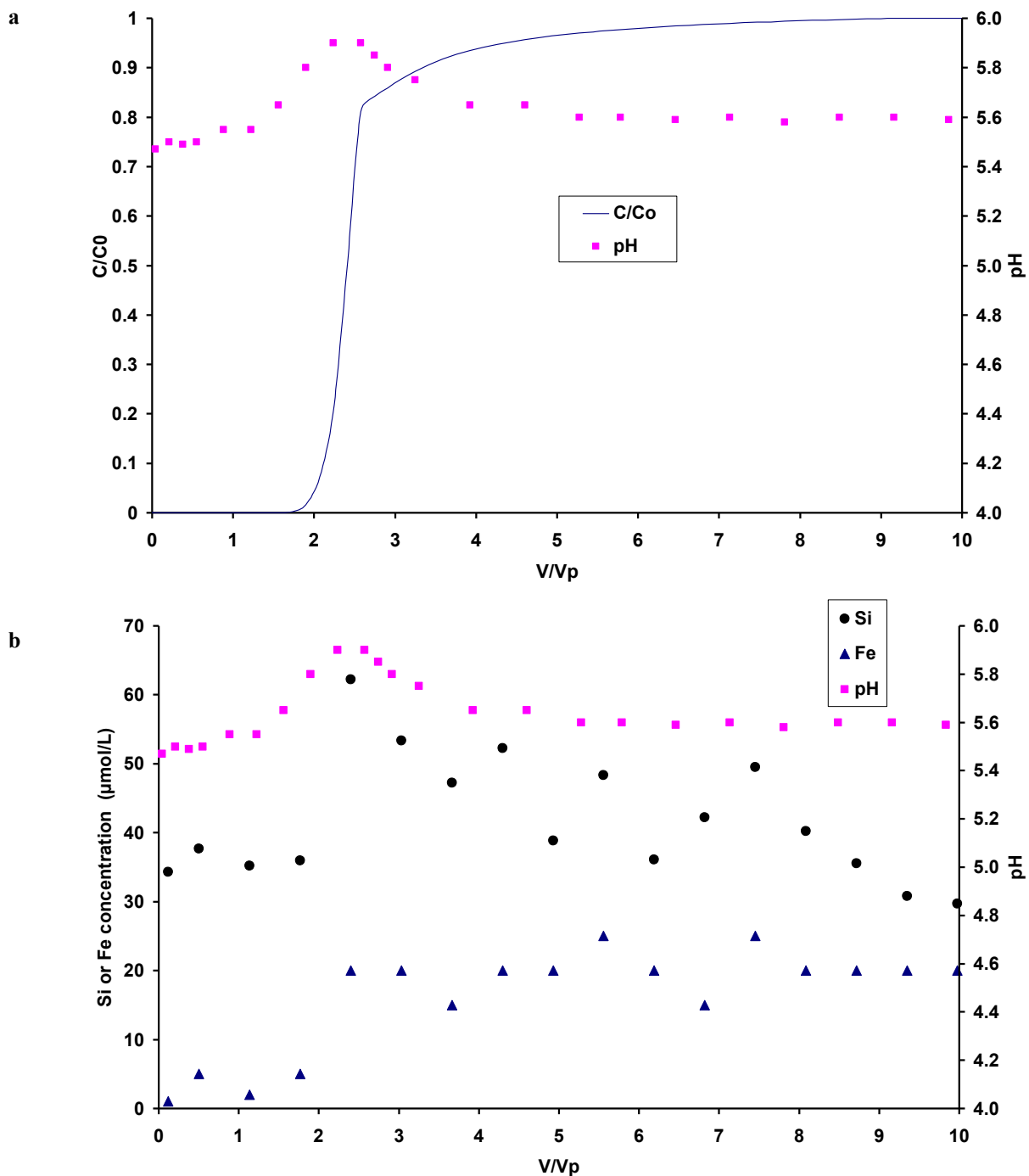


Figure D-27 : Experimental breakthrough curves of gentisic acid, pH, silicic acid, and dissolved iron for the HCS column. Inflowing solution with $C_0 = 1$ mM of gentisic acid, $\text{pH} = 5.5 \pm 0.1$; $T = 20^\circ\text{C}$, 10 mM NaCl. The column was preequilibrated with 10 mM NaCl at pH 5.5 for 48 hours.

Iron concentrations in the effluent are small initially, around 5 $\mu\text{mol/L}$ indicating that not much Fe is mobilized at pH 5.5. With GA injection the concentrations however increase in the effluent, this time closely following the ligand breakthrough, and reaching around 0.02 mmol/L at steady state. Contrary to Si, the dissolved Fe stays constant at this concentration till the end of experiment. The release of Si and Fe shows similar pattern at the two gentisic acid concentrations (Figure D-26 and Figure D-27), indicating reproducible reactions. Iron breakthrough follows the GA curve. Gentisic acid may promote surface dissolution of hematite and release a GA-Fe complex into solution. Surface promoted iron oxide dissolution is known for carboxylate organic ligands (Sposito, 1984). However no significant release of Fe in batch experiments was observed and the experimental pH only shifted by about 0.2 or 0.3 units (Figure D-26 and Figure D-27). Thus Fe in the effluent may not be solely due to dissolution. Part of it could be related to mobilization of the hematite nanoparticles while GA is adsorbing, as previously reported for ferrihydrite particles (Liang et al. 2000, Hofmann and Liang, 2007). In this case, the pattern of the iron curve suggests that GA is accessing the intra aggregate sites progressively, provoking a tiny but constant rate of particle dispersion. However, the total release of Fe-hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) over 300 min (15 pore volumes) correspond to about 1mg, representing only 0.002 % of the total amount of hematite (620mg) in column. Iron release is therefore insignificantly low.

In a first approach, the aqueous transport in the column was modeled with PHREEQC, implemented with the hydrodynamic parameters defined by the Br- tracer breakthrough experiment, the material characteristics defined in Rusch et al. (2010), and the surface chemical constants of GA determined via the batch experiments. The predicted breakthrough however overestimated GA sorption in the column system by a factor of about 5. Since the sorption parameters have been derived for the material that is used in the column, this unsuccessful modeling suggests that the rates and possibly some mechanisms of adsorption differ in turbulent (batch) and convective-dispersive (column) systems.

Similarly to the SCM model, the macroscopic model used by the HYDRUS-1D code, parameterized with the batch derived constants (Table D-i), also did not predict the breakthrough data correctly. When local chemical equilibrium was assumed at each calculation step, a large retardation was observed. At 1mM GA, experimental breakthrough was at 4 pore volumes, while calculations predicted 20 pore volumes.

3.3. Discrepancy between batch and column experiments

3.3.1 Relevance of the difference between batch and column experiments

Clearly, whatever the approach (mechanistic or macroscopic), the retention of GA under dynamic conditions (columns) can be scarcely predicted through coupling aqueous transport (convection and dispersion) and retention parameters obtained under static conditions (batch experiments). This illustrates the discrepancy in terms of sorption onto HCS system between static and dynamic experiments.

The sorption behavior in batch and column studies has been found to be in agreement in some studies (Bond and Philipps, 1190; Gaber et al; 1992, Hanna et al., 2009). Miller et al., (1989) showed however higher distribution coefficients from column methods. They reported that greater adsorption in flow systems relative to batch systems was probably due to the removal of desorbed antecedent species from the column in the flow system, while these species remain to compete for sorption sites in the batch system. Other studies reported that the batch sorption coefficient was stronger than that estimated from column tests and decreased with increasing solid/liquid ratio (Hemming et al., 1997; Maraqa et al; 1998; Porro et al., 2000; Chang and Wang, 2002); this being explained by the fact that flow systems are thermodynamically equivalent to batch systems having very wide solid/solution ratios. They attempted to describe this phenomenon which is referred to as the “solid effect” by the presence of sorption sites with different energies, resulting in different affinity sites. In fact, the actual mechanism causing the differences has not been definitively determined and remains open to speculation.

In general, the disagreement between batch and column measurements has been attributed to several factors linked to the differences between batch and column experimental conditions: kinetic behavior of adsorption, solid/liquid(S/L) ratio, loss of sorbent particles through transport, variations in column flow and moisture content, the presence of immobile water regions, reduction in soil particle spacing in the column compared with batch systems and mixing differences between the two methods (Allen et al., 1995; Hemming et al., 1997; Maraqa et al, 1998; Porro et al., 2000; Altfelder et al., 2001; Casey et al., 2003; Lassabatere et al., 2004, 2007). In this present study, we will attempt to explain the difference between GA sorption under static and dynamic conditions by discussing some hypothesis in relation with previous published studies and the GA-HCS system investigated here.

3.3.2. The kinetics hypothesis

The inability of the model simulation of a laboratory column experiment, to describe outflow concentrations could be related to the lack of local geochemical equilibrium in the column. Sorption in batch experiments will not include the rate-limited mass transfer due to flow. The comparison of sorption kinetic rates and the residence time of solute in the column suggested that kinetic limitations of sorption may take place in the column under hydrodynamic conditions.

The HYDRUS program code was mainly introduced because it allows for taking into account the kinetics of adsorption reactions (Equations D-xii, D-xiii, D-xiv). A first-order kinetic description in combination with the isotherm parameters (Equation D-xi) as derived from batch experiments, did not improve the modeling (data not shown). However, even when optimizing the parameters K_d , η and β to reproduce the experimental early breakthrough curve, the curve fit was not improved by adding a first order rate of reaction (ω). The best description was obtained for the isotherm parameters detailed in Table D-i and by considering local chemical equilibrium (Figure D-28).

Briefly, this macroscopic model calculation of GA transport was associated to instantaneous sorption with an increase of GA mobility in flow system. The kinetic limitations were negligible compared to the 5-fold reduction of break through time.

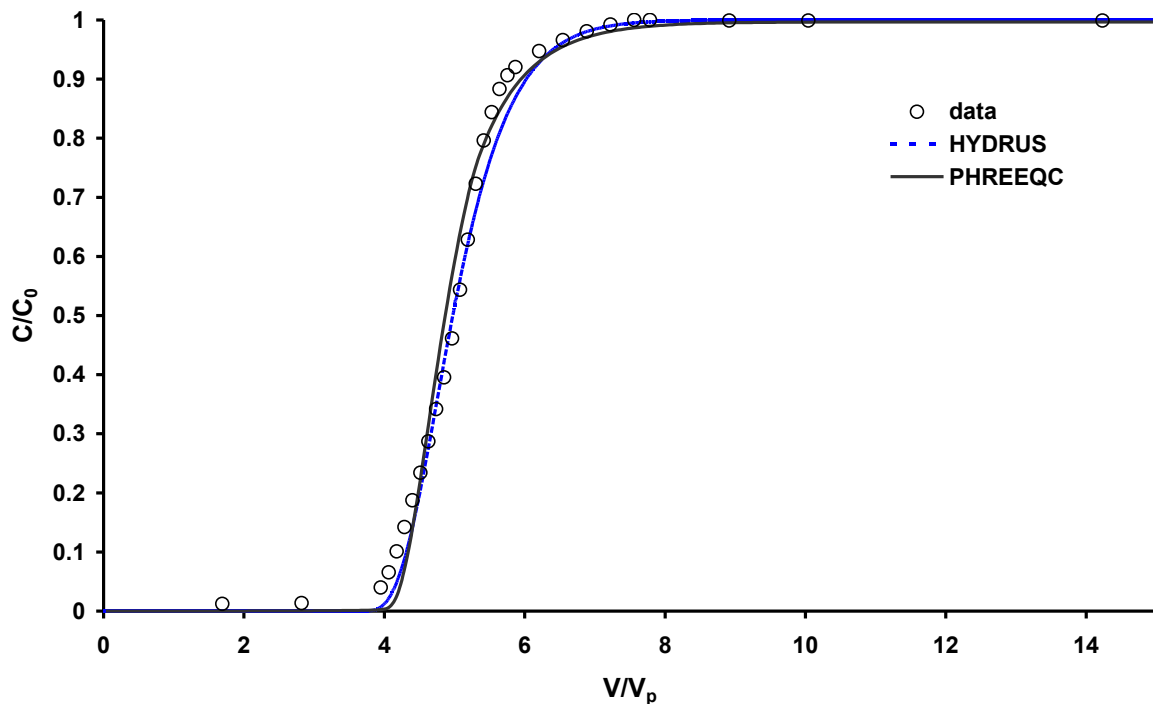


Figure D-28 : Calculated breakthrough curves (PHREEQC-2 and HYDRUS-1D) adjusted to the experimental data of $C_0 = 0.5$ mM (symbols) by fitting the accessible surface area for the SCM, and sorption coefficients for the macroscopic empirical model (Equations D-xiiD-xiii, D-xiv). For best fit values, see Table D-i.

3.3.3. The differences in sorption mechanisms

A possible cause for the discrepancy with batch data could lay in the differences in sorption properties of material and solute concentrations during transport (Meeussen, et al., 1996; 1999). The HCS solid used in the column here was the same material as was used to derive the parameters for adsorption model (Batch experiments). In addition, the adsorption model that is used to determine the adsorption parameters, was determined under a wide range of GA concentration (0.1 to 1mM), identical to the injected solution concentrations in columns.

We can imagine that the greater mobility of GA in flow system could result from the modification of sorption process under flow through conditions. In the absence of molecular-spectroscopic evidence details of the sorbed species under batch versus flow through conditions, it is difficult to test this hypothesis. Molecular characterization of dominant surface complexes on the nano-hematite particles, that may take part in column, could provide further relevant information. It should be noted that the weaker adsorption in flow system relative to batch system was not specific to the GA molecule only, since the same behavior was observed with salicylate (2-hydroxybenzoate). Indeed, HCS-column test conducted with

$C_0 = 1$ mM of salicylate and flow rate of 1ml/min, showed that the retention of salicylate in HCS-packed column ($0.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) is less than expected based on batch experiments ($\sim 3 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). So, the fast transport of GA observed here may result from the particularity of HCS-packed column rather than GA molecular surface interactions.

3.3.4 The removal of hematite particles along with retained GA

The hypothesis of hematite dispersion and Fe-colloidal transport of GA was tested by using Fe measurements and batch sorption data and SCM calculation. The total mobilized iron would correspond to about 2 mg of ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)/L in the effluent and could sorb about $1 \mu\text{mol}/\text{L}$ of GA. This amount is too low compared to total GA outflow concentration ($500 \mu\text{mol}/\text{L}$) and it cannot explain the early breakthrough of GA in the flow experiments. However, the continuous release of iron after GA breakthrough suggests that the hematite surfaces in the column may not all be immediately accessible to the gentisic acid. They may be accessed progressively, thereby inducing some mobilization of nano-particles. In a system of ferrihydrite-coated sand, Hofmann and Liang (2007) showed that citrate adsorption could induce sufficient repulsive force to disperse individual ferrihydrite colloids and release them in solution. Also, Hofmann et al. (2005) showed for ferrihydrite aggregates that intra-aggregate diffusion in nanometric pores could account for an earlier breakthrough of the sorbate.

3.3.5. The change in sorption site accessibility

In the batch experiments of the present study, the kinetic of GA adsorption was estimated to be mainly due to chemical kinetics. Intra-aggregate diffusion and diffusion through a stationary liquid film were not rate limiting according to calculations. In the column system however, the stationary liquid film around the aggregates may be more important because of less turbulent regime. The aggregate pores have a size of about 5 nm on average. Because of the small size they may be shielded by the stationary layer. Thus the intra-aggregate pores may decrease the mass transfer kinetics between mobile and immobile phases instead of accelerating it as it is seen in chromatography for slightly larger particle pores (Wu et al. 1999). To test the hypothesis of hindered accessibility of the intra-aggregate surfaces to the GA ligand, we calculated breakthrough with the SCM model parameterized as before but by adjusting the available surface area. This material characteristic parameter thus becomes an apparent parameter (Table D-i), reflecting the accessible surface of the hematite as a function of the experimental solution residence time and the flow conditions. Adjustment of this single

parameter allowed a fairly good fit of the data as shown in Figure D-28 for GA initial concentration of 0.5 mM. Simulations are equally good for the higher C_0 concentration. In addition, the simulated pH variation versus porous volume corresponds relatively well to the experimental pH curve. The ease with which the experimental breakthrough curves were fitted by just modifying this one surface parameter gives weight to the inaccessibility/intra-aggregate diffusion hypothesis discussed above.

4. Conclusion

The adsorption of gentisic acid on hematite was investigated, under both, static and dynamic conditions to get a notion of its migration behavior in soils and subsurface sediments. The interaction of GA with the nanometric iron oxide was well described by a 2-pK, surface complexation model, by postulating one type of surface site. Two complexation reactions were sufficient to describe the adsorption over a pH range of 3-10. Two surface complex structures were proposed, although they still need to be confirmed by spectroscopic evidences. Much is to be learned also on the surface of the nano-hematite particles, on the dominating crystal planes, and thus the distribution of singly, doubly and triply coordinated surface sites. All these data would be necessary for the precise characterization and a pH dependent quantitative estimate of surface species. Then a more detailed SCM model that can include microscopic molecular level details could be used.

HCS surface saturation by gentisic acid was marked by a two reaction steps in the batch experiments. About 50 % of the amount was taken up within a few minutes of contact time while attainment of steady state needed 60-100 minutes. Over the envelop calculations showed that the slow kinetic reaction could not be explained by diffusion processes so that it is most likely related to the chemical reactions at the surface. Under conditions of flow in a fixed HCS bed a very different picture came through. Here the adsorption process appeared to be limited by physical processes. A combination of enhanced film diffusion at the particles surfaces and retarded access to the sorption sites located inside the HCS aggregates might be a hypothesis to account for a 7-fold decrease in sorption. The development of a stagnant water layer around the immobile phases is extensively being studied for chromatographic columns but little is known for mineral heterogeneous particles. In particular small particle sizes,

irregular surfaces and patchy distribution of nanoporous aggregates as it is the case for the HCS used here, should be explored further.

The consequences of the strongly limited adsorption under flow conditions is that transport of contaminants in soils and sediments can be faster than expected based on batch experiments due to lower accessibility of the surface. We propose that more attention should be paid to this aspect in contaminant transport studies.

Acknowledgements

We thank Dr. Roy A. Wogelius and two anonymous reviewers for their time and effort in critically evaluating the manuscript, and for their constructive suggestions and helpful comments that have improved the manuscript.

VII. Adsorption du gentisate sur le quartz-Roth ferrihydrite en colonne

La ferrihydrite est connue pour avoir une capacité de sorption du gentisate plus élevée que la goëthite et l'hématite (Hanna, 2007a). En utilisant le matériau quartz Roth-ferrihydrite décrit au chapitre B Matériaux et Méthodes, qui présente une teneur en fer particulièrement importante (22 % en masse), nous avons réalisé une expérience d'adsorption en colonne dans le but d'observer le complexe de surface qui se forme.

Une solution d'acide gentisique à 1 mM avec NaCl à 10 mM comme électrolyte de fond a été injectée en continu dans la colonne à 1 mL/min.

Cependant, dès l'entrée en contact de la solution avec le lit fixe au bas de la colonne, un changement de teinte de la ferrihydrite est survenu, passant du brun à une couleur presque noire. Ce front coloré a progressé en hauteur dans la colonne au cours de l'expérience et l'éluat est apparu coloré dès la percée, traduisant la présence de fer complexé par le gentisate. Le gentisate a été détecté en sortie après l'injection de 25 Vp, et la percée complète est atteinte après 40 Vp environ.

L'hypothèse qu'on peut avancer est celle d'un changement de phase ou changement de degré d'oxydation du fer. La littérature mentionne la possibilité de dissolution réductive de la ferrihydrite par voie biologique (Benner et al., 2002) ou chimique (Pedersen et al., 2006) : d'autre part, Stack et al. (2004) ont étudié en détail les transferts électroniques impliqués dans la dissolution réductive de l'hématite par l'hydroquinone, qui présente une grande ressemblance avec l'acide gentisique (Figure D-29).



Figure D-29 : Analogie entre l'acide gentisique et l'hydroquinone, qui s'oxyde en quinone lorsqu'elle réduit la ferrihydrite.

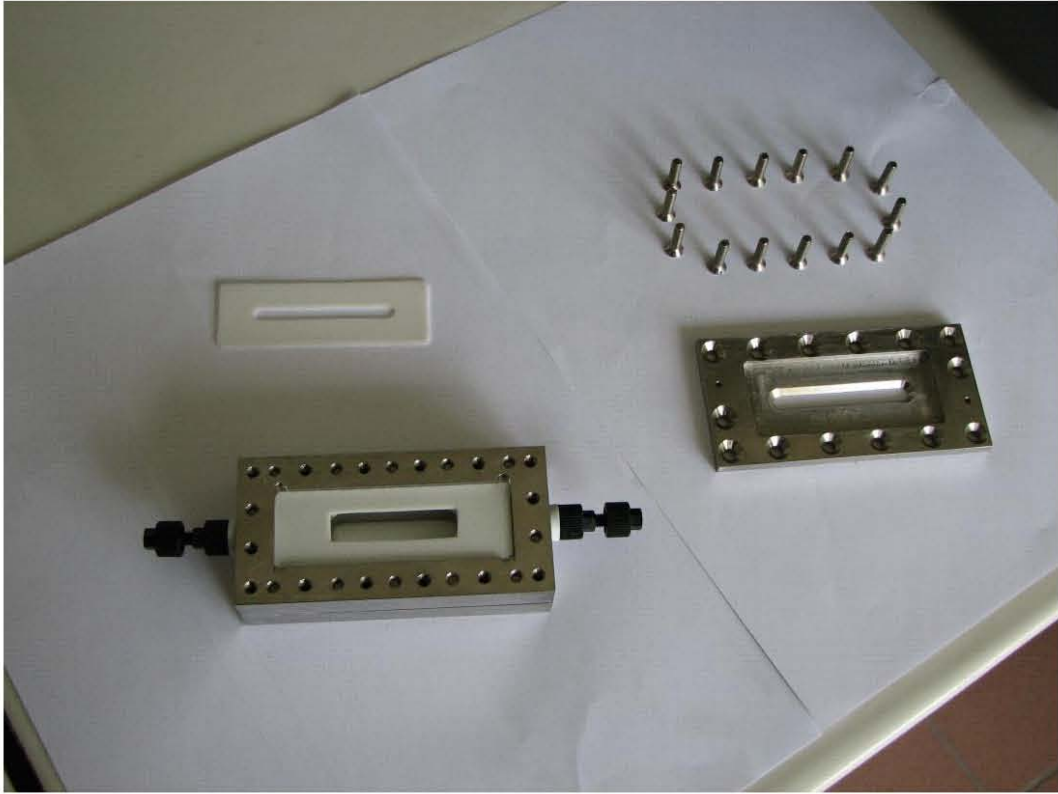
Dans le cas présent, on peut imaginer une transformation du Fe (III) de la ferrihydrite en Fe^{2+} qui passe en phase aqueuse et s'adsorbe à nouveau sur la ferrihydrite un peu plus loin dans la colonne. Cette réadsorption pourrait donner naissance à de la magnétite ($\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$). Pour tenter de confirmer la présence de magnétite, un spectre Mössbauer du matériau a été réalisé après l'expérience en colonne, à température ambiante comme celui du matériau de départ. Cependant, aucune modification de l'allure du spectre ni des paramètres hyperfins n'est décelable par rapport au spectre présenté au chapitre B Matériaux et Méthodes. La transformation qui justifie le changement de couleur n'affecte pas la ferrihydrite en volume. Aux phénomènes d'adsorption s'ajoute donc probablement une réaction d'oxydoréduction qui dépasse le cadre que nous avons fixé dans cette étude. C'est pourquoi nous n'avons pas approfondi davantage la question. L'analyse de l'éluat par chromatographie liquide (HPLC)

après la percée permettrait de déterminer sous quelle forme se présente l'acide gentisique après la réaction.

VIII. Vers des spectroscopies *in situ* avec une cellule adaptée

Même si on admet que les complexes de surface qui se sont formés en conditions dynamiques ne sont pas affectés quand on recueille le solide, les informations spectroscopiques *ex situ* relatives à l'adsorption ont l'inconvénient de ne donner qu'une image de la situation finale dans la colonne. Les étapes intermédiaires, en particulier les stades précoces de la sorption, ne sont accessibles qu'en interrompant l'expérience pour démonter la colonne sans atteindre la percée complète. Les comparaisons entre expériences sont de toutes façons difficiles en raison de la reproductibilité limitée des manipulations.

L'idée de tester la faisabilité d'un suivi spectroscopique *in situ* est apparue plus facilement réalisable en Raman qu'en infrarouge. En effet, la technique de réflexion totale atténuée est la seule en infrarouge capable de s'adapter à un milieu poreux de type batch ou colonne. Par conséquent, le cristal ATR doit constituer directement une paroi du réacteur, à moins d'équiper la colonne d'une fibre optique en son sein mais cette voie pose le problème du remplissage et compactage du matériau autour de la fibre. Au contraire, pour acquérir des spectres Raman *in situ*, il suffit que le réacteur possède d'un côté une paroi transparente autour de la longueur d'onde du laser. Le faisceau sera focalisé à l'interface entre la paroi et la phase adsorbante immergée. Ces considérations nous ont amenés à réaliser une mini-colonne ou cellule présentée à la Figure D-30.



D-30

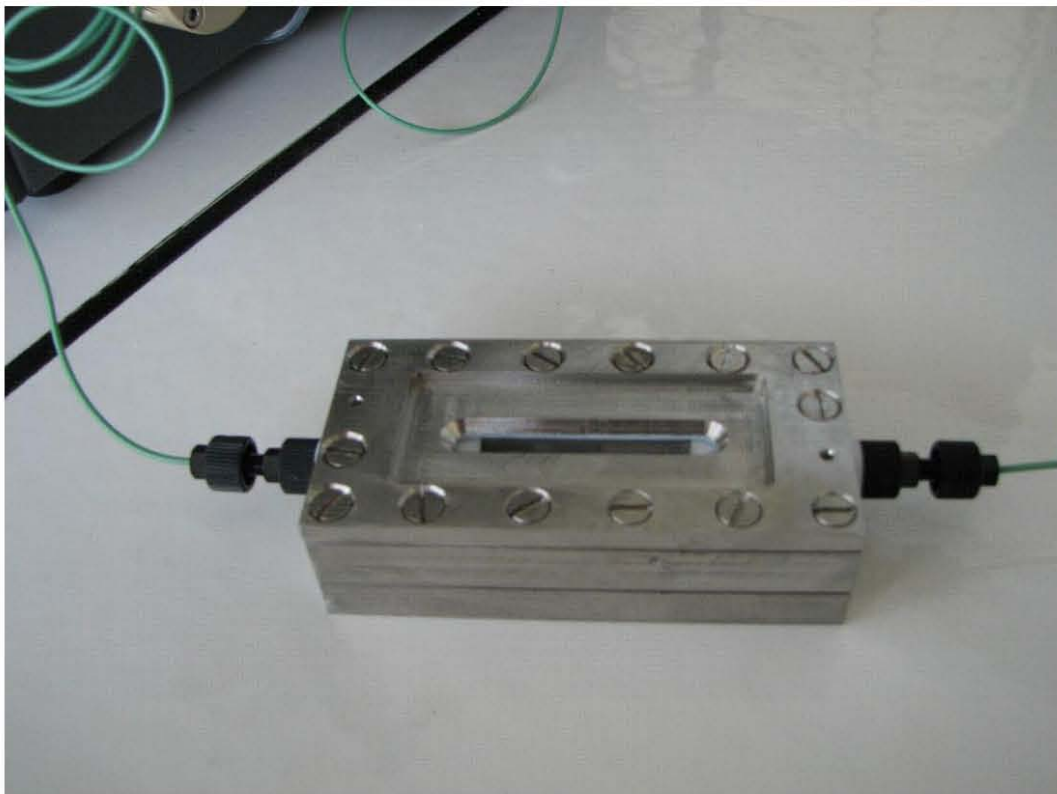
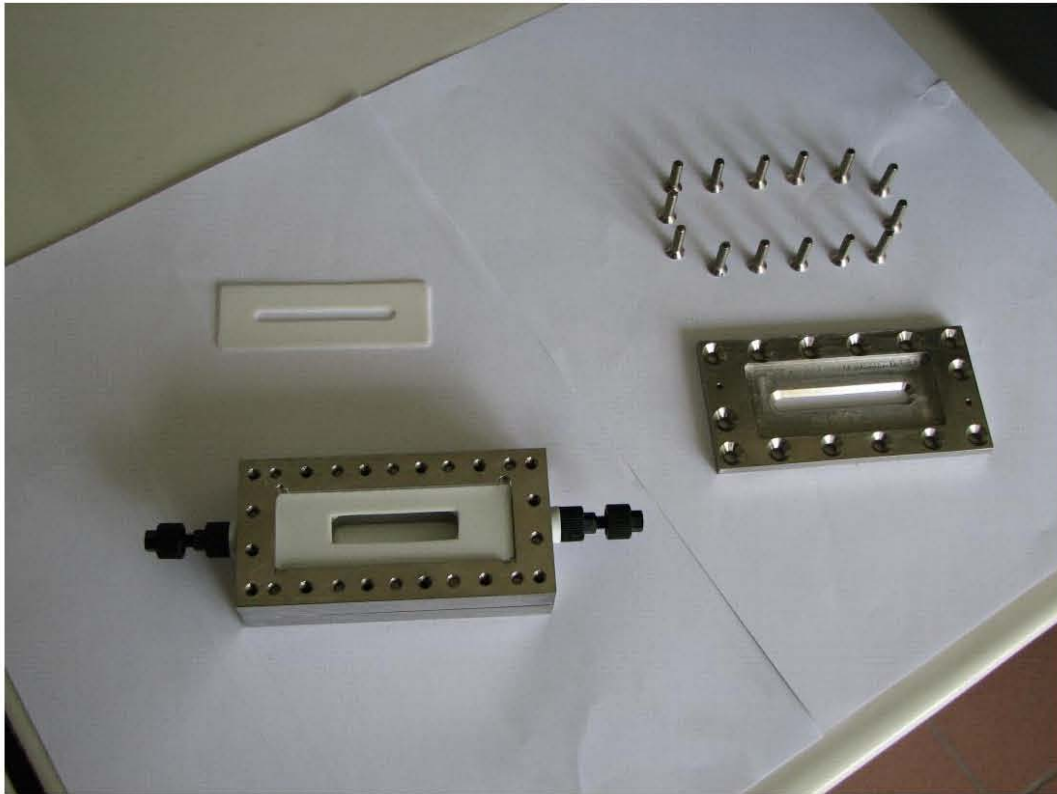


Figure D-31 : Photographies de la mini-colonne en acier inoxydable démontée pour son remplissage (vue supérieure) et en service dans le circuit de l'Äktaprime (vue inférieure).

Elle est réalisée en acier inoxydable massif, l'étanchéité entre les trois pièces (fond, paroi latérale, couvercle) est assurée par des joints découpés dans une feuille de téflon. L'espace intérieur a une section carrée ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), et une longueur de 4 cm soit un volume de 4 cm^3 . Il est limité du côté supérieur par une vitre en verre du type lame de microscope (épaisseur 1 mm). La cellule est prévue pour une utilisation en position horizontale, par exemple directement sous l'objectif du microscope confocal associé au spectromètre Raman. A terme, il faudrait disposer d'un microspectromètre Raman autonome et disponible pour suivre en continu des manipulations en colonne. L'orifice d'entrée situé à une extrémité est positionné plus proche du fond que l'orifice de sortie à l'autre extrémité, plus proche de la vitre. Cette configuration améliore l'évacuation de bulles d'air éventuelles et la circulation dans toute la cellule de façon à garantir la saturation en eau de l'espace central renfermant le lit fixe. Les orifices d'entrée et de sortie sont munis chacun d'une grille en nylon ($10 \mu\text{m}$) de même nature que celles qui équipent la colonne XK 26/40.

Le remplissage de la cellule s'effectue par la face supérieure, avant d'appliquer la vitre et de visser le couvercle. Comme il n'est pas possible de tasser le contenu avec un piston, nous avons obtenu une meilleure répartition de la poudre dans la cellule en procédant à des ajouts par couches successives humidifiées à chaque fois par quelques gouttes d'eau et pressées avec une spatule. La masse de quartz Roth placée de cette façon à l'intérieur est égale à 5,6 g, ce qui donne une masse volumique apparente de $1,4 \text{ g/cm}^3$, identique à celle obtenue dans une colonne classique. Cette cellule de faible volume poreux devait autoriser des expériences assez rapides, même en utilisant le plus faible débit que fournit la pompe de l'Åktaprime ($0,1 \text{ mL/min}$).

Cependant, deux problèmes ont freiné notre progression et conduit à la mise en attente de la cellule :

- au cours des tests à vide puis avec du quartz Roth nu, l'étanchéité était difficile à obtenir, au prix d'un compromis sur le serrage des vis. Nous avons constaté de nombreuses fuites au niveau de la vitre. En cas de serrage plus important, malgré une progression aussi régulière que possible sur tout le pourtour, la répartition inégale des contraintes entraînait fréquemment une rupture de la vitre.

- le remplissage à ras-bord de la cellule était toujours délicat. Si le niveau de remplissage est trop élevé, la vitre casse lors du serrage. Si le solide n'arrive pas au contact de la vitre, la gravité l'aidant à se tasser, une lame d'eau se forme juste sous la vitre et constitue un passage préférentiel. La conséquence est immédiatement visible sur les traçages, caractérisés par une percée précoce et une longue traînée. C'est la raison pour laquelle cette cellule n'a pas donné pour l'instant les résultats escomptés.

Toutefois, sans parler d'adsorption, les spectres Raman de GCS en condition humide dans la cellule sont tout à fait exploitables et montrent le potentiel de ce montage.

IX. Bilan

L'adsorption du salicylate sur GCS en batch comme en colonne conduit essentiellement à un complexe mononucléaire bidenté, avec une structure de chélate impliquant un oxygène carboxylique et l'oxygène phénolique en ortho, tous deux liés au même atome de fer de la surface de la goëthite.

En l'absence d'observations spectroscopiques, deux réactions ont été proposées pour décrire l'adsorption du gentisate sur HCS, dont les caractérisations de surface ont été moins approfondies.

Cependant, en confrontant les 4 expériences qui croisent les deux molécules organiques et les deux assemblages minéraux, deux grandes conclusions se dégagent :

- selon que la molécule envoyée est le gentisate ou le salicylate, la courbe de percée de l'acide salicylique présente deux marches sur GCS et dans une moindre mesure HCS, ce qu'on n'observe pas avec l'acide gentisique. Systématiquement, une hausse de pH d'environ 0,5 unité accompagne la première marche, et pourrait modifier légèrement l'adsorption selon la tendance indiquée par le saut de sorption. Mais l'effet du pH seul n'est pas suffisant pour expliquer le comportement du salicylate sur GCS. Des mesures en chromatographie ionique attestent de la présence de silicates dans l'éluat, avec une concentration maximale au moment de l'étape intermédiaire de la percée. Qualitativement et quantitativement, l'intervalle qui sépare les deux fronts s'explique par un mécanisme d'échange de surface au cours duquel les anions salicylates remplacent des silicates initialement adsorbés et qui occupaient une partie des sites réactifs de la goëthite en surface du quartz.

- pour les deux molécules sur HCS, les quantités sorbées en batch dépassent nettement celles sorbées en colonne. Ceci suggère que l'équilibre d'adsorption n'est pas atteint en colonne soit à cause de l'accessibilité limitée des sites de sorption, soit parce que l'adsorption en batch met en jeu aussi un complexe de sphère externe instable en colonne. Dans un cas comme dans l'autre, les propriétés de surface de l'hématite nanoparticulaire sur le quartz sont mises en cause.

Les spectres infrarouges des espèces sorbées attestent que le comportement de sorption de GCS est nettement différent de celui de la goëthite pure. Nous avons mis en évidence une hétérogénéité spatiale au niveau des sites réactifs de surface, certains étant déjà occupés à cause des silicates adsorbés au cours du processus de synthèse. Il serait intéressant d'envisager sur GCS des expériences comparatives avec d'autres sondes en colonne et en batch. L'acétate, par exemple, est incontournable pour la famille des petites molécules organiques et simple à étudier du point de vue spectral. Le phtalate représente aussi un candidat d'intérêt.

Conclusion et perspectives

Les interfaces solide-liquide jouent un rôle important dans les cycles biogéochimiques des éléments et le transfert des espèces dans les milieux naturels. Les oxydes métalliques sont les principaux régulateurs des processus de sorption dans les sols, en particulier dans les milieux pauvres en matière organique et en argiles. En effet, les mécanismes physico-chimiques de sorption et d'oxydo-réduction à l'interface oxyde-eau contrôlent le devenir des espèces organiques et/ou métalliques dans les sols. L'enjeu de cette problématique pour les ressources en eau justifie les études visant à évaluer le rôle des oxydes métalliques et surtout les oxydes de fer dans le transport réactif. Les connaissances sur la chimie de surface des oxydes proviennent presque uniquement d'expériences conduites sur des phases minérales modèles (pures). Comme le montre ce mémoire sur un exemple, ces données ne peuvent être extrapolées aux assemblages minéraux complexes typiquement présents dans les sols. Les caractéristiques des oxydes de fer synthétisés au laboratoire ne permettent pas une bonne description et représentation des systèmes minéraux mixtes naturels. Bien que ces minéraux soient bien caractérisés ce qui permet une parfaite compréhension des propriétés de surface à l'échelle moléculaire, l'extrapolation des données obtenues pour le développement d'un modèle de transfert à grande échelle reste discutable. En conséquence, la prédiction de la mobilité des espèces polluantes dans les milieux poreux peut être biaisée.

Pour dépasser ce problème, notre stratégie a consisté à confronter des données structurales et moléculaires obtenues par spectrométrie de vibration aux données macroscopiques de transfert des solutés à travers un milieu minéral poreux constitué d'oxydes, dans des conditions d'écoulement à l'équilibre ou hors équilibre. Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse contribuent à identifier et modéliser les mécanismes physico-chimiques qui gouvernent le transfert d'espèces organiques solubles à l'interface oxyde-solution aqueuse.

Nous avons synthétisé dans cette étude des matériaux minéraux associant un sable et un oxyde de fer, la goëthite ou l'hématite, respectivement obtenu par précipitation (GCS, *Goethite Coated Sand*) ou par déposition sur le sable (HCS, *Hematite Coated Sand*). Le milieu poreux obtenu est un système hétérogène du point de vue chimique et textural, constitué de particules minérales solides plus ou moins agrégées. Contrairement à toutes les études de transport publiées jusque là, nous nous sommes orientés vers des nouveaux matériaux minéraux à la fois modèles et représentatifs des assemblages minéraux naturels. Modèles au sens où ils n'associent pas plus de deux phases en vue d'une compréhension approfondie de la sorption, et représentatifs car nous avons essayé de reproduire des conditions de formation naturelles qui conduisent à une phase d'oxyde intimement liée aux autres constituants minéraux. La dissolution de fines particules de quartz pendant le dépôt de l'oxyde de fer peut générer des quantités non-négligeables de silice dissoute, comme on l'a montré dans le cas de GCS. Les particules de goëthite formées en présence de quartz sont plus petites et ont une plus grande surface spécifique que celles formées en l'absence de quartz. De plus, les investigations infrarouges ont révélé que la silice dissoute peut être sorbée chimiquement à la surface des oxydes de fer au niveau des groupes Fe-OH de surface. Obtenues par deux méthodes différentes, la goëthite et l'hématite sur le quartz présentent une bonne stabilité chimique c'est-à-dire une faible dissolution dans des conditions chimiques variées. D'après l'étude infrarouge, les hydroxyles de surface du quartz sont impliqués dans le dépôt d'oxyde de fer tandis que les spectres Raman montrent la contrainte mécanique exercée par les oxydes sur le réseau cristallin du quartz. Ces résultats justifient la forte adhésion de l'oxyde sur le support de quartz. A l'image des phases présentes dans le sol, c'est l'oxyde de

fer déposé sur les grains de sable qui confère au matériau global sa réactivité vis-à-vis de molécules en solution.

Deux anions organiques, salicylate et gentisate, bases conjuguées des acides salicylique et gentisique, ont servi de sondes moléculaires dans les études d'adsorption sur les assemblages minéraux, à la fois en batch et en colonne, dans des conditions physico-chimiques et hydrodynamiques contrôlées. La compréhension des interactions à l'échelle moléculaire a été nécessaire pour expliquer les mécanismes qui contrôlent le devenir et le transport de ces solutés dans les sols. Nous avons couplé nos mesures des paramètres macroscopiques (pH, concentrations) aux observations spectroscopiques infrarouges et Raman des espèces sorbées.

Les quantités adsorbées à l'équilibre en batch et en colonne sont identiques, et la faible évolution des courbes de percée en fonction du débit montrent que l'équilibre thermodynamique local est atteint dans ces systèmes. Le salicylate et le gentisate, malgré leurs structures très voisines, ont affiché des comportements très différents dans des colonnes de GCS. Le salicylate conduit à des courbes de percée à deux fronts en raison de son aptitude à déplacer les anions silicates préalablement adsorbés sur la goëthite en quantité importante. L'apparition du premier front de la courbe de percée du salicylate est liée à la capacité de rétention initiale du solide en colonne, qui est dépendante de la vitesse de pore. Le deuxième front de même que la percée complète correspond à la capacité de sorption totale déduite des expériences en batch. La conséquence la plus marquante d'une telle adsorption en conditions de flux est que le transport de polluants dans les sols et sédiments peut être mal décrit en présence de silicates préalablement sorbés sur les phases réactives de fer. Cette singularité par rapport au gentisate tient aux propriétés structurales des complexes de sorption que génère le salicylate vis-à-vis de l'assemblage GCS, conduisant à des constantes d'adsorption « plus fortes ». Ces deux molécules aux structures très voisines, représentatives des matières organiques rencontrées dans les systèmes environnementaux, indiquent que différents comportements sont obtenus à l'interface goëthite-eau par la simple présence de silicates adsorbés.

Sur le solide HCS, il faut noter d'abord que la quantité de gentisate ou salicylate adsorbée en batch est nettement plus grande que celle qui est retenue en colonne. Ce comportement, indépendant de la molécule, viendrait avant tout du système HCS (nanohématite sur quartz) en colonne. La courbe de percée du salicylate à travers HCS présente un léger décrochement qui suggère deux fronts. Toutefois son allure diffère peu de celle du gentisate car la réactivité de surface de l'hématite est peu affectée par des silicates. Les mécanismes d'adsorption du gentisate sur HCS n'ont pas pu être identifiés sans équivoque car la quantité adsorbée est trop faible pour que les techniques spectroscopiques apportent des informations. L'écart constaté entre batch et colonne pourrait s'expliquer par la formation d'un complexe de sphère externe qui n'apparaîtrait qu'en batch car les conditions hydrodynamiques lui seraient défavorables.

Le fait que la sorption d'une molécule sur un minéral en batch ne permette pas de prédire son transport dans une colonne a été déjà largement étudié et plusieurs causes ont été avancées : la possibilité de transfert colloïdal en colonne, des non-équilibres physiques (limitation par la diffusion) et chimiques (cinétique d'adsorption lente) notamment. Notre approche dans le cas d'assemblages de phases minérales a mis en évidence d'autres raisons à l'origine de comportements particuliers en colonne : la présence sur la phase réactive d'espèces comme les silicates ou carbonates qui occupent une partie des sites réactifs, et l'existence en colonne de complexes différents de ceux qui se forment en batch. Ce travail démontre que l'adsorption sur un assemblage binaire de phases minérales ne peut être prédite en considérant une somme pondérée des composants minéraux individuels. Dans les conditions environnementales, la mobilité des composés organiques dans les milieux

hétérogènes mixtes peut être accrue par rapport à ce qu'on attendrait des expériences en batch à l'équilibre.

L'objectif initial a été atteint dans le cas du salicylate sur GCS : la spéciation du salicylate à l'interface goëthite-solution aqueuse a été établie et modélisée. Les spectres infrarouges du salicylate sorbé montrent une différence de réactivité entre la goëthite associée avec une autre phase (le quartz) et la goëthite à l'état pur. En travaillant sur GCS, nous avons réussi à mieux comprendre l'impact des silicates sur le transfert des espèces organiques dissoutes. L'effet des espèces silicatées, pourtant omniprésentes dans la phase aqueuse de nombreux sols, avait été très peu pris en compte jusqu'à présent. En revanche, les caractérisations de la surface des nanoparticules d'hématite dans HCS restent à approfondir.

La qualité de description atteinte par le modèle de transport dépend directement des informations disponibles sur le système à l'échelle moléculaire. En retenant un minimum de paramètres, nous avons limité la complexité du modèle d'adsorption fondé sur des équilibres de complexation de surface. L'application d'un modèle détaillé nécessite une parfaite compréhension de la réactivité des sites de surface qui peut être obtenue pour un échantillon simple synthétisé au laboratoire : l'identification des faces cristallines, par exemple, est possible dans le cas de phases pures individuelles. Cependant, arriver à ce niveau de détail devient extrêmement délicat dans le cas d'assemblages minéraux, sans aller au-delà d'un oxyde associé à du sable. En effet, il faut disposer d'un grand nombre de données cristallographiques et microscopiques détaillées pour le solide seul mais aussi pour le complexe de surface formé avec la molécule.

Dans le cadre d'un projet plus global, cette thèse fournit la base à l'étude d'une colonne spécialement conçue pour de la spectroscopie *in situ*. L'approche initiée ici pour comparer précisément l'adsorption en batch et en colonne n'a pas été menée jusqu'à son terme. Le suivi spectroscopique se révélerait plus pertinent encore s'il fournissait des informations en cours de sorption et en fonction de la position dans la colonne. Avec notre montage actuel, les complexes de sphères externes, par exemple, risquent d'être perturbés lors du démontage de la colonne. Seules des observations spectroscopiques *in situ* permettraient de s'affranchir de ce problème. Un développement instrumental envisageable serait d'équiper une colonne avec une fibre optique à l'intérieur pour collecter des spectres infrarouges en mode ATR offrant la possibilité d'un traitement chimométrique afin de décrire les éventuelles évolutions fines non discernables sur une analyse *a posteriori*. Un microspectromètre Raman fonctionnant en rétrodiffusion permettrait aussi de suivre *in situ* et en temps réel, l'évolution des phases solides exposées à la circulation de la solution. Les résultats déjà obtenus soulignent l'utilité de notre approche microscopique par les spectroscopies de vibration dans l'étude du transfert de solutés dans les milieux poreux. La combinaison des données microscopiques et macroscopiques, des données du batch et de la colonne, doit être encouragée dans les études à venir. Ce type d'étude systématique qui associe des techniques de caractérisation vibrationnelle *in situ* de la phase solide percolée et de la phase liquide et la maîtrise des différents paramètres du milieu constitue une approche prometteuse.

Références

1. Ainsworth, C. C.; Girvin, D. C.; Zachara, J. M.; Smith, S. C. (1989) Chromate adsorption on goethite: effects of aluminum substitution. *Soil Science Society of America Journal* **53**, 411-418.
2. Allen, H. E.; Chen, Y. T.; Li, Y. M.; Huang, C. P.; Sanders, P.F. (1995) Soil partition coefficients for Cd by column desorption and comparison to batch adsorption measurements. *Environmental Science and Technology* **29**, 1887-1891.
3. Altfelder, S.; Streck, T.; Maraqa, M. A.; Voice, T. C. (2001) Nonequilibrium sorption of dimethylphthalate-compatibility of batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal* **65(1)**, 102-111.
4. Anastasio, C.; Martin, S.T. (2001) Atmospheric nanoparticles. In: J.F. Banfield and A. Navrotsky, Editors, *Nanoparticles and the Environment*, Mineralogical Society of America, pp. 293–349 Review in *Mineralogical Geochemistry* 44.
5. Asell, Jean F.; Nicol, Malcolm. (1968) Raman spectrum of α -quartz at high pressures. *Journal of Chemical Physics* **49(12)**, 5395-5399.
6. Atkinson, R. J.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. (1968) Crystal nucleation in Fe(III) solutions and hydroxide gels. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **30(9)**, 2371-2381.
7. Bahr, Jean M.; Rubin, Jacob. (1987) Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions. *Water Resources Research* **23(3)**, 438-452.
8. Bajracharya, K.; Vigneswaran, S. (1990) Adsorption of cadmium and zinc in saturated soil columns: mathematical models and experiments. *Environmental Technology* **11(1)**, 9-24.
9. Balistrieri, Laurie S.; Murray, James W. (1987) The influence of the major ions of seawater on the adsorption of simple organic acids by goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51(5)**, 1151-1160.
10. Baltpurvins, Karlis A.; Burns, Robert C.; Lawrance, Geoffrey A.; Stuart, Alan D. (1996) Effect of pH and Anion Type on the Aging of Freshly Precipitated Iron(III) Hydroxide Sludges. *Environmental Science and Technology* **30(3)**, 939-944.
11. Banfield, J. F.; Welch, S.; Zhang, H.; Ebert, T.; Peen, R. L. (2000) The role of aggregation in crystal growth and transformations in nanophase FeOOH biomineralization products. *Science* **289**, 751-754.
12. Banin, A.; Ben-Shlomo, T.; Margulies, L.; Blake, D. F.; Mancinelli, R. L.; Gehring, A. U. (1993) The nanophase iron mineral(s) in Mars soil. *Journal of Geophysical Research [Planets]* 98(E11), **20**, 831-853.

13. Barber, L. B.; Thurman, E. M.; Runnells, D. D. (1992) Geochemical heterogeneity in a sand and gravel aquifer: effect of sediment mineralogy and particle size on the sorption of chlorobenzenes. *Journal of Contaminant Hydrology* **9(1-2)**, 35–54.
14. Bardot, F.; Villieras, F.; Michot, L. J.; Francois, M.; Gerard, G.; Cases, J. M. (1997) Application of very low relative pressure adsorption volumetry to study superficial properties of clay minerals. Clays for Our Future, Proceedings of the International Clay Conference, 11th, Ottawa, Ont., June 15-21, 339-344.
15. Barnett, M. O.; Jardine, P. M.; Brooks, S. C.; Selim, H. M. (2000) Adsorption and transport of uranium(VI) in subsurface media. *Soil Science Society of America Journal* **64**, 908-917.
16. Barron, Vidal; Torrent, Jose. (1996) Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **177(2)**, 407-410.
17. Bedarida, Federico; Flamini, F.; Grubessi, O.; Pedemonte, G. M. (1973) Hematite to goethite surface weathering. Scanning electron microscopy. *American Mineralogist* **58(7-8)**, 794-795.
18. Benner, Shawn G.; Hansel, Colleen M.; Wielinga, Bruce W.; Barber, Theresa M.; Fendorf, Scott. (2002) Reductive Dissolution and Biomineralization of Iron Hydroxide under Dynamic Flow Conditions. *Environmental Science and Technology* **36(8)**, 1705-1711.
19. Bennett, P. C. (1991) Quartz dissolution in organic-rich aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**, 1781-1797.
20. Bersani, D.; Lottici, P. P.; Montenero, A. (1999) Micro-Raman investigation of iron oxide films and powders produced by sol-gel syntheses. *Journal of Raman Spectroscopy* **30(5)**, 355-360.
21. Bertsch, P. M.; Seaman, J. C. (1999) Characterization of complex mineral assemblages: Implications for contaminant transport and environmental remediation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **96**, 3350–3357.
22. Bi, E.; Schmidt, T. C.; Haderlein, S. B. (2006) Sorption of heterocyclic organic compounds to reference soils: Column studies for process identification. *Environmental Science and Technology* **40(19)**, 5962-5970.
23. Biber, M. V.; Stumm, W. (1994) An *In-Situ* ATR-FTIR Study: The Surface Coordination of Salicylic Acid on Aluminium and Iron(III) Oxides. *Environmental Science and Technology* **28**, 763-768.
24. Blot, A. (2004) Caractérisation des chapeaux de fer en milieu latéritique cuirassé. *Comptes-rendus de Géoscience* **336**, 1473-1480.
25. Boily, J.-F.; Nilsson, N.; Persson, P.; Sjöberg, S. (2000) Benzenecarboxylate surface complexation at the goethite (α -FeOOH)/water interface: II. Linking IR spectroscopic

observations to mechanistic surface complexation models for phthalate, trimellitate and pyromellitate. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 3453-3470.

26. Boily, J.-F.; Lutzenkirchen, J.; Balmes, O.; Beattie, J.; Sjöberg, S. (2001) Modeling proton binding at the goethite (α -FeOOH)-water interface. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **179(1)**, 11-27.

27. Boily, J.-F.; Staffan, J.; Personn, P. (2005) Structures and stabilities of Cd(II) and Cd(II)-phtalate complexes at the goethite/water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 3219-3235.

28. Boily, Jean-Francois; Felmy, Andrew R. (2008) On the protonation of oxo- and hydroxo-groups of the goethite (α -FeOOH) surface: A FTIR spectroscopic investigation of surface O-H stretching vibrations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72(14)**, 3338-3357.

29. Bolboaca, M.; Iliescu, T.; Kiefer, W. (2004) Infrared absorption, Raman, and SERS investigations in conjunction with theoretical simulations on a phenothiazine derivative. *Chemical Physics* **298(1-3)**, 87-95.

30. Bond, W. J.; Phillips, I. R. (1990) Cation Exchange Isotherms Obtained with Batch and Miscible-Displacement Techniques. *Soil Science Society of America Journal* **54**, 722-728.

31. Borer, P.; Hug, S.-J.; Sulzberger, B.; Kraemer, S.M.; Kretzschmar, R. (2009) ATR-FTIR spectroscopic study of the adsorption of desferrioxamine B and aerobactin to the surface of lepidocrocite (γ -FeOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 4661-4672.

32. Borggaard, O. K. (1983) The influence of iron oxides on phosphate adsorption by soil. *Journal of Soil Science* **34**, 333-341.

33. Broekmans, Maarten A. T. M.. (2004) Structural properties of quartz and their potential role for ASR. *Materials Characterization* **53(2-4)**, 129-140.

34. Brooks, S. C.; Herman, J. S. (1998) Rate and extent of cobalt sorption to representative aquifer minerals in the presence of a moderately strong organic ligand. *Applied Geochemistry* **13**, 77-88.

35. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. (1938) Adsorption of gases in the multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* **60**, 309-319.

36. Brusseau, M. L.; Jessup, R. E.; Rao, P. S. C. (1989) Modeling the transport of solutes influenced by multiprocess nonequilibrium. *Water Resources Research* **25(9)**, 1971-1988.

37. Brusseau, Mark L. (1991) Application of a multiprocess nonequilibrium sorption model to solute transport in a stratified porous medium. *Water Resources Research* **27(4)**, 589-595.

38. Buol, S. W.; Southard, R. J.; Graham, R. C.; McDaniel, P. A. (2003) Soil Genesis and Classification. Fifth Edition. Iowa State Press, Ames, IA, USA., 512 p.

39. Bürge-Weirich, D.; Behra, P.; Sigg, L. (2003) Adsorption of Copper, Nickel, and Cadmium on Goethite in the Presence of Organic Ligands. *Aquatic Geochemistry* **9**, 65-85.
40. Bürgisser, C. S.; Cernik, M.; Borkovec, M.; Sticher, H. (1993) Determination of Nonlinear Adsorption Isotherms from Column Experiments: An Alternative to Batch Studies. *Environmental Science and Technology* **27**, 943-948.
41. Bürgisser, C. S.; Scheidegger, A. M.; Borkovec, M.; Sticher, H. (1994) Chromatographic Charge Density Determination of Materials with Low Surface Area. *Langmuir* **10(3)**, 855-860.
42. Burneau, A.; Barres, O.; Gallas, J.-P.; Lavalley, J. C. (1990a) Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interaction with water. *Langmuir* **6(8)**, 1364-1372.
43. Burneau, A.; Barres, O.; Vidal, A.; Balard, H.; Lignier, G.; Papirer, E. (1990b) Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 3. DRIFT characterization of grafted n-hexadecyl chains. *Langmuir* **6(8)**, 1389-1395.
44. Burneau, A.; Lambert, B.; Barres, O.; Gallas, J. P.; Lavalley, J. C. (1994) Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of silica surfaces. *Advances in Chemistry Series* **234**(Colloid Chemistry of Silica), 199-222.
45. Burneau, A.; Carteret, C. (2000) Near infrared and *ab initio* study of the vibrational modes of isolated silanol on silica. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2(14)**, 3217-3226.
46. Cabral-Prieto, A.; Reyes-Felipe, A. A.; Siles-Dotor, M. G. (1998) Synthesis and characterization of nanophasic goethite. *Nanostructured Materials* **10(2)**, 311-326.
47. Cambier, P. (1986a) Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: I. Interpretation of hydroxyl and lattice vibration frequencies. *Clay Minerals* **21(2)**, 191-200.
48. Cambier, P. (1986b) Infrared study of goethites of varying crystallinity and particle size: II. Crystallographic and morphological changes in series of synthetic goethites. *Clay Minerals* **21(2)**, 201-210.
49. Casey, F. M.; Larseng G. L.; Hakk, H.; Šimůnek, J. (2003) Fate and Transport of 17 β -Estradiol in Soil-Water Systems. *Environmental Science and Technology* **37**, 2400-2409.
50. Chang, C. M.; Wang, M. K.; Chang, T. W.; Lin, C.; Chen, Y. R. (2001) Transport modelling of copper and cadmium with linear and nonlinear retardation factor. *Chemosphere* **43(8)**, 1133-1139.
51. Chang, T.W.; Wang, M.K. (2002) Assessment of sorbent/water ratio effect on adsorption using dimensional analysis and batch experiments. *Chemosphere* **48**, 419-426.
52. Cheng, T.; Barnett, M. O.; Roden, E. E.; Zhuang, J. (2004) Effects of phosphate on uranium(VI) adsorption to goethite coated sand. *Environmental Science and Technology* **38(22)**, 6059-6065.

53. Cheng, Tao; Barnett, Mark O.; Roden, Eric E.; Zhuang, Jinling. (2007) Reactive transport of uranium(VI) and phosphate in a goethite-coated sand column: An experimental study. *Chemosphere* **68(7)**, 1218-1223.
54. Chorover, J.; Choi, S.; Rotenberg, P.; Serne, R. J.; Rivera, N.; Strepka, C.; Thompson, A.; Mueller, K.; O'Day, P. (2008) Silicon control of strontium and cesium partitioning in hydroxide-weathered sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 2024-2047.
55. Christensen, A. Noerlund; Convert, P.; Lehmann, M. S. (1980) Hydrothermal crystal growth rate of goethite and hematite from amorphous iron(III) hydroxide investigated by x-ray diffraction and neutron diffraction. *Acta Chemica Scandinavica, Series A: Physical and Inorganic Chemistry* **A34(10)**, 771-776.
56. Colleparidi, Mario; Massidda, Luigi; Rossi, Giovanni. (1972) Aging of iron oxide gels. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **81**, 43-46.
57. Cook, D. C.; Oh, S. J.; Balasubramanian, R.; Yamashita, M. (1999) The role of goethite in the formation of the protective corrosion layer on steels. *Hyperfine Interactions* **122(1,2)**, 59-70.
58. Cooper, Ellen M.; Vasudevan, Dharni. (2009) Hydroxynaphthoic acid isomer sorption onto goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **333(1)**, 85-96.
59. Cornell, R. M.; Posner, A. M.; Quirk, J. P. (1974) Crystal morphology and the dissolution of goethite. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **36(9)**, 1937-1946.
60. Cornell, R. M. (1985a) Effect of simple sugars on the alkaline transformation of ferrihydrite into goethite and hematite. *Clays and Clay Minerals*, **33(3)**, 219-227.
61. Cornell, R. M.; Giovanoli, R. (1985b) Effect of solution conditions on the proportion and morphology of goethite formed from ferrihydrite. *Clays and Clay Minerals*, **33(5)**, 424-432.
62. Cornell, Rochelle M.; Giovanoli, Rudolf. The influence of silicate species on the morphology of goethite (α -FeOOH) grown from ferrihydrite ($5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1987), **(6)**, 413-414.
63. Coston, J. A.; Fuller, C. C.; Davis, J. A. (1995) Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption by a natural aluminum- and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59(17)**, 3535-3547.
64. Cudennec, Yannick; Lecerf, Andre. (2003) Study of the formation processes of iron oxy-hydroxides; hypotheses of topotactic transformations. *Comptes Rendus Chimie* **6(4)**, 437-444.
65. Darland, Jeffrey E.; Inskip, William P. (1997) Effects of Pore Water Velocity on the Transport of Arsenate. *Environmental Science and Technology* **31(3)**, 704-709.

66. Das, M. R.; Bordoloi, D.; Borthakur, P. C.; Mahiuddin, S. (2005) Kinetics and adsorption of benzoate and salicylate at the natural hematite-water interface. *Colloids and Surf. A* **254**, 49-55.
67. Davis, J. A.; Kent, D. B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. *Reviews in Mineralogy* **23** (Mineral-Water Interface Geochemistry), 176-260.
68. Davis, J. A.; Coston, J. A.; Kent, D. B.; Fuller, C. C. (1998) Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblage. *Environmental Science and Technology* **32**, 2820-2828.
69. De Faria, D. L. A.; Silva, S. Venancio; De Oliveira, M. T. (1997) Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* **28(11)**, 873-878.
70. Delolme, Cecile; Hebrard-Labit, Celine; Spadini, Lorenzo; Gaudet, Jean-Paul. (2004) Experimental study and modeling of the transfer of zinc in a low reactive sand column in the presence of acetate. *Journal of Contaminant Hydrology* **70(3-4)**, 205-224.
71. Doelsch, E.; Stone, W. E. E.; Petit, S.; Masion, A.; Rose, J.; Bottero, J.-Y.; Nahon, D. (2001) Speciation and Crystal Chemistry of Fe(III) Chloride Hydrolysed in the Presence of SiO₄ Ligands. 2. Characterization of Si-Fe Aggregates by FTIR and ²⁹Si Solid-State NMR. *Langmuir* **17**, 1399-1405.
72. Duennwald, J.; Otto, A. (1989) An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy. *Corrosion Science* **29(9)**, 1167-1176.
73. Durin, B. (2006) Transfert et transport colloïdal de polluants métalliques : applications en assainissement routier. Thèse, université de Nantes, 376 p.
74. Dzombak, D. A.; Morel, F. M. (1990) Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. John Wiley & Sons, New York. 393 p.
75. Elzinga, E. J.; Peak, D.; Sparks, D. L. (2001) Spectroscopic studies of Pb(II)-sulfate interactions at the goethite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 2219-2230.
76. Engel, G.; Hilsenbeck, U. (2006) An efficient synthesis of lepidocrocite (γ -FeOOH) by homogeneous precipitation. *Zeitschrift für Naturforschung B: Chemical Sciences* **61**, 342-345.
77. Evanko, C. R.; Dzombak, D. A. (1999) Surface Complexation Modeling of organic acid sorption to goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **214**, 189-206.
78. Fiedler, P.; Böhm, S.; Kulhanek, J.; Exner, O. (2006) Acidity of *ortho*-substituted benzoic acids: an infrared and theoretical study of the intramolecular hydrogen bonds. *Organic & Biomolecular Chemistry* **4**, 2003-2011.

79. Filius, D. F.; Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H. (1997) Adsorption of small weak organic acids on goethite: modelling of mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science* **195**, 368-380.
80. Filius, J. D.; Meeussen, J. C. L.; Van Riemsdijk, W. H. (1999) Transport of malonate in a goethite-silica sand system. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **151**, 245-253.
81. Fitzpatrick, R. W.; Le Roux, J. Dep. Soil Sci., Univ. Natal, Pietermaritzburg, S. Afr. Pedogenic and solid solution studies on iron-titanium minerals. Editor(s): Bailey, S. W. Proc. Int. Clay Conf. (1976), Meeting Date 1975, 585-599.
82. Forsyth, J. B.; Hedley, I. G.; Johnson, C. E. (1968) The magnetic structure and hyperfine field of goethite (α -FeOOH). *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1**, 179-188.
83. Fuller, C. C.; Davis, J. A.; Coston, J. A.; Dixon, E. (1996) Characterization of metal adsorption variability in a sand and gravel aquifer, Cape Cod, Massachusetts, U.S.A. *Journal of Contaminant Hydrology* **22**, 165-187.
84. Gaber, H. M.; Comfort, S. D.; Inskip, W. P.; El-Attar H. A. (1992) A test of the local equilibrium assumption for adsorption and transport of picloram. *Soil Science Society of America Journal* **56**:1392-1400.
85. Gaboriaud, F.; Ehrhardt, J.-J. (2003) Effects of different crystal faces on surface charge of colloidal goethite (α -FeOOH) particles: an experimental and modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67(5)**, 967-983.
86. Gabriel, U.; Gaudet, J.-P.; Spadini, L.; Charlet, L. (1998) Reactive transport of uranyl in a goethite column: an experimental and modelling study. *Chemical Geology* **151(1-4)**, 107-128.
87. Gallas, J.-P.; Lavalley, J.-C.; Burneau, A.; Barres, O. (1991) Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 4. infrared study of dehydroxylation by thermal treatments. *Langmuir* **7**, 1235-1240.
88. Gerard, Frederic; Clement, Alain; Fritz, Bertrand; Crovisier, Jean-Louis. (1996) Introduction of transport phenomena into the thermo-kinetic code KINDIS: The code KIRMAT. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Série IIa: Sciences de la Terre et des Planètes* **322(5)**, 377-384.
89. Gibson, D. T.; Subramanian, V. (1984) *Microbial Degradation of Organic Compounds*. Marcel Dekker, New York.
90. Giles, Charles H.; Smith, David; Huitson, Alan. (1974) General treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science* **47(3)**, 755-765.
91. Gilbert, Françoise; Refait, Philippe; Leveque, François; Remazeilles, Céline; Conforto, Egle. (2008) Synthesis of goethite from Fe(OH)₂ precipitates: Influence of Fe(II)

concentration and stirring speed. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **69(8)**, 2124-2130.

92. Gittings, M. R.; Saville, D. A. (1998) The determination of hydrodynamic size and zeta potential from electrophoretic mobility and light scattering measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **141**, 111-117.

93. Goni-Elizalde, Sara; Garcia-Clavel, Maria E. (1990) Characterization studies of goethite samples of varying crystallinity obtained by the homogeneous precipitation method. *Journal of the American Ceramic Society* **73(1)**, 121-126.

94. Goodman, B. A.; Lewis, D. G. (1981) Moessbauer spectra of aluminous goethites (α -FeOOH). *Journal of Soil Science* **32(3)**, 351-363.

95. Grausem, J.; Humbert, B.; Spajer, M.; Courjon, D.; Burneau, A.; Oswald, J. (1999) Near-field Raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy* **30(9)**, 833-840.

96. Grund, E.; Denecke, B.; Eichenlaub, R. (1992) Naphthalene degradation via salicylate and gentisate by *Rhodococcus* sp. strain B4. *Applied and Environmental Microbiology* **58(6)**, 1874-1877.

97. Gu, B.; Mehlhorn, T. L.; Liang, L.; McCarthy, J. F. (1996). Competitive adsorption, displacement, and transport of organic matter on iron oxide: II. Displacement and transport. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 2977-2992.

98. Ha, J.; Yoon, T-H.; Wang, Y.; Musgrave, C. B.; Brown, Jr. G. E. (2008) Adsorption of Organic Matter at Mineral/Water Interfaces: 7. ATR-FTIR and Quantum Chemical Study of Lactate Interactions with Hematite Nanoparticles. *Langmuir* **24(13)**, 6683-6692.

99. Hanna, K. (2007a) Sorption of two aromatic acids to iron oxides: Experimental study and modeling. *Journal of Colloid and Interface Science* **309**, 419-428.

100. Hanna, K. (2007b) Adsorption of aromatic carboxylate compounds on the surface of synthesized iron oxide-coated sands. *Applied Geochemistry* **22**, 2045-2053.

101. Hanna, K.; Carteret, C. (2007) Sorption of 1-hydroxy-2-naphthoic acid to goethite, lepidocrocite and ferrihydrite: Batch experiments and infrared study. *Chemosphere* **70**, 178-186.

102. Hanna, K., Béchet, B.; Lassabatere, L. (2009) Zinc and Lead Transfer in a contaminated roadside soil: Experimental study and modelling. *Journal of Hazardous Materials* **161**, 1499-1505.

103. Harada, Toshiharu; Okuda, Yoshiro. (1987) Manufacture of goethite needle-crystal particles. Jpn. Kokai Tokkyo Koho. Brevet.

104. Hart, T. R.; Adams, S. B.; Tempkin, H. in Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids, edited by M. Balkanski, R. Leite and S. Porto, 259-263. Flammarion, Paris (1976).

105. Heil, Dean; Sposito, Garrison. (1993) Organic matter role in illitic soil colloids flocculation: II. Surface charge. *Soil Science Society of America Journal* **57(5)**, 1246-1253.
106. Hemming, C. H.; Bunde, B. L.; Liszewski, M. J.; Rosentreter, J. J.; Welhan, J. (1997) Effect of experimental technique on the determination of strontium distribution coefficients of a surficial sediment from the Idaho National Engineering Laboratory, Idaho. *Water Research* **31** 1629-1636.
107. Hendershot, W. H.; Lavkulich, L. M. (1983) Effect of sesquioxide coatings on surface charge of standard mineral soil samples. *Soil Science Society of America Journal* **47**, 1252–1260.
108. Hiemstra, T.; Van Riemsdijk, W. H.; Bolt, G. H. (1989) Multisite proton adsorption modelling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. 1. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants. *Journal of Colloid and Interface Science* **133(1)**, 91-104.
109. Hiemstra, T.; Barnett, M. O.; Van Riemsdijk, W. H. (2007) Interaction of silicic acid with goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **310**, 8-17.
110. Ho, Y. S.; Mc Kay, G. (1998a) A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environment Protection* **76**, 332-340.
111. Ho, Y. S.; Mc Kay, G. (1998b) The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **76**, 822-827.
112. Hochella, M. H., Jr. (2002) There's plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 735-743.
113. Hofmann, A.; van Beinum, W.; Meeussen, J. C. L.; Kretzschmar, R. (2005) Sorption kinetics of strontium in porous hydrous ferric oxide aggregates II. Comparison of experimental results and model predictions. *Journal of Colloid and Interface Science* **283**, 29-40.
114. Hofmann, A.; Liang, L. (2007) Mobilization of colloidal ferrihydrite particles in porous media-An inner-sphere complexation approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 5847-5861.
115. Hong, H. B.; Chang, Y. S.; Choi, S. D.; Ha Park, Y. (2000) Degradation of dibenzofuran by *Pseudomonas putida* Ph-01. *Water Research* **34(8)**, 2404-2407.
116. Hori, T.; Sugiyama, Y.; Sugiyama, M. (1994) Systematic comparison of adsorption behaviors of carboxylates and their analogs onto hydrous iron(III) oxide. *Bunseki Kagaku* **43**, 965-970.
117. Humbert, B. (1991) Développements expérimentaux et théoriques en spectrométries infrarouge et Raman. Application à l'étude de silices divisées. Thèse, Université Henri Poincaré.

118. Humbert, B.; Alnot, M.; Quilès, F. (1998) Infrared and Raman spectroscopical studies of salicylic and salicylate derivatives in aqueous solution. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **54**, 465-476.
119. Humbert, B.; Carteret, C.; Burneau, A.; Gallas, J. P. (2006) Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of silica surfaces. *Surfactant Science Series* **131**(Colloidal Silica), 295-310.
120. Hwang, Y. S.; Lenhart, J. J. (2008) Adsorption of C4-Dicarboxylic Acids at the Hematite/Water Interface. *Langmuir* **24**(24), 13934-13943.
121. Ibanga, I. J.; Buol, S. W.; Weed, S. B.; Bowen, L. H. (1983) Iron oxides in petroferic materials. *Soil Science Society of America Journal* **47**(6), 1240-1246.
122. Ibrahim, Ragai K.; Towers, G. H. N. (1959) Conversion of salicylic acid to gentisic acid and o-pyrocatechuic acid, all labeled with carbon-14, in plants. *Nature* **184**(Suppl. No. 23), 1803.
123. Iler, R. K. (1979) *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry*. 892 p.
124. Ishiyama, Daisuke; Vujaklija, Dusica; Davies, Julian. (2004) Novel pathway of salicylate degradation by *Streptomyces* sp. strain WA46. *Applied and Environmental Microbiology* **70**(3), 1297-1306.
125. Jauzein, M.; Andre, C.; Margrita, R.; Sardin, M.; Schweich, D. (1989) A flexible computer code for modeling transport in porous media: IMPACT. *Geoderma* **44**(2-3), 95-113.
126. Jinadasa, K. B. P. N.; Dissanayake, C. B.; Weerasooriya, S. V. R. (1995) Sorption of toxic metals on goethite: study of cadmium, lead and chromium. *International Journal of Environmental Studies* **48**(1), 7-16.
127. Jodin, Marie-Camille (2004) De la prise en compte des hétérogénéités morphologiques et structurales vers l'interprétation de la réactivité globale d'un hydroxyde d'aluminium. Thèse de doctorat, université de Nancy 1, 198 p.
128. Jolivet, J.-P. (1994) De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes. Interéditions / CNRS Editions.
129. Jordan, Norbert; Marmier, Nicolas; Lomenech, Claire; Giffaut, Eric; Ehrhardt, Jean-Jacques. (2007) Sorption of silicates on goethite, hematite, and magnetite: Experiments and modelling. *Journal of Colloid and Interface Science* **312**(2), 224-229.
130. Kaal, J.; Nierop, K. G. J.; Verstraten, J. M. (2005) Retention of tannic acid and condensed tannin by Fe-oxide-coated quartz sand. *Journal of Colloid and Interface Science* **287**, 72-79.
131. Kaplan, Daniel I.; Bertsch, Paul M.; Adriano, Domy C.; Miller, William P. (1993) Soil-borne mobile colloids as influenced by water flow and organic carbon. *Environmental Science and Technology* **27**(6), 1193-1200.

132. Khaodhiar, S.; Azizian, M.; Osathaphan, K.; Nelson, P. O. (2000) Copper, Chromium and Arsenic adsorption and equilibrium modeling in an iron oxide-coated sand, background electrolyte system. *Water, Air and Soil Pollution* **119**, 105-120.
133. Klein, Cornelis; Hurlbut, Cornelius Searle; Dana, James Dwight (1999) Manual of Mineralogy, 21st edition. 681 p.
134. Kojima, Michiya. (1964) Free iron minerals in Kanto loam. *Nippon Dojo Hiriyogaku Zasshi* **35(5)**, 171-173.
135. Kovacevic, D.; Kallay, N.; Intol, I.; Pohlmeier, A.; Lewandowski, H.; Narrers, H. D. (1998) The use of electrokinetic potential in the interpretation of adsorption phenomena. Adsorption of salicylic acid on hematite. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **140**, 261-267.
136. Kretzschmar, Ruben; Robarge, Wayne P.; Weed, Sterling B. (1993) Flocculation of kaolinitic soil clays: effects of humic substances and iron oxides. *Soil Science Society of America Journal* **57(5)**, 1277-1283.
137. Kuan, Wen-Hui; Lo, Shang-Lien; Wang, Ming K.; Lin, Cheng-Fang. (1998) Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand. *Water Research* **32(3)**, 915-923.
138. Kubicki, J. D.; Itoh, M. J.; Schroeter, L. M.; Apitz, S. E. (1997) Bonding Mechanisms of Salicylic Acid Adsorbed onto Illite Clay: An ATR-FTIR and Molecular Orbital Study. *Environmental Science and Technology* **31**, 1151-1156.
139. Kuehnel, R. A.; Roorda, H. J.; Steensma, J. J. (1975) The crystallinity of minerals. A new variable in pedogenetic processes. A study of goethite and associated silicates in laterites. *Clays and Clay Minerals, Proceedings of the Conference* **23(5)**, 349-354.
140. Kung, K.-H. S.; McBride, M. B. (1991) Bonding of chlorophenols on iron and aluminum oxides. *Environmental Science and Technology* **25(4)**, 702-709.
141. Kurokawa, Harumi. (1993) Preparation of acicular goethite particles for magnetic recording. Jpn. Kokai Tokkyo Koho.
142. Lai, Chin-Hsing; Chen, Chih-Yu; Wei, Bai-Luh; Lee, Chia-Wei. (2001) Adsorptive characteristics of cadmium and lead on the goethite-coated sand surface. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* **A36(5)**, 747-763.
143. Lana-Villareal, T.; Perez, J. M.; Gomez, R. (2006) Adsorption studies on titanium dioxide by means of Raman spectroscopy. *Comptes-Rendus de Chimie* **9**, 806-816.
144. Larsen, O.; Postma, D. (2001) Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65(9)**, 1367-1379.

145. Lassabatere, L.; Spadini, L.; Delolme, C.; Février, L.; Galvez Cloutier, R.; Winiarski, T. (2007) Concomitant Zn - Cd and Pb retention in a carbonated fluvio-glacial deposit under both static and dynamic conditions. *Chemosphere* **69(9)**, 1499-1508.
146. Lassabatere, L.; Winiarski, T.; Galvez Cloutier, R. (2004) Retention of three heavy metals (Zn, Pb and Cd) in a calcareous soil controlled by the modification of flow with geotextiles, *Environmental Science and Technology* **38(15)**, 4215-4221.
147. Levenspiel, O. (1972) Chemical Engineering Reaction, 2nd ed. Wiley-Eastern Limited, New York. 640 p.
148. Lewis, D. G.; Schwertmann, U. (1980) The effect of [hydroxide] on the goethite produced from ferrihydrite under alkaline conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **78(2)**, 543-553.
149. Lewis, D. G.; Farmer, V. C. (1986) Infrared absorption of surface hydroxyl groups and lattice vibrations in lepidocrocite (γ -FeOOH) and boehmite (γ -AlOOH). *Clay Minerals* **21(1)**, 93-100.
150. Liang, L.; Hofmann, A.; Gu, B. (2000) Ligand-induced dissolution and release of ferrihydrite colloids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 2027-2037.
151. Lieto, Joseph (1996) Le génie chimique à l'usage des chimistes. Technique et Documentation Lavoisier. Paris.
152. Lo, Shang-Lien; Chen, Tsung-Yung. (1997). Adsorption of Se(IV) and Se(VI) on an iron-coated sand from water. *Chemosphere* **35(5)**, 919-930.
153. Loganathan, Vijay A.; Hartzog, Owen Kent; Barnett, Mark O.; Clement, T. Prabhakar. (2008) Scaling of U(VI) and As(V) interactions with synthetic iron oxide-coated sand. Abstracts of Papers, 236th ACS National Meeting, Philadelphia, PA, United States, August 17-21, 2008.
154. Lu, Ming-Chun; Chen, Jong-Nan; Huang, Hsu-Hui (2002) Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide. *Chemosphere* **46(1)**, 131-136.
155. Lussiez, P.; Osseo-Asare, K. (1981) Synthesis, characterization and dissolution behavior of cupriferos and nickeliferos goethites. *Process Mineral., Proc. Symp.*, 291-304.
156. Lützenkirchen, J.; Boily, J.-F.; Lövgren, L.; Sjöberg, S. (2002) Limitations of the potentiometric titration technique in determining the proton active site density of goethite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3389-3396.
157. Luxton, T. P.; Tadanier, C. J.; Eick, M. J. (2006) Mobilization of arsenite by competitive interaction with silicic acid. *Soil Science Society of America Journal* **70**, 204-214.
158. Maraqa, M. A.; Zhao, X.; Wallace, R. B.; Voice, T. C. (1998) Retardation coefficients of nonionic organic compounds determined by batch and column techniques. *Soil Science Society of America Journal* **62(1)**, 142-152.

159. Marcos, L. (2001) Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles. Ecole polytechnique de l'université de Nantes. 281 p.
160. Marshall, C. E. (1935) Layer lattices and the base-exchange clays. *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* **91**, 433-449.
161. Martin, T. P.; Merlin, R.; Huffman, D. R.; Cardona, M. (1977) Resonant two magnon Raman scattering in α -iron(III) oxide. *Solid State Communications* **22(9)**, 565-567.
162. Massey, M. J.; Baier, U.; Merlin, R.; Weber, W. H. (1990) Effects of pressure and isotopic substitution on the Raman spectrum of iron oxide (α -Fe₂O₃): identification of two-magnon scattering. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **41(11)**, 7822-7827.
163. McCarty, K. F.; Boehme, D. R. (1989) A Raman study of the iron chromium oxide systems Fe_{3-x}Cr_xO₄ and Fe_{2-x}Cr_xO₃. *Journal of Solid State Chemistry* **79(1)**, 19-27.
164. McCarthy, John F.; Zachara, John M. (1989) Subsurface transport of contaminants. *Environmental Science and Technology* **23(5)**, 496-502.
165. Meng, Xiaoguang; Letterman, Raymond D. (1993) Effect of component oxide interaction on the adsorption properties of mixed oxides. *Environmental Science and Technology* **27(5)**, 970-975.
166. Mermillod-Blondin, F.; Nogaro, G.; Gibert, J. (2006) Quantification du rôle du compartiment biologique dans le devenir des sédiments liés aux rejets pluviaux urbains en bassin d'infiltration. Rapport final, décembre 2006. UMR-CNRS 5023 Ecologie des Hydrosystèmes Fluviaux, Equipe HBES Université Claude Bernard Lyon I.
167. Meeussen, J. C. L.; Scheidegger, A.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W.H.; Borkovec, M. (1996) Predicting Multicomponent Adsorption and Transport of Fluoride at Variable pH in a Goethite-Silica Sand System. *Environmental Science and Technology* **30(2)**, 481-488.
168. Meeussen, J. C. L.; Kleikemper, J.; Scheidegger, A.; Borkovec M.; Paterson, E.; van Riemsdijk, W. H.; Sparks, D. L. (1999) Multicomponent Transport of Sulfate in a Goethite-Silica Sand System at Variable pH and Ionic Strength. *Environmental Science and Technology* **33(19)**, 3443-3450.
169. Miller, D. M.; Sumner, M. E.; Miller, W. P. (1989) A Comparison of Batch- and Flow-Generated Anion Adsorption Isotherms. *Soil Science Society of America Journal* **53**, 373-380.
170. Mills, A. L.; Herman, J. S.; Hornberger, G. M.; DeJesus, T. H. (1994) Effect of solution ionic strength and iron coatings on mineral grains on the sorption of bacterial cells to quartz sand. *Applied Environmental Microbiology* **60**, 3300-3306.
171. Mills, Andrew; Holland, Carolyn E.; Davies, Richard H.; Worsley, David. (1994) Photomineralization of salicylic acid: a kinetic study. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* **83(3)**, 257-263.

172. Moradi, K.C.; Abbaspour, M. Afyuni (2005) Modelling field-scale cadmium transport below the root zone of a sewage sludge amended soil in an arid region in Central Iran. *Journal of Contaminant Hydrology* **79(3-4)**, 187-206.
173. Morel, Francois M. M.; Westall, John C.; O'Melia, Charles R.; Morgan, James J. (1975) Fate of trace metals in Los Angeles County waste water discharge. *Environmental Science and Technology* **9(8)**, 756-761.
174. Morozov, V. V.; Vasil'ev, S. V.; Sed'mov, N. A.; Solov'ev, A. A. (1982) Kinetics of formation and magnetic properties of coprecipitated iron and aluminum hydroxides. *Mezhvuzovskii Tematicheskii Sbornik - Yaroslavskii Gosudarstvennyi Universitet, (Kinet. Magnitn. Svoistva Tverd. Tel)*, 101-109.
175. Morterra, Claudio; Mirra, Carla; Borello, Enzo. (1983) The α -FeOOH α -Fe₂O₃ transition and the origin of adsorbed oxygen in iron oxides. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **14**, 767-768.
176. Mulvaney, Paul; Cooper, Ronald; Grieser, Franz; Meisel, Dan. (1988) Charge trapping in the reductive dissolution of colloidal suspensions of iron(III) oxides. *Langmuir* **4(5)**, 1206-1211.
177. Mustafa, S.; Dilara, B.; Nargis, K.; Naeem, A.; Shahida, P. (2002) Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **205(3)**, 273-282.
178. Nakamoto, K. (1986) Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 4th ed. John Wiley & Sons, New York. 227 p.
179. Nilsson, N.; Persson, P.; Loevgren, L.; Sjöberg, S. (1996) Competitive surface complexation of o-phthalate and phosphate on goethite (α -FeOOH) particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 4385-4395.
180. Ning, Robert Y. (2003) Discussion of silica speciation, fouling, control and maximum reduction. *Desalination* **151(1)**, 67-73.
181. Nordin, J.; Persson, P.; Nordin, A.; Sjöberg, S. (1998) Inner-sphere and outer-sphere complexation of a polycarboxylic acid at the water-Boehmite (γ -AlOOH) interface: A combined potentiometric and IR spectroscopic study. *Langmuir* **14(13)**, 3655-3662.
182. Nordström, F. L.; Rasmuson, Å. C. (2006) Solubility and melting properties of salicylic acid. *Journal of Chemical and Engineering Data* **51**, 1668-1671.
183. Noren, K.; Persson, P. (2007) Adsorption of monocarboxylates at the water/goethite interface: The importance of hydrogen bonding. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 5717-5730.
184. Norrish, K.; Taylor, R. M. (1961) The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. *Journal of Soil Science* **12**, 294-306.

185. Parfitt, R. L.; Russell, J. D.; Farmer, V. C. (1976) Confirmation of the surface structures of goethite (α -FeOOH) and phosphated goethite by infrared spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1* **72**, 1082-1087.
186. Parkhurst, D. L.; Appelo, C. A. J. (1999) User's guide to PHREEQC (Version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p.
187. Parks, G. A.; de Bruyn, P. L. (1962) The zero point of charge of oxides. *Journal of Physical Chemistry* **66**, 967-973.
188. Peak, Derek; Ford, Robert G.; Sparks, Donald L. (1999) An In Situ ATR-FTIR Investigation of Sulfate Bonding Mechanisms on Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **218(1)**, 289-299.
189. Pedersen, A.; Hanne, D.; Postma, Dieke; Jakobsen, Rasmus. (2006) Release of arsenic associated with the reduction and transformation of iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70(16)**, 4116-4129.
190. Pelletier, M.; Michot, L. J.; Barres, O.; Humbert, B.; Petit, S.; Robert, J.-L. (1999) Influence of KBr conditioning on the infrared hydroxyl-stretching region of saponites. *Clay Minerals* **34(3)**, 439-445.
191. Persson, P.; Axe, K., (2005) Adsorption of oxalate and malonate at the water-goethite interface: Molecular surface speciation from IR spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 541-552.
192. Petrangeli Papini, Marco; Majone, Mauro. (1997) Experimental investigation of transport of strongly retained species by soil columns. *Water, Air, and Soil Pollution* **95(1-4)**, 337-351.
193. Phambu, Nsoki (1996) Préparation d'hydroxydes d'aluminium. Caractérisation structurale, morphologique et superficielle. Application à l'étude d'une couche de passivation d'aluminium. Thèse, Université Henri Poincaré.
194. Pingaud, Bernard J. (Eastman Kodak Co., USA). Fine acicular gamma ferric oxide crystals. U.S. (1974), 4 p. CODEN: USXXAM US 3843773 19741022. Brevet.
195. Pomies, M.-P. (1997) Pigments rouges préhistoriques: goethite chauffée ou hématite nanocristalline naturelle ? Thèse de doctorat, université de Paris 06, 248 p.
196. Porro, I.; Newman, M. E.; Dunnivant, F. M. (2000) Comparison of batch and column methods for determining strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt. *Environmental Science and Technology* **34**, 1679-1686.
197. Posner, A. M.; Quirk, J. P. (1977) *Clays and Clay Minerals*, Proceedings of the Conference, **25(1)**, 49-56.

198. Qafoku, Nikolla P.; Zachara, John M.; Liu, Chongxuan; Gassman, Paul L.; Qafoku, Odeta S.; Smith, Steven C. (2005) Kinetic Desorption and Sorption of U(VI) during Reactive Transport in a Contaminated Hanford Sediment. *Environmental Science and Technology* **39(9)**, 3157-3165.
199. Ren, Bin; Wu, De-Yin; Mao, Bing-Wei; Tian, Zhong-Qun. (2003) Surface-Enhanced Raman Study of Cyanide Adsorption at the Platinum Surface. *Journal of Physical Chemistry B* **107(12)**, 2752-2758.
200. Rinnert, Emmanuel; Carteret, Cedric; Humbert, Bernard; Fragneto-Cusani, Giovanna; Ramsay, John D. F.; Delville, Alfred; Robert, Jean-Louis; Bihannic, Isabelle; Pelletier, Manuel; Michot, Laurent J. (2005) Hydration of a Synthetic Clay with Tetrahedral Charges: A Multidisciplinary Experimental and Numerical Study. *Journal of Physical Chemistry B* **109(49)**, 23745-23759.
201. Roden, Eric E.; Zachara, John M. (1996) Microbial reduction of crystalline iron(III) oxides: Influence of oxide surface area and potential for cell growth. *Environmental Science and Technology* **30(5)**, 1618-1628.
202. Roseman, Saul; Dorfman, Albert. (1951) The determination and metabolism of gentisic acid. *Journal of Biological Chemistry* **192**, 105-114.
203. Rusch, B.; Hanna, K.; Humbert, B. (2010) Coating of quartz silica with iron oxides: characterization and surface reactivity of iron-coating phases. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **353**, 172-180.
204. Russell, J. D.; Parfitt, R. L.; Fraser, A. R.; Farmer, V. C. (1974) Surface structures of gibbsite, goethite and phosphated goethite. *Nature* **248**, 220-221.
205. Russell, J. D.; Paterson, E.; Fraser, A. R.; Farmer, Victor C. (1975) Adsorption of carbon dioxide on goethite (α -iron oxide hydride) surfaces, and its implications for anion adsorption. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **71(7)**, 1623-1630.
206. Ryan, J. N.; Gschwend, P. M. (1994) Effect of solution chemistry on clay colloid release from an iron oxide-coated aquifer sand. *Environmental Science and Technology* **28**, 1717-1726.
207. Sahu, K. C. (1987) Mineralogical and particle characterization of nickeliferous laterite. Proc. - Int. Symp. Benefic. Agglom., 2nd, Meeting Date 1986, 188-194.
208. Sardin, M.; Schweich, D.; Leij, F. J.; van Genuchten, M. T. (1991) Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review. *Water Resources Research* **27**, 2287-2307.
209. Sasazawa, Koji; Yamada, Yasuyuki; Kitamoto, Tatsuji; Akashi, Goro. (Fuji Photo Film Co., Ltd., Japan). Stabilized ferromagnetic powders and magnetic recording media using some. Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1976), 13 p.

210. Scheffer, B.; Kuntze, H. (1989) Phosphate leaching from high moor soils. *International Peat Journal* **3**, 107-115.
211. Scheidegger, A.; Borkovec, M.; Sticher, H. (1993) Coating of silica sand with goethite: Preparation and analytical identification. *Geoderma* **58**, 43–65.
212. Schindler, P. W.; Gamsjaeger, H. (1972) Acid-base reactions of the titanium dioxide (anatase)-water interface and the point of zero charge of titanium dioxide suspensions. *Kolloid Zeitschrift & Zeitschrift fuer Polymere* **250(7)**, 759-763.
213. Schwertmann, U. (1984) The influence of aluminium on iron oxides. IX. Dissolution of Al-goethites in 6 M HCl. *Clay Minerals* **19**, 9-19.
214. Schwertmann, U. (1985) The effect of pedogenic environments on iron oxides minerals. *Advances in Soil Sciences* **1**, 172-200.
215. Schwertmann, U.; Cornell, R. M. (2000) Iron oxides in the laboratory, 2nd edition. John Wiley & Sons, New York. 154 p.
216. Schwertmann, U.; Cornell, R. M. (2000) Iron Oxides in the Laboratory, Preparation and Characterization 2., completely revised and enlarged edition, Wiley-VCH, Weinheim, 186 p.
217. Seaman, John C.; Bertsch, Paul M.; Strom, Richard N. (1997) Characterization of Colloids Mobilized from South Carolina Coastal Plain Sediments. *Environmental Science and Technology* **31(10)**, 2782-2790.
218. Selim, H. M.; Davidson, J. M.; Rao, P. S. C. (1977) Transport of reactive solutes through multilayered soils. *Soil Science Society of America Journal* **41**, 3-10.
219. Shaw, Samuel; Pepper, Sarah E.; Bryan, Nicholas D.; Livens, Francis R. (2005) The kinetics and mechanisms of goethite and hematite crystallization under alkaline conditions, and in the presence of phosphate. *American Mineralogist* **90(11-12)**, 1852-1860.
220. Sherwood, T. K.; Pigford, R. L.; Wilke, C. (1975) Mass Transfer. McGraw-Hill, New York. 222 p.
221. Shim, Sang-Heon; Duffy, Thomas S. (2002) Raman spectroscopy of Fe₂O₃ to 62 GPa. *American Mineralogist* **87(2-3)**, 318-326.
222. Sigg, L.; Stumm, W. (1981) The interactions of anions and weak acids with the hydrous goethite surface. *Colloids and Surfaces* **2**, 101-117.
223. Simunek, J.; Sejna, M.; van Genuchten, M.Th. (1996) The HYDRUS-2D software package for simulating water flow and solute transport in two-dimensional variably saturated media. Version 1.0. IGWMC-TPS-53. Int. Ground Water Modeling Ctr., Colorado School of Mines, Golden
224. Šimůnek, J.; van Genuchten, M. T. (2008) Modeling Nonequilibrium Flow and Transport Processes Using HYDRUS. *Vadose Zone Journal* **7**, 782-797.

225. Sjoerd, E. A. T. M.; van der Zee, Aukje Gjaltema (1992) Simulation of phosphate transport in soil columns. I. model development. *Geoderma* **52(1-2)**, 87-109.
226. Solcova, Alexandra; Subrt, Jan; Vins, Jaroslav; Tlaskal, Jaroslav; Zapletal, Vladimir. (1984) Preparation of hematite (α -Fe₂O₃) and goethite (α -FeOOH) by oxidative precipitation of aqueous solutions of ferrous sulfate. *Chemicky Prumysl* **34(8)**, 407-410.
227. Smai, Farid. (2006) Validation numérique de l'homogénéisation d'une équation de convection-diffusion avec aléa dans le second membre. Rapport final de stage de fin d'étude, Institut Camille Jordan Modélisation mathématique pour l'environnement et Ecole Centrale de Lyon, 54 p.
228. Sparks, D. L.; Grundl, T. J. (eds.) (1998) Mineral-Water Interfacial Reactions: Kinetics and Mechanisms. *ACS Symp. Ser.* **715**, 438 p.
229. Sposito, G. (1984) The surface chemistry of soils. Oxford University Press, New York. 304 p.
230. Sposito, G. (1998) On points of zero charge. *Environmental Science and Technology* **32(19)**, 2815-2819.
231. Stahl, R. S. and James, B. R. (1991) Zinc sorption by iron-oxide-coated sand as a function of pH. *Soil Science Society of America Journal* **55**, 1287-1290.
232. Strauss, R.; Bruemmer, G. W.; Barrow, N. J. (1997) Effects of crystallinity of goethite: I. Preparation and properties of goethites of differing crystallinity. *European Journal of Soil Science* **48(1)**, 87-99.
233. Stumm, Werner; Huang, C. P.; Jenkins, S. R. (1970) Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems. *Croatica Chemica Acta* **42**, 223-245.
234. Stumm, W.; Kummert, R.; Sigg, Laura. (1980) A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. *Croatica Chemica Acta* **53(2)**, 291-312.
235. Stumm, W. (1992) Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. John Wiley & Sons, New York. 428 p.
236. Suzuki, Ichiro; Masuko, Noboru; Hisamatsu, Yoshihiro. (1974) The rust layer on atmospheric corrosion-resistant low-alloy steels. VI. Electrochemical behavior of iron rust in neutral solution. *Boshoku Gijutsu* **23(3)**, 141-149.
237. Swetha, V. P.; Phale, S. P. (2005) Metabolism of Carbaryl via 1,2-Dihydroxynaphthalene by Soil Isolates; Pseudomonas sp. Strains C4, C5, and C6. *Applied Environmental Microbiology* **71**, 5951-5956.
238. Taitel-Goldman, N.; Singer, A. (2002) Synthesis of clay-sized iron oxides under marine hydrothermal conditions. *Clay Minerals* **37**, 719-731.

239. Taitel-Goldman, N.; Koch, C. B.; Singer, A. (2004) Si-associated goethite in hydrothermal sediments of the Atlantis II and Thetis deeps, Red Sea. *Clays and Clay Minerals* **52**, 115-129.
240. Tanis, E.; Hanna, K.; Emmanuel, E. (2008) Experimental and modeling studies of sorption of Tetracycline onto iron oxides-coated quartz. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **327**, 57–63.
241. Tarassov, Mihail; Mihailova, Boriana; Tarassova, Eugenia; Konstantinov, Ludmil. (2002) Chemical composition and vibrational spectra of tungsten-bearing goethite and hematite from Western Rhodopes, Bulgaria. *European Journal of Mineralogy* **14(5)**, 977-986.
242. Tejedor-Tejedor, M. I.; Yost, E. C.; Anderson, M. A. (1992) Characterization of benzoic and phenolic complexes at the goethite/aqueous solution interface using cylindrical internal reflection fourier transform infrared spectroscopy. 2. Bonding structures. *Langmuir* **8**, 525-533.
243. Thomas, Joan E.; Kelley, Michael J. (2009) The adsorption of salicylic acid onto γ -alumina and kaolinite from solution in hexane studied using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFT). *Journal of Colloid and Interface Science* **338(2)**, 389-394.
244. Tipping, E. (1981) The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45(2)**, 191-199.
245. Tiruta-Barna, L.; Mahjoub B., Faure, L.; Hanna, K.; Bayard, R.; Gourdon, R. (2006) Assessment of the multi-compound non-equilibrium dissolution behaviour of a coal tar containing PAHs and phenols into water. *Journal of Hazardous Materials* **132**, 277-286.
246. Torrent, J.; Schwertmann, U.; Schulze, D. G. (1980) Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain. *Geoderma* **23(3)**, 191-208.
247. Townsend, Herbert E., Jr. (1970) Potential-pH diagrams at elevated temperature for the system iron-water. *Corrosion Science* **10(5)**, 343-358.
248. Trivedi, P.; Axe, L.; Dyer, J. (2001) Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* **191(1-2)**, 107-121.
249. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1993) VCH, Weinheim, Germany. Vol. A23, 477-483.
250. Valocchi, Albert J. (1985) Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resources Research* **21(6)**, 808-820.
251. Van der Lee, J. (June 1993) CHESS, another speciation and surface complexation computer code. In: (third edition.), *Technical Report LHM/RD/93/39*, CIG, Ecole des Mines des Paris, Fontainebleau, France.

252. Van Genuchten, M. T.; Wieranga, P. J. (1976) Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal* **40**, 473-480.
253. Van Genuchten, M. T.; Wagenet, R. J. (1989) Two-site/two-region models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal* **53**, 1303-1310.
254. Van Lier, J. A.; De Bruyn, P L.; Overbeek, J. Th. G. (1960) The solubility of quartz. *Journal of Physical Chemistry* **64**, 1675-1682.
255. Van Riemsdijk, W. H.; Bolt, G. H.; Koopal, L. K.; Blaakmeer, J. (1986) Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces: adsorption models. *Journal of Colloid and Interface Science* **109(1)**, 219-228.
256. Vauclin, M. (1994) Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol. *Revue des Sciences de l'Eau* **7(1)**, 81-102.
257. Vempati, R. K. ; Loeppert, R. H. ; Dufner, D. C. ; Cocke, D. L. (1990) X-ray photoelectron spectroscopy as a tool to differentiate silicon bonding state in amorphous iron oxides. *Soil Science Society of America Journal* **54**, 695–698.
258. Vereecken, H.; Jaekel, U.; Esser, O.; Nitzsche, O. (1999) Solute transport analysis of bromide, uranine and LiCl using breakthrough curves from aquifer sediment *Journal of Contaminant Hydrology* **39(1-2)**, 7-34.
259. Villalobos, Mario; Leckie, James O. (2001) Surface Complexation Modeling and FTIR Study of Carbonate Adsorption to Goethite. *Journal of Colloid and Interface Science* **235(1)**, 15-32.
260. Villieras, F.; Michot, L. J.; Cases, J. M.; Berend, I.; Bardot, F.; Francois, M.; Gerard, G.; Yvon, J. (1997) Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals. *Studies in Surface Science and Catalysis* **104** (Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces), 573-623.
261. Wang, H. D.; White, G. N.; Turner, F. T.; Dixon, J. B. (1993) Ferrihydrite, lepidocrocite, goethite in coatings from East Texas vertic soils. *Soil Science Society of America Journal* **57**, 1381–1386.
262. Wang, Tingjie; Jin, Yong; Wang, Zhanwen; Yu, Zhiqing. (1998) A study of the morphology of the goethite crystallization process. *Chemical Engineering Journal* **69(1)**, 1-5.
263. Wang, Tsing-Hai; Li, Ming-Hsu; Teng, Shi-Ping. (2009) Bridging the gap between batch and column experiments: A case study of Cs adsorption on granite. *Journal of Hazardous Materials* **161(1)**, 409-415.
264. Watteau, F.; Berthelin, J. (1990) Iron solubilization by mycorrhizal fungi producing siderophores. *Symbiosis* **9(1-3)**, 59-67.
265. Weckler, B.; Lutz, H. D. (1998) Lattice vibration spectra. Part XCV. Infrared spectroscopic studies on the iron oxide hydroxides goethite (α), akaganeite (β), lepidocrocite

(γ), and ferroxihite (δ). *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry* **35(8-9)**, 531-544.

266. Weidler, P. G.; Schwinn, T.; Gaub, H. E. (1996) Vicinal faces on synthetic goethite observed by atomic force microscopy. *Clays and Clay Minerals* **44(4)**, 437-442.

267. Wu, N.; Tang, Q.; Shen, Y.; Lee, M.L. (1999) Porous and Nonporous Particles in Packed Capillary Column Solvating Gas Chromatography. *Analytical Chemistry* **71(22)**, 5084-5092.

268. Xu, Y.; Axe, L. (2005) Synthesis and characterization of iron oxide-coated silica and its effect on metal adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* **282**, 11-19.

269. Yang, H.; Lu, R.; Downs, R. T.; Costin, G. (2006) Goethite, α -FeO(OH), from single-crystal data. *Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online* **E62(12)**, i250-i252.

270. Yang, X.; Roonasi, P.; Holmgren, A. (2008) A study of sodium silicate in aqueous solution and sorbed by synthetic magnetite using in situ ATR-FTIR spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* **328**, 41-47.

271. Yang, X.; Roonasi, P.; Jolstera, R.; Holmgren, A. (2009) Kinetics of silicate sorption on magnetite and maghemite: An in situ ATR-FTIR study. *Colloids and Surfaces A* **343**, 24-29.

272. Yeh, G. T.; Tripathi, V. S. HYDROGEOCHEM: a coupled model of HYDROlogic transport and GEOCHEMical equilibria in reactive multicomponent systems. Report (1990), (ORNL-6371; Order No. DE91007825), 320 p.

273. Yost, E. C. (1986) Adsorption/desorption and in situ bonding mechanism studies of benzoic and phenolic compounds with aqueous goethite suspensions. Thèse de doctorat, Université de Wisconsin-Madison, USA. 354 p.

274. Yost, E. C.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Anderson, M. A. (1990) In Situ CIR-FTIR Characterization of Salicylate Complexes at the Goethite/Aqueous Solution Interface. *Environmental Science and Technology* **24(6)**, 822-828.

275. Zaborski, M.; Vidal, A.; Ligner, G.; Balard, H.; Papirer, E.; Burneau, A. (1989) Comparative study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 1. Grafting and chemical characterization. *Langmuir* **5**, 447-451.

276. Zachara, J. M.; Smith, S. C.; Kuzel, L. S. (1995) Adsorption and dissociation of Co-EDTA complexes in iron oxide-containing subsurface sands. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59(23)**, 4825-4844.

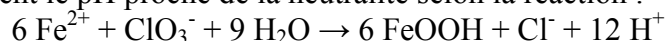
277. Zeltner, W. A.; Yost, E. C.; Machesky, M. L.; Tejedor-Tejedor, M. I.; Anderson, M. A. (1986) Characterization of anion binding on goethite using titration calorimetry and cylindrical internal reflection-Fourier transform infrared spectroscopy. *ACS Symposium Series* **323** (Geochem. Processes Miner. Surf.), 142-161.

Annexes

Annexe I

Synthèse de la goëthite « NaClO₃ » n°1

Il s'agit d'une méthode visant à produire une goëthite d'aire spécifique élevée en oxydant Fe²⁺ par voie "chimique" avec NaClO₃ et sous agitation modérée en présence de NaHCO₃ qui maintient le pH proche de la neutralité selon la réaction :



Le rapport [HCO₃]/[Fe] doit se trouver dans la fourchette [1,5 ; 2].

Matériel et mode opératoire

Erlenmeyer de 2 L avec grand barreau aimanté

19,88 g soit 100 mmol de FeCl₂, 4 H₂O dans V = 1 L d'eau osmosée, dissolution complète avant d'ajouter le tampon : 25,203 g soit 300 mmol de NaHCO₃ dissout au préalable dans 300 mL d'eau osmosée.

Ensuite, on ajoute en une fois l'oxydant : 2,13 g soit 20 mmol (léger excès) de NaClO₃ sous forme solide. Pas de chauffage.

Observations

Solution de FeCl₂ jaune translucide pH_i = 3,3

Solution de NaHCO₃ tampon incolore pH_i = 8,6

Après mélange, solution vert clair opaque, pH = 7,0

Ajout de l'oxydant ne change ni la couleur, ni le pH. On ferme l'ërlenmeyer par du parafilm, il gonfle très lentement (→ percement d'un petit trou)

L'essentiel du changement de couleur se produit pendant les 12 premières h.

Après 20 h, pH ≈ 6,65, le tampon est efficace.

Après 40 h, coloration devenue brune, conforme avec de la goëthite et pH = 6,7.

La réaction est supposée terminée, arrêt de l'agitation, décantation puis le produit est récupéré par filtration sur un papier rond disposé au centre d'un papier conique humecté et appliqué sur les bords de l'entonnoir. Le filtrat est limpide dès le début, on lave le produit sur le filtre avec environ 1 L d'eau osmosée, puis mise à l'étuve et enfin broyage. La poudre obtenue est brun clair.

Annexe II

Préparation de quartz Roth-gœthite par précipitation (GCS)

Masses et volumes à prévoir

La masse de matériau nécessaire pour 4 expériences en colonne et les caractérisations complémentaires est d'environ 300 g.

Comme il n'était pas possible de préparer cette quantité dans un seul récipient en respectant les conditions requises, nous avons employé 6 flacons Nalgène de 1 L et les produits obtenus sont rassemblés avant les étapes de lavage.

$420 = 6 \times 70$ g de sable SiO_2 (Roth) équivalant à $6 \times 70/60 = 7$ mol de Si

Rapport molaire Fe/Si = $4/100 \rightarrow n_{\text{Fe}} = 28/100 = 0,28$ mol soit une masse de $55,67 = 6 \times 9,28$ g de $(\text{FeCl}_2, 4 \text{H}_2\text{O})$

Nous avons choisi $[\text{Fe}] = 1/15 = 0,067$ M donc la solution a été préparée avec 4,2 L d'eau déminéralisée en 6 fois dans les flacons Nalgène.

Tampon : nous avons prévu $n_{\text{HCO}_3^-} = 3 n_{\text{Fe}} = 0,84$ mol soit $71 = 6 \times 11,8$ g environ de NaHCO_3

Oxydant : $n_{\text{ClO}_3^- \text{ nécessaire}} = 1/6 n_{\text{Fe}} = 7/150$ mol soit 4,97 g de NaClO_3 donc $5,28 = 6 \times 0,88$ g pour avoir un léger excès.

Masse de gœthite susceptible de se former : $24,9 \text{ g} \approx 6 \times 4,1 \text{ g}$

Dans le volume d'eau total, $[\text{Si}] = 5/3 = 1,66$ M soit 100 g/L.

Pour éviter l'usure du barreau aimanté par le quartz et une contamination du milieu réactionnel par des particules de téflon, nous avons commencé directement la synthèse dans six flacons Nalgène de 1 L avec des quantités de réactifs égales à 1/6 du total.

Protocole

(reproduit 6 fois)

1. Pesée de 70 g de quartz Roth dans le flacon.
2. Dissolution de 9,28 g de chlorure de fer (II) dans 500 mL d'eau osmosée et de 11,8 g de NaHCO_3 dans 200 mL.
3. Mélange des 2 volumes dans le bécher du fer (II) sous agitation.
4. Transvasement dans le flacon Nalgène de la solution précédente. Le quartz est mis en suspension dans cette solution par agitation manuelle.
5. Mise en rotation du flacon pour laisser à la suspension le temps de s'équilibrer (30 min).
6. Ajout de l'oxydant (0,88 g), contrôle de la valeur du pH.

Le milieu réactionnel est agité pendant 7 jours grâce au dispositif rotatif (2 emplacements) ou sur une table d'agitation (les quatre autres flacons), en alternance. Le pH est contrôlé une fois par jour.

7. Après décantation, la quasi-totalité des surnageants presque limpides est éliminée, et le contenu de tous les flacons est rassemblé dans un bécher de 5 L. De l'eau osmosée est ajoutée pour éliminer notamment HCO_3^- (4 cycles lavage / décantation). Séchage à l'étuve (40°C).

8. Lavage acide

Le produit est remis en suspension dans 2 L d'eau osmosée. Le pH est amené à 4 par ajout d'acide chlorhydrique ; après 15 min d'agitation, le surnageant chargé en fines particules de goëthite est éliminé.

Plusieurs lavages à l'eau sont effectués jusqu'à ce qu'il ne reste plus de goëthite détachée et que le pH de la suspension étendue à 1 L remonte au dessus de 5.

9. Le produit sous forme de boue liquide est séché sous pression réduite (la centrifugation représenterait une manipulation supplémentaire sans grand intérêt car le séchage rapide du produit peu humide n'est pas souhaitable).

Annexe III

Code du programme écrit sous MATHCAD pour le calcul des paramètres hydrodynamiques d'une colonne à partir d'un tracé.

```
mode(0);
ieee(1); mode(0);
ieee(1);
clearglobal;

// --- O. INPUT DATA -----

// O.1 experimental elution

M = read('A0704241.TXT',-1,2);
t_exp = M(:,1);
c_exp = M(:,2);
d_exp=splin(t_exp,c_exp);
tF = max(t_exp);
[a_exp,b_exp]=size(t_exp);
xt = [0:1:tF]';
xtr = [0:10:tF]';
yc = interp(xt,t_exp,c_exp,d_exp);

// O.2 experimental data

L = 8      // column length
q = 0.188  // darcian velocity
theta = 0.52 // equal total water content * R (Cf moment file)
delta_t = 22 // pulse time

// --- I. MODIFICATION OF INPUT DATA WITH MOMENTS-----

// --- I.1 Moment functions -----

function y=f(x)
y = interp(x,t_exp,c_exp,d_exp)
endfunction

function y=g(x)
y = f(x)*(x-delta_t/2)
endfunction

function y=h(x)
y = f(x)*(x-delta_t/2)^2
endfunction

function z=A(x)
```

```

z = integrate('f(xx)', 'xx', 0, x)
endfunction

function z=B(x)
z = integrate('g(xx)', 'xx', 0, x)
endfunction

function z=C(x)
z = integrate('h(xx)', 'xx', 0, x)
endfunction

// --- I.2 MOMENTS -----

// I.2.a theoretical moments

Ath = delta_t;
ts = L*theta/q;

// I.2.b experimental moments

M0 = A(tF);
M1 = B(tF)/A(tF);
M2 = (C(tF)/A(tF)-M1^2);

// I.2.c comparison theoretical / experimental

BM = M0/Ath
R = M1/ts
D_1=(M2-delta_t^2/12)*(q/theta)^3/(2*L);
D_2=(M2-delta_t^2/12)*(L/M1)^3/(2*L);
D=[D_1;D_2]
D_coef=D'*ones(2,1)/2 //averaged value of the two estimators
lambda_exp=D_coef*theta/q // estimation of lambda

// --- I.3 Normalisation of data -----

c_exp=c_exp/BM; // normalization in regards to solute quantity
theta=theta*R; // used water content

// --- II. FUNCTIONS FOR OUTLET CONCENTRATION AND ERRORS -----

// II.1 Tool functions

function y=Ce(x)
y=(sign(delta_t-x)+1)/2
endfunction

function y=D_(t,z,lambda)
D=lambda*q/theta;
V=q/theta;

```

```

y = z*(1/(4*pi*D*t^3))^(0.5)*exp(-(z-V*t)^2/(4*D*t))
endfunction

// II.2 functions for evaluation

function y=Cs(t,lambda) // value for time t
z=L;
y=Ce(t)*intg(0,t,list(D_,z,lambda))+(1-Ce(t))*intg(abs(t-delta_t),t,list(D_,z,lambda))
endfunction

function y=Cs_V(t,lambda) // value for vector of time values
a=size(t,1);
for i=1:a,y(i)=Cs(t(i),lambda);end;
endfunction

function y=Er(lambda) // error between model and experimental data
for i=1:size(t_exp,1),e(i)=(Cs_V(t_exp(i),lambda)-c_exp(i))^2;end;
y=sum(e)
endfunction

// II.2 called functions for optimization

// quote: The function called in the error function for the optimization must depend only on
time t

function y=Cs_O(t)
a=size(t,1)
for i=1:a,y(i)=Cs(t(i),lambda);end;
endfunction

// ---III OPTIMIZATION -----

// I.3 initial values for flow fractionation

lambda_0 = lambda_exp/2 // cm

// III.1 optimization of all parameters (theta_m, alpha and lambda)

function e=f(lambda,m)
e=(c_exp-Cs_O(t_exp))
endfunction

[lambda1,v1]=lsqrsolve(lambda_0,f,size(t_exp,1))

c_model=Cs_V(t_exp,lambda1);
Er_model=Er(lambda1)

// ---III PLOTS -----

xtr=[min(t_exp):0.2:max(t_exp)]';

```

```

c_model_xtr=Cs_V(xtr,lambda1);

xinit
xname('figure 1')
// plot(t_exp,c_exp,"ks",t_exp,c_model,"r-*",xtr,c_model_xtr,"r-","Markersize",7);
plot(t_exp,c_exp,"ks",t_exp,c_model,"r-*","Markersize",7);
a = gce();
h = legend("Experimental data","CDE model",1);
xlabel("t(min)");
ylabel("C/C0");
title("outlet concentrations");

// ---IV SAVINGS -----

Result = [BM,R,lambda1];
write('output_cde.txt',Result)
BTC = [t_exp,c_exp];
BTC_M=[xtr,c_model_xtr];
write('BTC_exp_cde.txt',BTC)
write('BTC_model_cde.txt',BTC_M)

```


ETUDE SPECTROSCOPIQUE EN CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES
CONTROLEES DU TRANSFERT DES ESPECES ORGANIQUES A L'INTERFACE
MINERAL/SOLUTION

Résumé

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse contribuent à identifier les mécanismes physico-chimiques qui contrôlent le transfert de solutés organiques à l'interface entre la phase aqueuse et un assemblage minéral de type sable-oxyde de fer comme ceux qui existent dans les sols naturels. Dans le même temps, l'influence des conditions hydrodynamiques sur le transfert a permis de déterminer dans quelle mesure des constantes d'adsorption obtenues en batch sont utilisables pour décrire le transport réactif en milieu poreux.

Nous avons synthétisé dans cette étude des matériaux minéraux qui consistent à associer un sable et un oxyde de fer, la goëthite ou l'hématite, respectivement par précipitation (GCS, *Goethite Coated Sand*) ou par déposition sur le sable (HCS, *Hematite Coated Sand*). D'après l'étude infrarouge de GCS, les hydroxyles de surface du quartz sont impliqués dans le dépôt d'oxyde de fer tandis que les spectres Raman montrent la contrainte mécanique exercée par les oxydes sur le réseau cristallin du quartz. Ces résultats justifient la forte adhésion de l'oxyde sur le support de quartz. Des expériences d'adsorption du salicylate et du gentisate ont été menées en batch pour comprendre et modéliser les aspects cinétique et thermodynamique de chaque réaction. Pour les expériences en colonne, les paramètres hydrodynamiques (porosité, dispersivité, nombre de Péclet) ont été déduits d'un traçage préalable à l'enregistrement des courbes de percée. Les données macroscopiques provenant du batch et de la colonne ont été confrontées aux informations moléculaires apportées par des spectres Raman et infrarouge enregistrés après sorption pour préciser la structure la plus probable du complexe de surface dans chaque cas.

Le salicylate sorbé sur GCS forme une structure de type mononucléaire bidentate (chélate), en batch comme en colonne : un oxygène carboxylique et l'oxygène du phénol en ortho sont liés à un atome de fer de la surface de la goëthite. Quel que soit le débit, les courbes de percée du salicylate à travers GCS présentent deux étapes. Ce comportement s'explique par un effet de pH qui change en cours d'adsorption, et surtout par un déplacement d'équilibre d'adsorption. Sur GCS, certains sites réactifs de surface sont initialement occupés par des silicates que le salicylate remet en solution pour prendre leur place. Les calculs effectués selon cette hypothèse sont cohérents avec les informations expérimentales. Cette singularité par rapport au gentisate tient aux propriétés de sorption que présente le salicylate vis-à-vis de l'assemblage GCS. Pour les deux molécules, les quantités adsorbées à l'équilibre en batch et en colonne sont identiques, et la faible évolution des courbes de percée en fonction du débit montrent que l'équilibre thermodynamique local est atteint. Sur le solide HCS, la quantité de gentisate ou salicylate adsorbée en batch est nettement plus grande que celle qui est retenue en colonne. Ce comportement indépendant de la molécule et caractéristique d'un non-équilibre, viendrait avant tout du système HCS (nanohématite sur quartz) en colonne. Les perspectives pour affiner ces explications se situent au niveau des spectroscopies de vibration in situ, capables de suivre l'adsorption en temps réel sans perturber le système : spectres Raman in situ en rétrodiffusion à différentes positions le long de la colonne, spectres infrarouge en réflexion totale atténuée grâce à une fibre optique à l'intérieur de la colonne.

Mots clés : interface ; sorption ; transfert ; goëthite ; salicylate ; spectroscopies vibrationnelles ; colonne ; hydrodynamique.