Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux

Bénédicte Prélot

▶ **To cite this version:**

Bénédicte Prélot. Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux. Sciences de la Terre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. Français. NNT : 2001INPL016N . tel-01749816

HAL Id: tel-01749816

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749816

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

136031518 0 01 INPL 101 N

Institut National Polytechnique de Lorraine

École Nationale Supérieure
de Géologie

Laboratoire Environnement et
Minéralurgie

(11) 2001 PRELOT, B.

Thèse

présentée à

l'Institut National Polytechnique de Lorraine

pour l'obtention du titre de

Docteur de l'INPL

Géosciences – Physico-chimie des interfaces

par

Bénédicte PRÉLOT
Ingénieur ENSG

MESURE ET MODÉLISATION DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ ÉNERGÉTIQUE À L'INTERFACE OXYDE/ÉLECTROLYTE/MÉTAUX

Soutenue publiquement le 22 mars 2001 devant la commission d'examen

Jean-Jacques EHRHARDT	Président du Jury	LCPME, Villers-lès-Nancy.
Éric SIMONI	Rapporteur	IPN, Orsay.
Jacques SCHOTT	Rapporteur	LMTG, Toulouse.
Robert CHARMAS	Examinateur	Université M. Curie, Lublin.
Christian MUSTIN	Examinateur	CPB, Vandœuvre-lès-Nancy.
Fabien THOMAS	Directeur de Thèse	LEM, Vandœuvre-lès-Nancy.
Frédéric VILLIÉRAS	Co-Directeur de Thèse	LEM, Vandœuvre-lès-Nancy.

Remerciements

REMERCIEMENTS

Ce travail est le reflet des divers contacts que j'ai eus pendant ces années de thèse. Je voudrais aujourd'hui remercier les personnes qui m'ont permis de *"m'éparpiller dans la vaste palette entre mesure et modélisation, dans l'immense étendue de l'interface solide/liquide"*.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs Jean Cases et Jacques Yvon, directeurs du Laboratoire Environnement et Minéralurgie pour l'accueil qu'ils m'ont réservé au sein de leur laboratoire plein de chaleur et de passion, pour la confiance et le soutien qu'ils m'ont accordés pour la réalisation de cette étude, et pour les moyens mis à ma disposition durant les années de thèse

Je voudrais ensuite remercier vivement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Fabien Thomas mon directeur de thèse a proposé ce sujet et guidé mon étude par de nombreux conseils, et ceci tout en me laissant une grande autonomie dans la conduite de mes travaux. L'enthousiasme communicatif dont il a toujours fait preuve et son inlassable ténacité face à mon esprit de contradiction ont réussi à me faire progresser. Un immense MERCI !

C'est avec très grand plaisir que je remercie Frédéric Villiéras qui a co-encadré cette thèse. Son inconditionnelle disponibilité et ses qualités humaines ont fait de ce travail ce qu'il est. Son soutien moral, sa grande expérience et ses intuitions (pour la carbonatation ou bien pour les vendredis soir de déprime) m'ont beaucoup encouragée face aux difficultés que j'ai pu rencontrer et ont souvent permis de débloquer les obstacles rencontrés. Un immense MERCI !

Christian Mustin représente une brique indispensable de cette thèse. Sans lui, "LE" titrateur n'aurait pas vu le jour. Il m'a initiée aux titrages potentiométriques, et son immense savoir-faire expérimental m'a permis d'acquérir la maîtrise d'outils essentiels pour la réalisation de ces mesures. Un ENORME merci pour la mise à disposition de son programme.

Que Monsieur Jean-Jacques Ehrhardt trouve ici l'expression de ma considération distinguée, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de cette thèse.

Je remercie respectueusement Monsieur Jacques Schott pour son analyse du mémoire et pour sa participation dans ce jury.

C'est avec grand plaisir que je me permets de présenter mes profonds remerciements à Monsieur Éric Simoni pour sa participation à ce jury et pour avoir accepté de juger ce travail.

Leur participation à ce jury est un honneur dont je les remercie.

J'ai été très honorée par l'intérêt qu'a porté Robert Charmas aux développements récents de ce travail. Je le remercie respectueusement pour son examen attentif du mémoire et pour sa participation au jury de soutenance.

D'autre part, il m'a été extrêmement agréable de travailler avec toute l'équipe du département de chimie théorique de Lublin (Pologne). Je les remercie tous pour leur remarquable accueil scientifique et amical, et leur hospitalité sans limite au cours de mes différents séjours parmi eux. A Robert Charmas pour sa patience et sa pédagogie face à mes incessantes questions sur *"les équations"*. A Wladislaw Rudzinsky pour notre fructueuse collaboration, passée et future. A Monika, Jola, Wojtek ...
Je souhaite voir se prolonger leur intérêt pour mon travail car c'est un soutien qui m'honore et dont je les remercie très sincèrement.

Je remercie Wladislaw Janusz du département de radiochimie et de chimie des colloïdes, qui a apporté son concours matériel et intellectuel pour la réalisation de mesures dans son laboratoire. Pour sa disponibilité et son aide précieuse dans le choix de mes protocoles expérimentaux.

Pour leur contribution aux travaux présentés ici, je tiens à remercier les stagiaires de l'ENSG : Magali Collomp, Grégory Gaziglia, Gwénolé Leroux, Cécile Lozée, Blandine Marin, Fabien Nex et Christophe Raoul. Ils ne m'ont épargné aucune question, mais ils se sont aussi très souvent arraché les cheveux autant que moi.

L'élaboration et la rédaction d'une thèse nécessitent du temps, de la rigueur et... de l'aide. Que ce soit matérielle, technique ou mentale, la collaboration avec les chercheurs, le personnel technique et les autres thésards est indispensable.

Ma sympathie se tourne déjà vers tous les thésards ou anciens thésards de cette "famille". Ils font du LEM un lieu de travail exceptionnel et leur souvenir aura toujours une place dans mon cœur et dans ma mémoire.

Ma mémorable co-rédactrice, Delphine Vantelon pour nos éternelles discussions/défouloirs/déprimes de fin de soirée (merci pour ton soutien moral, en particulier entre 20h et 24 h),

Ma co-bureau Céline Eypert-Blaison pour le partage de notre neurone collectif et pour mes incessantes questions, existentielles ou, parfois, scientifiques,

Dans l'ordre des bureaux : Karine, Yann et Jérôme et leurs célèbres tartes, Laurence, Dorothée, Véronique et Antoine, Rafaël mon deuxième co-bureau, Gilles, Guillaume, Edesio.

A tous les ex-thésards pour ces moments de détente passés ensemble : Isabelle pour ses coups de pouce autant que pour ses "coups de pied", Manue, ma première co-bureau, et Pepel pour leurs nombreux conseils, les co-plongeurs Frédo et Cham, Elisabeth et Soz', Arnaud, Lydie.

Je voudrais enfin remercier tous mes collègues du laboratoire tout d'abord pour leur bonne humeur, leur enthousiasme impressionnant, leur disponibilité qui font que ces années passées au LEM resteront un excellent souvenir et ensuite pour tous les conseils et l'aide précieuse qu'ils m'ont apportés pour mener à bien ce travail.

Le bureau 203, toujours disponible et attentif : Bruno Lartiges pour son optimisme et Laurent Michot pour ses "Viens, on va prendre un café". Merci à leurs fructueux et judicieux conseils. Odile Barrès pour la réalisation de spectres IR, que, promis, j'exploiterai à fond, un jour, Edith Bouquet pour son caractère légendaire, Michèle François pour son attention quotidienne, son sens de l'écoute et de supers manipes de texture, Tatiana Gorner, Stéphanie Lhuillier-Harotte, Nicole Magnabosco, Marie-Claude Rouillier pour ses nombreux conseils pratiques, Jacques Yvon pour ses connaissances encyclopédiques, Gilles Gérard et Jean-Claude Woimbee pour leurs réponses à mes problèmes techniques, Jean-François Delon, Philippe de Donato, Mukendi Kongolo, François Lhote et Jean-Pierre Uriot, Philippe Marion, Jean-Luc Bersillon, Ella et Jerzy Mielczarski. Et les derniers arrivants Simone Augustin, Martine Gomez, Eléna Hamdadou, Solange Maddi, Philippe Lambert et Alexander Neaman.

Merci à James Rouiller qui grâce à ses compétences et ses conseils avisés m'a appris le "pourquoi-comment" des titrages potentiométriques.

Merci à Yolande Perrin pour des analyses de dernière minute.

A Olivier et Renaud pour des amitiés, des sentiments si forts et si spéciaux que les mots n'existent pas, à Florent et Manuel pour ces heures de détente autour d'un pot place Stan.

Merci à Titane, Marine, Virginie, Éric, Fanny et Séb' et tant d'autres choristes pour ces moments de "récréation" autour d'une partition.

A Isabelle pour 1 an et demi de cohabitation

Aux QQJ pour leurs encouragements et leur hospitalité, A Alain pour ses nombreux conseils.

Une ultime pensée à ma famille sans qui je ne serais jamais arrivée là : mes parents, mes frères et sœur Véronique, Antoine, Guillaume, leurs "pièces rapportées" et leur smala Boris, Victor, Baptiste, Amandine, Jeanne, Thomas, Anaïs et Marion.

Et toutes les personnes non citées ici et qui, par leurs discussions, leur savoir-faire, leur aide et leurs encouragements, ont contribué à l'accomplissement de ce travail ; qu'ils sachent que je leur en suis à chacun reconnaissante.

A mes amis, ma famille, mon ordinateur, mon café, ... tous ces petits riens qui améliorent la qualité de vie du thésard stressé.

Table des Matières

TABLE DES MATIERES

Remerciements i

Table des Matières iv

Liste des Symboles et Abbréviations xii

INTRODUCTION 1

I. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX 6

I.A. Méthodes d'étude des propriétés cristallochimiques et morphologiques 6
I.A.1. Analyses chimiques 6
I.A.2. Diffraction des rayons X et analyse cristallographique 7
I.A.3. Spectroscopie infrarouge 7
I.A.4. Analyse thermique combinée (ATG-ATD) 8
I.A.5. Microscopies électroniques 9
I.A.5.1. Microscopie électronique à Balayage (MEB) 9
I.A.5.2. Microscopie électronique à Transmission (MET) 9

I.B. Méthodes d'étude des propriétés texturales et énergétiques par adsorption de gaz 10
I.B.1. Techniques expérimentales 10
I.B.1.1. Volumétrie point par point d'adsorption d'azote 10
I.B.1.2. Gravimétrie d'adsorption d'eau et de Thermoanalyse 11
I.B.2. Exploitation des données d'adsorption 11
I.B.2.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET 11
I.B.2.2. Étude de la porosité 13
I.B.2.2.1. Microporosité 13
I.B.2.2.2. Mésoporosité 14
I.B.3. Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle 15
I.B.3.1. Volumétrie haute résolution d'adsorption d'argon et d'azote 15
I.B.3.2. Principe de la modélisation 15

I.C. Choix des matériaux 17

I.D. Silice AE380 17
I.D.1. Présentation et caractéristiques générales 17

I.D.2. Propriétés cristallochimiques et morphologiques 18
I.D.2.1. Composition chimique 18
I.D.2.2. Analyse cristallographique et structure 19
I.D.2.3. Morphologie 21
I.D.2.4. Analyses en spectroscopie infrarouge 21
I.D.3. Propriétés texturales et énergétiques superficielles 22
I.D.3.1. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'azote 22
I.D.3.2. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'eau 24
I.D.3.3. Hétérogénéité énergétique 25

I.E. Anatase PICA 26
I.E.1. Présentation et Caractéristiques générales 26
I.E.2. Propriétés cristallochimiques et morphologiques 27
I.E.2.1. Composition chimique 27
I.E.2.2. Analyse cristallographique et structure 27
I.E.2.3. Morphologie 29
I.E.2.4. Analyses en spectroscopie infrarouge 30
I.E.2.5. Analyses Thermiques 31
I.E.3. Propriétés texturales et énergétiques superficielles 32
I.E.3.1. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'azote 32
I.E.3.2. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'eau 33
I.E.3.3. Hétérogénéité énergétique 35

I.F. Goethite BASF 37
I.F.1. Présentation et Caractéristiques générales 37
I.F.2. Propriétés cristallochimiques et morphologiques 37
I.F.2.1. Composition chimique 37
I.F.2.2. Analyse cristallographique et structure 37
I.F.2.3. Morphologie 39
I.F.2.4. Analyses en spectroscopie infrarouge 41
I.F.2.5. Analyses Thermiques 42
I.F.3. Propriétés texturales et énergétiques superficielles 43
I.F.3.1. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'azote 43
I.F.3.2. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'eau 44
I.F.3.3. Hétérogénéité énergétique 46

I.G. Conclusions sur les trois solides étudiés 47
I.G.1. Conclusion sur la silice AE380 47
I.G.2. Conclusion sur l'anatase PICA 48
I.G.3. Conclusion sur la goethite BASF 48

II. THÉORIES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'INTERFACE SOLIDE/ÉLECTROLYTE 48

II.A. Origine de la charge de surface des oxydes 48

II.B. Approche chimique de la complexation de surface 50

II.B.1. Réactions à l'interface solide-électrolyte 51

II.B.2. Lois d'action de masse 53

II.B.3. Terme coulombique 54

II.C. Approche électrique 56

II.C.1. Modèle à capacité constante (CCM) 56

II.C.2. Modèle à couche diffuse (DLM) 57

II.C.3. Modèle de STERN 60

II.C.4. Modèle à trois couches (TLM) 60

II.C.5. Limites des modèles 61

II.C.5.1. Propriétés de l'eau à l'interface 61

II.C.5.2. Systèmes complexes 61

II.D. Prise en compte de l'hétérogénéité 61

II.D.1. Apport de la démarche MUSIC 62

II.D.2. Modèles théoriques 63

II.D.3. Le modèle à distribution de charges 64

II.D.4. Approche expérimentale de la distribution d'affinité 64

II.E. Développement thermodynamique du modèle de complexation proposé par Rudzinski et Charmas (1992) 65

II.F. Conclusion 69

III. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCINÉTIQUES 73

III.A. Les phénomènes électrocinétiques 73

III.B. La micro-électrophorèse : principes et corollaires 74

III.B.1. Principe de la mesure 74

III.B.2. Plans stationnaires et électro-osmose 75

III.B.3. Conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta 76

III.C. La mesure de la mobilité électrophorétique 78

III.C.1. L'appareillage : le Zêtaphorémètre III 78

III.C.2. Mode opératoire pour la mesure 78

III.D. Protocoles expérimentaux 79

III.D.1. Préparation des solutions 79

III.D.2. Préparation des suspensions 79

III.E. Résultats 80

III.E.1. Influence du pH et de la force ionique 80

III.E.1.1. Protocole expérimental 80

III.E.1.2. Silice AE380 81

III.E.1.3. Anatase PICA 83

III.E.1.4. Goethite BASF 85

III.E.1.5. Discussion, Conclusion 87

III.E.2. Influence de la concentration en cation métallique 88

III.E.2.1. Protocoles expérimentaux 89

III.E.2.2. Résultats pour la méthode à pH libre 90

III.E.2.2.1. Silice AE380 90

III.E.2.2.2. Anatase PICA 90

III.E.2.2.3. Goethite BASF 92

III.E.2.3. Résultats pour la méthode à pH contrôlé 92

III.E.2.3.1. Silice AE380 93

III.E.2.3.2. Anatase PICA 94

III.E.2.3.3. Goethite BASF 94

III.E.2.4. Discussion, Conclusion 94

III.F. Propriétés électrocinétiques et hétérogénéité énergétique : Conclusions 96

IV. SEUILS D'ADSORPTION DE CATIONS MÉTALLIQUES 97

IV.A. Détermination des seuils d'adsorption 97
IV.A.1. Principe de la mesure et protocole expérimental 97
IV.A.2. Résultats 98
IV.A.2.1. Comparaison des cations 98
IV.A.2.2. Comparaison des solides 101
IV.A.3. Discussion, Conclusion 101

IV.B. Étude du couple cadmium/silice AE380 102
IV.B.1. Principe de la mesure et Protocole expérimental 102
IV.B.1.1. Titrage potentiométrique 102
IV.B.1.2. Adsorption des ions 103
IV.B.2. Résultats 103
IV.B.2.1. Influence de la force ionique 103
IV.B.2.2. Influence de la concentration initiale en cadmium 105
IV.B.3. Discussion, Conclusion 107

IV.C. Conclusion 108

V. CARACTÉRISATION DE LA CHARGE DE SURFACE 110

V.A. Détermination de la charge de surface 110
V.A.1. Principe du titrage potentiométrique 110
V.A.2. Le point de charge nulle 111
V.A.2.1. Détermination expérimentale 111
V.A.2.1.1. Définitions 111
V.A.2.1.2. Protocoles expérimentaux 112
V.A.2.2. Détermination théorique 113
V.A.3. Calcul de la densité de charge de surface 114
V.A.4. Développements expérimentaux récents 115

V.B. Développement d'un titrateur haute résolution 117
V.B.1. Objectifs et cahier des charges 117
V.B.2. Montage expérimental 117
V.B.3. Programmation 119

V.C. Mise au point du protocole expérimental 120
V.C.1. Paramètres "techniques" à contrôler 120
V.C.1.1. Les solutions 120
V.C.1.2. Méthode de titrage 120
V.C.1.3. Étalonnage du pHmètre 121
V.C.1.4. Temps de pause 121
V.C.2. Sens de titrage et courbe de référence 122
V.C.2.1. Sens de titrage 122
V.C.2.2. Courbe de référence 122
V.C.3. Protocole général 123
V.D. Résultats 124
V.D.1. Influence du pH, de la force ionique, et du fond ionique 124
V.D.1.1. Description générale des courbes 124
V.D.1.2. Silice AE380 125
V.D.1.3. Anatase PICA 127
V.D.1.4. Goethite BASF 130
V.D.2. Influence de la température 132
V.D.2.1. Méthodes d'obtention des données thermodynamiques 132
V.D.2.1.1. Calorimétrie de titrage 132
V.D.2.1.2. Évolution du PCN avec la température 133
V.D.2.2. Résultats 133
V.D.3. Influence de la présence de cation métallique 135
V.D.3.1. Titrage de l'électrolyte seul et mise en évidence de l'hydrolyse 136
V.D.3.2. Protocoles de titrage des suspensions et traitement des courbes 138
V.D.3.3. Description générale des résultats 138
V.D.3.4. Silice AE380 139
V.D.3.5. Anatase PICA 143
V.D.3.6. Goethite BASF 144
V.D.3.7. Discussion, Conclusion 144
V.E. Conclusion 145
V.E.1. Conclusion sur les titrages potentiométriques 145
V.E.2. Apports des trois techniques 146

VI. MISE EN EVIDENCE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ ENERGETIQUE SUPERFICIELLE 148

VI.A. Analyse de l'hétérogénéité superficielle des solides par adsorption de gaz 149

VI.A.1. Équation générale des isothermes d'adsorption sur surface hétérogène 149

VI.A.2. Modélisation d'isothermes d'adsorption par la méthode DIS 150

VI.A.2.1. Les bases de la modélisation 150

VI.A.2.1.1. Le choix de l'isotherme locale 150

VI.A.2.1.2. Influence du type de distribution de surface 151

VI.A.2.2. Adsorption sur surfaces homogènes 152

VI.A.2.3. Adsorption sur surfaces hétérogènes : Effet d'une distribution d'énergie gaussienne sur l'isotherme totale 153

VI.A.2.4. Élimination des multicouches 155

VI.A.3. Rappels des résultats 155

VI.A.3.1. Silice AE380 155

VI.A.3.2. Anatase PICA 156

VI.A.3.3. Goethite BASF 156

VI.B. Approche l'hétérogénéité à l'interface solide/liquide 156

VI.B.1. La méthode DIS appliquée au titrage potentiométrique : TitriDIS 157

VI.B.1.1. Procédure 157

VI.B.1.2. Résultats 159

VI.B.1.2.1. Aérosil AE380 159

VI.B.1.2.2. Anatase PICA 160

VI.B.1.2.3. Goethite BASF 161

VI.B.1.3. Discussion 162

VI.B.1.4. Corrélation avec les isothermes d'adsorption d'argon et d'azote 164

VI.B.2. Application à l'étude de l'influence de la température et de la force ionique 165

VI.B.2.1. Influence de la force ionique 165

VI.B.2.2. Influence de la température 166

VI.B.3. Conclusion 166

VI.C. Modélisation thermodynamique des isothermes locales 167

VI.C.1. Procédure 167

VI.C.2. Résultats 169

VI.C.3. Discussion 170

VI.D. Apport de la démarche dans l'étude des systèmes solide/électrolyte/cations métalliques 173

VI.D.1. Protocole expérimental et procédure de décomposition 173

VI.D.2. Hydrolyse en solution 174
VI.D.3. Aérosil AE380 175
VI.D.3.1. Résultats 175
VI.D.3.2. Discussion 175
VI.D.4. Anatase PICA 176
VI.D.4.1. Résultats 176
VI.D.4.2. Discussion 177
VI.D.5. Goethite BASF 181
VI.D.5.1. Résultats 181
VI.D.5.2. Discussion 181
VI.D.6. Conclusion sur l'apport de TitriDIS pour l'étude des systèmes complexes 182

VI.E. Conclusion sur la mise en évidence de l'hétérogénéité énergétique superficielle 183

CONCLUSION GENERALE 185

***Références Bibliographiques* 191**

***Table des Figures* 208**

***Table des Photographies* 214**

***Table des Tableaux* 215**

***Annexes* 217**

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

% ads	:	Pourcentage d'adsorption	
[i]	:	Concentration molaire de l'espèce i	[M = mol.l^{-1}]
{i}	:	Activité de l'espèce i	[M = mol.l^{-1}]
a	:	Rayon de la particule	[nm]
AFM	:	*Atomic Force Microscopy*	
ATR	:	*Attenuated Total Reflectance*	
C_1, C_2		Capacité entre les plans dans la double couche	[F/m^2]
CCM	:	*Constant Capacitance Model*	
DIS	:	*Derivative Isotherm Summation*	
DLM	:	*Diffuse layer Model*	
e	:	Charge de l'électron	[1,602.10^{-19} Coulomb]
EXAFS	:	*Extended X-ray Adsorption Fine Structure*	
F	:	Constante de Faraday	[96485 C.mol^{-1}]
FLM	:	*Four Layer Model*	
I	:	Force ionique	[M = mol.l^{-1}]
k	:	Constante de Boltzmann	[1.38 x 10^{-23} J.K^{-1}]
K_i	:	Constante de réactions	
Me^{2+}	:	Cation métallique	
n	:	Nombre d'ions	
N_A	:	Nombre d'Avogadro	[6.022 x 10^{23}mol^{-1}]
PCN	:	Point de charge nulle	
PCNN	:	Point de charge nette nulle	
PCNP	:	Point de charge nulle primitif	
PCNPN	:	Point de charge nette de proton nulle	
PESN	:	Point d'effet de sel nul	
PFM	:	*Pulse Force Mode*	
pH_{10}	:	Valeur du pH correspondant à 10 % d'adsorption	
pH_{50}	:	Valeur du pH correspondant à 50 % d'adsorption	
pH_{90}	:	Valeur du pH correspondant à 90 % d'adsorption	
PIE	:	Point Isoélectrique	
PTN	:	Point de Titrage nul	
R	:	Constante des gaz parfaits	[8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}]
rpm	:	Tour/minutes	
SFM	:	*Scanning Force Microscopy*	
S_s	:	Surface spécifique	[m^2/g]

STM	:	*Scanning Tunneling Microscopy*	
T	:	Température absolue	[K]
TLM	:	*Triple Layer Model*	
Vm	:	Volume à la monocouche	[cm^3/g]
V_{mol}	:	Volume molaire	[22414 $cm^3.mol^{-1}$]
Z	:	Valence ionique	
ΔpH	:	Écart entre pH_{90} et pH_{10}	
ε	:	Permittivité du milieu ($\varepsilon = \varepsilon_o * \varepsilon_r$)	[$F.m^{-1}$]
		ou constante diélectrique du milieu	
ε_o	:	Permittivité du vide	[$8.85\ 10^{-12} F.m^{-1}$]
ε_r	:	Permittivité relative	
γ_i	:	Coefficient d'activité	
η	:	Premier coefficient de viscosité	[$N.s.m^{-2}$]
μ	:	Mobilité électrophorétique	[$m^2.V^{-1}.s^{-1}$]
σ	:	Densité de charge de surface	[$\mu Cb/m^2$]
ψ	:	Potentiel	[mV]
ζ	:	Potentiel zêta	[mV]

Introduction

INTRODUCTION

Dans les milieux aquatiques, la fraction particulaire, joue un rôle essentiel, et au sein de cette phase colloïdale, les mécanismes à l'échelle moléculaire déterminent des effets pouvant atteindre l'échelle d'un bassin versant ou d'un estuaire. La phase colloïdale est composée de particules de taille voisine du micron, dont le comportement en suspension est gouverné par leurs propriétés de surface. Ces propriétés sont de plusieurs natures : une très grande surface spécifique qui représente par exemple jusqu'à 18 m^2/m^3 dans l'eau de mer, une grande hétérogénéité de composition, en lien avec des fonctionnalités chimiques très diversifiées... Ces caractéristiques confèrent alors aux particules colloïdales une forte réactivité vis-à-vis du milieu environnant, et cette réactivité détermine en grande partie le transport de nutriments et d'éléments toxiques comme les métaux lourds. Cette réactivité est aussi responsable d'une capacité à l'auto-association sous l'effet des conditions physico-chimiques, ce qui conditionnent alors les phénomènes de dépôts de sédiments dans les estuaires.

D'où vient cette réactivité ? Comment déterminer ces propriétés de rétention, de stabilité colloïdale, de transport ? Comment déterminer les interactions surfaces/polluants, les interactions entre les colloïdes ? Ces phénomènes sont principalement liés aux propriétés et aux mécanismes moléculaires aux interfaces. L'interface est le domaine clef où se produisent des réactions de complexation, d'échange, ... et ce sont ces réactions qui conditionnent tous les comportements à plus grande échelle. C'est dans l'origine de la formation de la charge de surface, et dans la manière dont elle est compensée, à l'échelle nanométrique, qu'il faut aller pour répondre à ces questions concernant la compréhension et la modélisation de la réactivité des interfaces ainsi que ses conséquences sur la rétention des polluants, sur leur transport.

Les propriétés de la phase colloïdale aquatique constituent un vaste domaine de recherche nécessitant la mise en œuvre d'études à des échelles allant du moléculaire au macroscopique. Le présent travail se situe à l'échelle de l'ionisation des sites de surface des composants inorganiques de la phase colloïdale. Dans ce domaine, de nombreuses études réalisées depuis les années 60 ont donné lieu à plusieurs modèles décrivant l'origine de la charge de surface, en lien avec les mécanismes de dissociation des sites superficiels ou d'adsorption d'ions (contre-ions ou co-ions de l'électrolyte, cations métalliques, ...)(STUMM 1981, SCHINDLER 1981, 1984). D'autres modèles avaient aussi été développés afin de décrire la distribution de ces espèces ionisées aux interfaces, ainsi que l'évolution du potentiel et de la charge de surface (HELMHOLTZ (1879), GOUY (1917), CHAPMAN (1913), STERN (1924), GRAHAME (1947)). La plupart de ces travaux permettent d'obtenir uniquement des grandeurs thermodynamiques globales.

Dans les systèmes à concentrations traces de métaux, seuls les domaines énergétiques présentant les affinités les plus élevées sont donc concernés. Les constantes globales d'interaction sous-estiment alors les valeurs réelles, et les surfaces à prendre en compte sont nécessairement inférieures aux surfaces totales. Différentes approches théoriques de la complexation de surface en solution ont été publiées cette dernière décennie. L'ensemble de ces descriptions considère des réactions impliquant des sites de surface fixes développant un champ électrique adjacent à la particule. Ces modèles diffèrent par la structure et la distribution des ions à l'interface, mais aussi dans la nature des sites de surface considérés. Dans la théorie 2-pK classique, des sites identiques amphotères à charges formelles entières (3 états de protonation) sont distribués aléatoirement sur la surface (STUMM 1981; ROBERTSON et LECKIE 1997) alors que dans la théorie 1-pK ou MUSIC (MUlti SIte Complexation), plusieurs sites impliquant une seule réaction de protonation sur le domaine de pH naturel sont considérés avec des charges formelles pouvant le plus souvent être fractionnaires (HIEMSTRA *et al.* 1996). Les constantes thermodynamiques d'affinité protonique de ces réactions sont déterminées à partir des courbes de titrage potentiométrique pour la théorie 2-pK alors que la théorie MUSIC permet de prédire ces constantes en considérant la valence de l'oxygène du site de surface.

Les études thermodynamiques d'adsorption de gaz (VILLIÉRAS et al. 1992) et de solutés (CASES et VILLIÉRAS 1992) montrent que l'adsorption est régie par la loi de distribution des énergies d'interaction dans le système considéré. Ainsi, l'utilisation de constantes thermodynamiques globales pour la description de l'association des métaux avec les colloïdes, se heurte à l'inadéquation des modèles classiques de complexation de surface à prendre en compte l'hétérogénéité énergétique de la surface des solides. Or, les interfaces solide/solution aqueuse qui gouvernent l'essentiel des processus physico-chimiques environnementaux où des matériaux inorganiques sont impliqués, sont reconnues pour être des surfaces hétérogènes d'un point de vue énergétique. Dans le cas des colloïdes minéraux, qu'il s'agisse de particules d'argiles, de silices colloïdales, d'oxy-hydroxydes d'aluminium ou de fer, tous les processus allant de la sorption de métaux et/ou de matière organique à l'agrégation de particules (lixiviation, dissolution, précipitation...) résultent de la distribution et de l'hétérogénéité des sites, ionisables ou non, impliquant des groupes hydroxyles à charges formelles non nulles (JOLIVET, 1994). L'existence des sites ionisables est liée à leur coordinence propre, et donc à leur cristallochimie et leur environnement local, et l'ionisation de ces sites dépend essentiellement des conditions physico-chimiques du milieu (pH local des interfaces, force ionique de la solution, ...). Enfin, à cette hétérogénéité inhérente au caractère cristallin, s'ajoutent de fréquentes distorsions stœchiométriques ou structurales, ainsi que des impuretés chimiques.

À partir des modèles électrochimiques de l'interface solide liquide, il est donc possible de prédire les constantes thermodynamiques des réactions locales, et ainsi les points de charge nulle, les spéciations en surface, ... Ces modèles très souvent sophistiqués sont confrontés à la mesure de la

charge de surface par titrage potentiométrique, à l'adsorption d'ions simples ou de métaux en fonction du pH, ... Ces mesures sont parfois peu précises et donc le plus souvent peu discriminantes au regard des choix et hypothèses des modèles. Des développements expérimentaux significatifs dans ce domaine n'ont été entrepris que récemment (CONTESCU et al. 1996). D'autre part, assez peu de modèles prennent réellement en considération l'hétérogénéité énergétique, notamment en ce qui concerne une mise en évidence de cette hétérogénéité énergétique directement à partir des données expérimentales. C'est dans ce cadre que le présente travail se place.

OBJECTIF ET PRINCIPE DE L'ÉTUDE

L'objectif de ce travail est de mettre en évidence l'influence de l'hétérogénéité énergétique superficielle à l'interface solide/liquide. Il s'agit de décrire expérimentalement les interactions entre les sites ionisés des particules colloïdales et les espèces inorganiques dans l'eau, en particulier les protons et hydroxyles ainsi que les métaux lourds, en fournissant une meilleure mesure des phénomènes ioniques à l'interface, par exemple en améliorant la résolution des courbes de titrages.

Le principe d'une telle étude repose sur différents types d'analyses conventionnelles relatives aux phénomènes considérés (mesure de la mobilité électrophorétique, mesure des seuils d'adsorption, titrage potentiométrique) en vue d'évaluer l'influence de l'hétérogénéité de surface sur les résultats obtenus, et le cas échéant, mettre au point une méthodologie expérimentale ainsi qu'une méthode d'interprétation et de modélisation sensible aux manifestations de l'hétérogénéité.

La démarche développée ici faite suite à celle validée à l'interface solide/gaz, pour laquelle on étudie l'hétérogénéité via des molécules sondes comme l'azote ou l'argon, à l'aide de la volumétrie continue basse pression. La volumétrie continue basse pression à l'argon et à l'azote consiste à enregistrer en haute résolution des isothermes d'adsorption expérimentales. Ces isothermes peuvent ainsi être analysées numériquement afin d'identifier différents domaines énergétiques, puis recomposées à l'aide d'isothermes d'adsorption locales. Cette procédure (méthode *DIS : Derivative Isotherm Summation*) est validée pour l'interface solide/gaz et permet d'ores et déjà de caractériser l'hétérogénéité énergétique superficielle. L'association d'une sonde (azote ou argon), d'une technique expérimentale (volumétrie continue basse pression) et d'une procédure de traitement des données (méthode DIS), permet d'ores et déjà de sonder à l'interface solide/gaz, des hétérogénéités énergétiques concernant la morphologie des particules ou leur réactivité.

Parallèlement à ce qui avait déjà été établi pour l'interface solide/gaz, connaissant les caractéristiques de la double couche électrochimique et les moyens de quantifier la charge aux différents plans caractéristiques, à savoir le titrage potentiométrique, la mesure d'adsorption d'ions et la détermination du potentiel électrocinétique, l'objectif de ce travail est alors d'étendre cette approche à l'interface solide/solution aqueuse. L'enjeu était donc de trouver la ou les sondes

moléculaires, ainsi que la méthode expérimentale, qui associées, permettaient de mettre en évidence expérimentalement les effets de l'hétérogénéité énergétique à l'interface solide/électrolyte. La question posée était de savoir, si les hétérogénéités énergétiques révélées par les sondes azote et argon, associées à la méthode DIS, étaient détectables à l'interface solide/liquide.

Compte tenu de la ou des molécules sondes adéquates et de la technique expérimentale adaptée, ces mêmes types de décompositions sont recherchés pour l'interface solide/liquide, en l'occurrence à partir des isothermes d'adsorption de protons ou d'hydroxyles obtenus par titrage potentiométriques haute résolution.

De telles mesures devraient permettre :

- une meilleure définition des constantes globales PCN, pK, ...
- une meilleure approche de l'hétérogénéité en exploitant les données numériques (dérivées de l'isotherme d'adsorption) afin d'identifier des familles de sites réactifs à partir d'une distribution d'affinité de protons,
- une estimation des grandeurs thermodynamiques locales,
- une tentative d'assigner les familles de sites réactifs à des grandeurs morphologiques (types de faces, pores, ...), cristallochimiques (coordinences locales, charge partielle), chimiques (structures des complexes, mécanismes de complexation, d'échange). Cette démarche peut être complétée par des mesures de types spectroscopies ou microscopies locales,
- une étude de systèmes plus complexes mettant en jeu notamment des métaux en prenant en compte à la fois leur partition et leur hydrolyse.

Du fait de la trop grande variabilité des objets naturels, et afin de découpler les paramètres mis en jeu, des échantillons synthétiques sont préférables. Dans ce but, trois solides de synthèse ont été choisis : d'une part la goethite α-FeOOH et la silice pyrogénée amorphe SiO_2 représentatifs des milieux naturels, et d'autre part un solide de référence étudié à des fins de comparaison : le dioxyde de titane (TiO_2) sous sa forme anatase, qui présente une très faible solubilité dans les conditions de l'étude. Leur caractérisation détaillée a été menée d'un point de vue cristallographique et textural, et notamment l'hétérogénéité énergétique superficielle à l'interface solide/gaz a été étudiée suivant la procédure *DIS*. Le chapitre I présente les techniques d'analyse utilisées, ainsi que les résultats relatifs à ces trois solides.

La description de l'interface solide/électrolyte, tant d'un point de vue théorique que d'un point de vue expérimental, fait l'objet de nombreuses études. Le chapitre II propose une revue des théories les plus utilisées pour décrire l'interface solide/liquide. Après avoir défini les origines de la charge de surface, les deux grandes familles de modèles, à savoir suivant une approche chimique de la surface, ou bien suivant une approche électrique, sont exposés, puis les développements théoriques récents sont décrits, notamment en ce qui concerne la prise en considération de l'hétérogénéité. Enfin, un

exemple complet de mise en équations (réactions des sites superficiels, relations entre charge et potentiel de surface, ...) est détaillé.

Puis, les trois techniques classiques de caractérisation de l'interface solide/liquide (caractérisation des propriétés électrocinétiques, détermination de seuils d'adsorption de métaux (Cu^{2+}, Pb^{2+} et Cd^{2+}) et caractérisation de la charge de surface) sont utilisées pour décrire expérimentalement l'interface (respectivement Chapitre III, Chapitre IV, Chapitre V), en se rapprochant de plus en plus de la surface elle-même. Le choix de métaux divalents permet de limiter les facteurs à prendre en compte vis-à-vis de l'hydrolyse.

Des mesures de mobilité électrophorétique en fonction du pH et de la quantité de cations adsorbés à pH 5 permettent d'une part de mesurer le point isoélectrique, et d'autre part d'étudier l'expression à longue distance des mécanismes de sorption des protons, hydroxyles et cations métalliques. Les seuils d'adsorption pour les trois cations ainsi que pour les trois solides étudiés permettent une approche de la répartition de ces cations entre la surface et la solution, en fonction du pH. Pour le couple silice AE380/cadmium, des données plus complètes, à différentes forces ioniques, et avec différentes concentrations initiales en cadmium, ont été obtenues par mesures radio-isotopiques. Enfin, le développement et la mise au point d'un titrateur haute résolution ont permis la réalisation de titrages potentiométriques classiques d'une part, et en présence des mêmes cations métalliques d'autre part.

Ces mesures permettront de déterminer laquelle de ces techniques expérimentales, et laquelle de ces sondes moléculaires (H^+/OH^-, Cu^{2+}, Pb^{2+} et Cd^{2+}), sont susceptibles de révéler les informations les plus précises relatives aux effets de l'hétérogénéité sur les phénomènes d'adsorption aux interfaces.

Le dernier chapitre est consacré à part entière à l'étude de l'hétérogénéité suivant différentes approches. Les principes de la méthode *DIS* de décomposition des isothermes dérivées à l'interface solide/gaz sont rappelés ici afin d'en souligner les points clefs. Une approche parallèle appliquée aux données de titrages potentiométriques haute résolution utilise ces mêmes données expérimentales comme des isothermes d'adsorption d'hydroxyles ou de protons. Cette démarche *TitriDIS* est une procédure nouvelle qui vise à établir expérimentalement l'hétérogénéité à l'interface solide/électrolyte. Pour les trois solides étudiés, il est alors possible de caractériser l'hétérogénéité énergétique superficielle par la mise en évidence de distribution d'affinité des protons vis-à-vis des surfaces.

Cette méthodologie d'exploitation et d'interprétation des résultats expérimentaux issus des titrages potentiométriques est ensuite complétée par une tentative de modélisation des isothermes dérivées locales à partir d'un modèle thermodynamique classique de complexation de surface. Dans un dernier temps, la démarche *TitriDIS* est utilisée pour l'étude des systèmes oxydes/eau/métaux. Elle permet alors de mesurer l'apport d'une telle approche en vue, par exemple, de l'étude de la diversité des mécanismes envisageables aux interfaces solide/électrolyte/métaux lourds.

Chapitre I

Caractérisation des Matériaux

I. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX

La caractérisation et l'interprétation des propriétés de l'interface solide/électrolyte nécessite de déterminer les propriétés réelles des surfaces, à savoir la nature cristallochimique des sites réactifs. Ce chapitre présente les méthodes utilisées pour étudier les caractéristiques cristallochimiques, morphologiques et texturales des 3 adsorbats utilisés ultérieurement. Les résultats obtenus pour chacun des trois solides étudiés sont ensuite exposés.

I.A. MÉTHODES D'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS CRISTALLOCHIMIQUES ET MORPHOLOGIQUES

Les méthodes d'études des propriétés structurales ont été utilisées afin de déterminer la composition chimique, les caractéristiques cristallographiques, ainsi que la morphologie et les propriétés de surface des solides utilisés.

I.A.1. Analyses chimiques

Les analyses chimiques permettent de connaître la distribution des éléments chimiques du matériau et d'identifier d'éventuelles impuretés. Les analyses chimiques des composants minéraux (majeurs, mineurs et traces) ainsi que la détermination des pertes en eau et de la perte au feu ont été réalisées au CRPG (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) de Vandoeuvre-lès-Nancy. Les éléments majeurs (Si, Al, Fe total, Mn, Mg, Na, Ca, K, Ti et P) et les éléments mineurs ont été analysés par Spectrométrie d'Émission à Plasma à Couplage Inductif (ICP-ES : Quantomètre Jobin-Yvon JY 70 type II équipé d'un plasma ICP) après fusion au métaborate de lithium suivie d'une mise en solution acide. Les éléments majeurs sont exprimés en pourcentage d'oxyde par rapport au poids de l'échantillon préalablement étuvé à 105 °C. L'incertitude relative de l'analyse quantométrique est de 1% sur le total des majeurs, à répartir sur chaque élément proportionnellement à sa teneur. Pour les traces, l'analyse a été faite par Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif (ICP-MS Perkin-Elmer ELAN 5000). L'incertitude relative est de 5% pour les valeurs supérieures à 100 ppm, de 10% au voisinage de 50 ppm et peut atteindre plus de 50% au voisinage de 15 ppm.

L'eau disparaissant entre 25°C et 105°C, dite eau d'hydratation et notée H_2O-, est déterminée par gravimétrie (séchage à 105°C). L'eau encore présente à 105°C, appelée aussi eau de constitution ou eau de solvatation H_2O+, est déterminée par la méthode de Karl-Fisher après chauffage à 1250°C. La perte au feu (PF) est obtenue par grillage à 1000°C.

I.A.2. Diffraction des rayons X et analyse cristallographique

La diffraction des rayons X constitue l'outil principal pour déterminer la nature des phases cristallisées, leur structure et éventuellement pour en analyser le degré de cristallinité.

Dans les solides cristallins où les atomes ou groupes d'atomes sont disposés de façon périodique, le rayonnement X diffusé n'est constructif (ou cohérent) que dans les directions pour lesquelles les rayons diffusés sont en phase. Ce phénomène de diffraction des rayons X est soumis aux conditions relatives à l'existence d'interférences constructives. Ces conditions sont exprimées par la loi de BRAGG qui relie l'angle de réflexion θ à la distance interréticulaire d :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad \text{Eq. I-1}$$

avec n l'ordre de la réflexion et λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Cette formule permet de déterminer les équidistances caractéristiques de l'objet périodique analysé. L'intensité des raies obtenues et surtout leur forme (largeur à mi-hauteur) sont influencées par l'extension du domaine d'interaction élastique selon la direction normale au plan considéré. Cette extension est limitée par la présence de défauts, de changement d'orientation... Le domaine au sein duquel la périodicité est conservée est appelé domaine cohérent. Il peut être mesuré à partir de la formule de SCHERRER (1918) :

$$L = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta_o} \qquad \text{Eq. I-2}$$

avec Δ(2θ) la largeur à mi-hauteur de la raie de la réflexion considérée (en radians) et L la longueur du domaine cohérent selon l'angle θ_o.

La diffraction des rayons X a été utilisée ici pour caractériser les espèces minérales de chacun des échantillons. Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été réalisés au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM-GRESD) soit sur un appareil JOBIN-YVON SIGMA 2080 opérant par réflexion du rayonnement K_α du cuivre (1.5406 Å), soit sur un appareil BRUKER D8 opérant avec raie K_α du cobalt (1.7889 Å). Les diffractogrammes sont réalisés avec monochromateur sur des préparations en poudre désorientée. La détermination des phases cristallines s'effectue par comparaison des raies du diffractogramme avec celles obtenues sur des références cristallines répertoriées (fiches JCPDS).

I.A.3. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur la nature des phases étudiées à partir des valeurs de longueur d'onde pour lesquelles une substance absorbe de l'énergie. Dans cette étude, elle renseigne sur les éventuelles phases superficielles (impuretés de surfaces : sulfates, carbonates...).

Dans les conditions normales de température, les atomes et les groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand les constituants de la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectroscopie consiste alors à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde. Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable tant sur les solides cristallisés que les poudres amorphes, aux liquides et aux gaz. Elle est sensible aux éléments de faible masse atomique.

L'appareil utilisé au LEM (Département DESIRA) est un interféromètre à transformée de Fourrier BRUKER IFS 55. Par rapport à un système conventionnel, l'interférométrie permet une diminution du temps d'obtention des spectres ce qui autorise un nombre d'acquisitions élevé apportant ainsi une plus grande sensibilité. Les analyses de cette étude ont été réalisées en réflexion diffuse. Cette technique permet d'analyser de façon non rigoureusement quantitative l'état de la surface étudiée. Elle permet en effet d'"amplifier le signal de la surface au dépend du signal du cœur du solide. Elle permet de s'affranchir de l'orientation et des éventuelles réactions liées au pastillage pratiqué pour les mesures en transmission. 70 mg d'échantillon sont mélangés à 370 mg de KBr

I.A.4. Analyse thermique combinée (ATG-ATD)

L'analyse thermique mesure l'évolution d'une propriété du matériau analysé en fonction de la température à laquelle il est soumis. Les nombreuses propriétés ainsi étudiées conduisent à des descriptions aussi bien qualitatives que quantitatives.

Les mesures réalisées dans le présent travail associent l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle. L'analyse thermogravimétrique consiste à enregistrer les pertes de masse d'un échantillon au cours d'une montée en température. Pour une telle analyse, la vitesse d'augmentation de la température est généralement constante dans le domaine de température étudié. L'utilisation d'une thermobalance permet de suivre en continu l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température.

L'analyse thermique différentielle est effectuée au cours d'une montée en température à vitesse constante. Elle consiste à chauffer dans les mêmes conditions l'échantillon à étudier et un corps inerte de référence, puis à mesurer les écarts de température qui se produisent entre ces deux matériaux. En effet, lorsque les cinétiques des réactions sont lentes vis à vis de la montée en température, l'équilibre thermodynamique n'est jamais atteint. Cela se traduit par un écart entre la température du système et la température de l'échantillon en cours de réaction. Cet écart est évalué en comparant la température de l'échantillon étudié à la température effective d'un échantillon inerte dans le domaine de température utilisé. Lors d'une réaction endothermique, la température de l'échantillon est inférieure à celle de la

référence ; inversement, lors d'une réaction exothermique, la température de l'échantillon est supérieure à celle de la référence. Le produit de référence est choisi de façon à minimiser les différences de conductivité thermique, de densité et de texture.

Les analyses réalisées au Laboratoire Environnement et Minéralurgie utilisent un appareillage équipé d'une thermobalance UGINE-EYRAUD B 70 et piloté par un micro-ordinateur (VILLIÉRAS 1993). Les conditions opératoires ont été les suivantes : la vitesse de chauffe est de 2°/min, la prise d'essai est de 150 à 200 mg, et la référence utilisée est un mélange de talc et de chlorite calcinés. Les mesures donnent simultanément la température, la perte de masse ainsi que l'écart entre la référence et l'échantillon en fonction du temps.

I.A.5. Microscopies électroniques

Les microscopies électroniques employées ici et les techniques d'analyses associées ont été utilisées comme une observation directe de la morphologie et de la taille des particules ou des agrégats. Ces techniques exploitent les divers phénomènes résultant de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière.

I.A.5.1. Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les électrons peuvent être réfléchis par la matière sans échange d'énergie (chocs élastiques). Ils peuvent aussi être absorbés, et dans ce cas, ils sont réémis par la matière, soit sous forme d'électrons secondaires, soit sous forme d'électrons de conduction avec perte d'énergie car ils sont entrés en collision avec les électrons de l'échantillon. Les électrons de l'échantillon frappés de façon non élastique retournent à leur niveau d'équilibre en perdant de l'énergie par émission d'un rayonnement électromagnétique (fluorescence d'émission X). Les analyses sont réalisées au Service Commun de Microanalyse de l'Université Henry Poincaré - Nancy I (Vandoeuvre 54). L'appareil utilisé est un HITACHI S-2500 équipé d'un spectromètre Super Quantum Delta. Les échantillons ont été préparés par dépôt de la poudre brute sur du papier autocollant graphité, puis métallisés au carbone.

I.A.5.2. Microscopie Électronique à Transmission (MET)

C'est la partie transmise du faisceau qui est analysée. Les observations des particules élémentaires ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Électronique par Transmission de l'Université Henry Poincaré de Nancy I. Le microscope utilisé (Philips CM20) opère sous une tension d'accélération de 200 kV. Il est muni d'un canon à filament d'hexaborure de lanthane et dispose d'un pouvoir séparateur de 0.3 nm. Les observations sont effectuées sur des échantillons ultra-minces de quelques micromètres. Dans l'enceinte du microscope, le vide avoisine 10^{-5} à 10^{-6} torr. Les préparations ont été faites en dispersant l'échantillon dans l'éthanol. Après ultrasonication, une goutte de suspension est prélevée puis déposée sur un film de carbone supporté par une grille de cuivre rhodié (diamètre 3 mm).

Le microscope fonctionne soit en mode image soit en mode diffraction. Cette dernière technique permet de réaliser des clichés de diffraction sur des particules élémentaires. L'appareil est de plus couplé à un spectromètre en dispersion d'énergie (EDS) qui permet l'analyse élémentaire semi-quantitative des objets pour les éléments de masse atomique supérieure ou égale à 12.

I.B. MÉTHODES D'ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS TEXTURALES ET ÉNERGÉTIQUES PAR ADSORPTION DE GAZ

L'adsorption de gaz permet de caractériser la surface développée par un solide à l'aide d'une molécule sonde. La caractérisation de la texture d'un solide divisé comprend la détermination de sa surface spécifique et l'étude de sa porosité. La texture peut être déterminée à partir de l'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption d'azote et de vapeur d'eau. D'autre part, les données obtenues en volumétrie continue d'adsorption d'argon ou d'azote basse pression permettent d'obtenir des informations sur la distribution des propriétés énergétiques superficielles.

I.B.1. Techniques expérimentales

Les appareillages développés au Laboratoire Environnement et Minéralurgie sont entièrement automatisés et fonctionnent soit point par point soit en continu (méthode de quasi-équilibre). Le principe général de ces techniques consiste à introduire de manière discontinue ou continue des quantités connues de gaz dans l'enceinte contenant l'échantillon. L'échantillon est d'abord placé dans une ampoule sous vide statique puis dégazé afin de débarrasser la surface de l'eau physisorbée. Suivant les particularités des échantillons, les conditions de dégazage ainsi que les prises d'essai seront spécifiées pour chacune des expériences.

L'ampoule est ensuite placée dans un environnement thermostaté : pour l'adsorption d'argon ou d'azote il s'agit d'un bain d'azote liquide à 77K alors que pour l'adsorption de vapeur d'eau, une enceinte thermostatée à 303K est utilisée. Des volumes connus de gaz sont ensuite introduits dans l'ampoule. La pression mesurée dans un volume de référence avant contact avec l'échantillon donne le volume de gaz introduit. La pression d'équilibre ou la prise de masse après contact permettent de calculer le volume de gaz adsorbé. On procède de manière inverse par dégazages successifs pour construire l'isotherme de désorption.

I.B.1.1. Volumétrie point par point d'adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote sont réalisées à l'aide d'un adsorbomètre automatique conçu et réalisé au LEM-GRESD. Il est équipé d'un groupe à vide turbomoléculaire afin d'assurer un vide dynamique de l'ordre de 10^{-4} Pa. La mesure de pression est réalisée à l'aide de deux capteurs absolus 0-10^3 Pa et 0-10^5 Pa Edwards. La mesure de pression de saturation à l'azote à 77K est

effectuée par un capteur 0-10^5 Pa Edwards indépendant. Le gaz utilisé est de l'azote de qualité C (pureté > 99.995 %) fourni par Alphagaz. Les prises d'essai sont fonction de la surface spécifique présumée, et s'étendent de 100 à 900 mg suivant le solide étudié. L'erreur expérimentale s'élève à 1 m^2 à répartir sur la masse totale de solide utilisé. Le dégazage est généralement réalisé à 120°C pendant 18 h sous un vide résiduel de 10^{-2}Pa.

I.B.1.2. Gravimétrie d'adsorption d'eau et de Thermoanalyse

La gravimétrie d'adsorption d'eau (GAETAN) est une technique particulièrement adaptée à l'étude de l'interface solide-vapeur d'eau. La méthode utilisée au LEM-GRESD est une méthode de quasi-équilibre (FOURNEL-BÉREND 1985; POIRIER 1987) qui permet de suivre en continu l'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative de vapeur d'eau. La vapeur d'eau est produite par une source d'eau à 30°C. Elle est introduite dans l'enceinte contenant l'échantillon, à flux constant et à faible débit, par l'intermédiaire d'une microvanne ajustable. La pression de vapeur d'eau dans l'enceinte est mesurée à l'aide d'une jauge de Bourdon TEXAS. La prise de masse est mesurée à l'aide d'une microbalance à compensation électromagnétique MTB 10-8 SÉTARAM, sensible au microgramme. Durant la désorption, la source en vapeur d'eau est isolée et une pompe primaire assure un vide dynamique en aval de la microvanne. La pression et la masse de l'échantillon sont enregistrées en continu sur une table traçante. Une isotherme complète est réalisée en quatre à cinq jours. L'échantillon (de 60 à 270 mg suivant la surface BET à l'azote) est préalablement dégazé à 120°C pendant 18h.

I.B.2. Exploitation des données d'adsorption

I.B.2.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET

La méthode la plus couramment employée pour évaluer la surface spécifique S_s d'un matériau est la méthode dite de la "transformée BET" (BRUNAUER, EMMET et TELLER, 1938). Il convient de signaler que cette méthode de la transformée BET repose sur les hypothèses suivantes :

- la surface est homogène d'un point de vue énergétique,
- les liaisons latérales sont nulles dans la couche adsorbée,
- la surface peut être recouverte, pour une pression d'équilibre P, de 0, 1, 2, ... i couches,
- les valeurs des énergies molaires d'adsorption à partir de la deuxième couche sont égales à l'énergie molaire de liquéfaction E_L [$E_n = E_{n+1} = E_L \neq E_1$].

Bien que ces hypothèses correspondent rarement à la réalité ou ne sont pas toutes réunies, cette méthode de calcul donne des résultats cohérents. La méthode consiste en une linéarisation de l'équation BET pour des pressions relatives comprises entre 0.05 et 0.25. Ceci permet de déterminer le volume *Vm* nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche.

Cette transformée BET est donnée par l'équation :

$$\frac{P}{V_a(P_o - P)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{C-1}{Vm.C}.\frac{P}{P_o} \qquad \textit{Eq. I-3}$$

avec Va : volume adsorbé à la pression relative P/P_o

Vm : volume de gaz nécessaire au remplissage d'une monocouche

C : constante énergétique fonction exponentielle de l'énergie d'adsorption de la première couche adsorbée.

Si le système étudié suit ce modèle BET, la transformée BET c'est à dire la courbe ($P/P_O, \frac{P/P_o}{Va.[1-(P/P_o)]}$) est une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès à Vm et C (Eq. I-3). La relation entre le volume adsorbé à la monocouche et la surface spécifique fait intervenir l'encombrement de la molécule d'adsorbat sur la surface. Cette relation est donnée par l'équation ci-dessous :

$$S_s = 0.2688 \times \frac{Vm}{m} \times A' \qquad \textit{Eq. I-4}$$

où m est la masse de l'adsorbant (en g) et A' (en $Å^2$) l'encombrement de la molécule. Celui-ci est généralement assimilé à l'encombrement de la molécule en phase condensée.

Ainsi, l'encombrement de la molécule d'azote, à 77K, pris égal à 16.26 $Å^2$, donne :

$$S_s(m^2/g) = 4.37 \times Vm(cm^3/g) \qquad \textit{Eq. I-5}$$

Pour l'argon à 77 K, en admettant un encombrement de 13.8 $Å^2$, on obtient :

$$S_s(m^2/g) = 3.71 \times Vm(cm^3/g) \qquad \textit{Eq. I-6}$$

Pour les molécules d'eau, les encombrements retenus à 303 K diffèrent suivant l'intensité des liaisons hydrogène au sein de la couche adsorbée. Ainsi, une eau liquide avec des liaisons hydrogène moyennes a un encombrement moyen de 10.6 $Å^2$. En revanche, lorsque l'eau est en forte interaction avec le support, sans liaisons latérales (liaisons hydrogène nulles ou faibles), les molécules possèdent un encombrement moyen de 14.8 $Å^2$ (HAGYMASSY *et al.* 1969).

Pour ces deux exemples d'encombrement, on obtient alors :

pour un encombrement de 10.6 $Å^2$:

$$S_s(m^2/g) = 2.85 \times Vm(cm^3/g) \qquad \textit{Eq. I-7}$$

pour un encombrement de 14.8 $Å^2$:

$$S_s(m^2/g) = 3.98 \times Vm(cm^3/g) \qquad \textit{Eq. I-8}$$

Pour l'exploitation des données relatives à l'adsorption de vapeur d'eau, une autre approche consiste à recalculer l'encombrement réel de la molécule d'eau à partir du volume de vapeur d'eau adsorbé à la monocouche rapporté à la surface BET à l'azote.

I.B.2.2. Étude de la porosité

I.B.2.2.1. Microporosité

Les micropores sont les pores dont le diamètre est compris entre 0 et 20 Å (GREGG et SING 1982). La microporosité d'un solide peut être étudiée par la méthode de DE BOER *et al.* (1966), connue sous le nom de méthode du t-plot. Le fondement de cette méthode repose sur le fait que l'adsorption multimoléculaire idéale d'un gaz (en pratique limitée au plus à 5 ou 6 couches) dépend peu de la nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant si aucune porosité ne modifie le processus d'adsorption physique en provoquant la condensation capillaire. La comparaison de l'adsorption d'un même adsorbat sur le solide étudié et sur un solide non poreux de même constante énergétique C peut ainsi renseigner sur la porosité du solide analysé. Tout écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard relative au solide non poreux s'interprète alors comme le signe de condensation capillaire ou de microporosité.

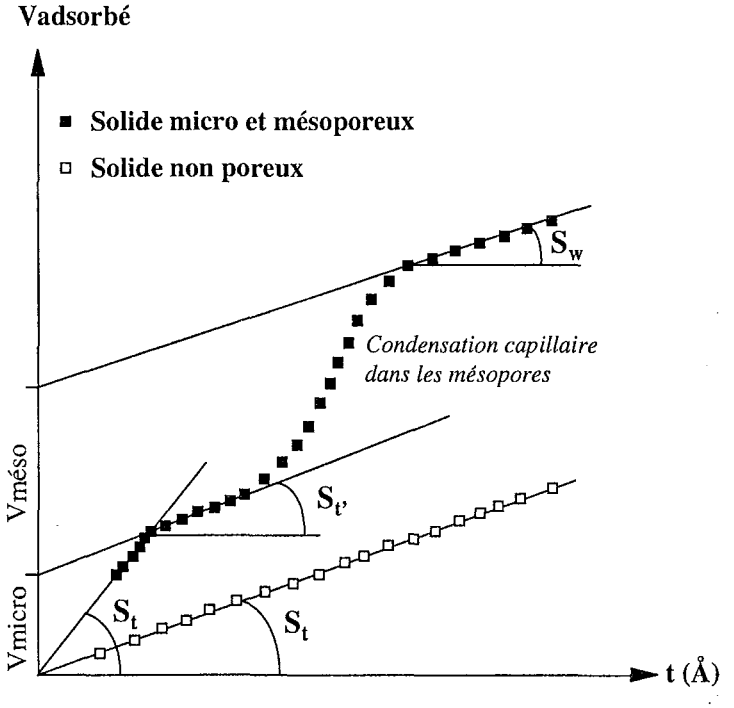


Figure I.1 : Schéma de principe de la comparaison d'isothermes. Détermination des surfaces externes et volumes poreux à l'aide de la méthode t-plot. S_t = Surface totale, $S_{t'}$ = Surface hors micropores, S_w = Surface hors mésopores.

La méthode du t-plot consiste à porter le volume du gaz adsorbé par gramme de solide (en cm^3/g) à la pression relative P/P_O en fonction de l'épaisseur statistique t (en Å) de la couche adsorbée sur le solide de référence non poreux à cette même pression relative (Figure I.1). Les valeurs de t utilisées pour l'adsorption d'azote et l'adsorption de vapeur d'eau sont reportées en Annexe A.

Pour l'azote, la relation entre les pentes observées sur les courbes de t-plot et les surfaces correspondantes est basée sur l'épaisseur d'une couche égale à 3.54 Å pour un empilement hexagonal compact des molécules en surface, soit, en considérant l'équation suivante :

$$S = 15.47 \times \frac{Vads}{t} \qquad \text{Eq. I-9}$$

La méthode du t-plot peut de même être utilisée pour l'adsorption de vapeur d'eau, à partir des valeurs données par HAGYMASSY *et al.* (1969). Quel que soit l'encombrement de la molécule, on prend 3.00 Å comme valeur de l'épaisseur statistique d'une couche adsorbée. La formule I-9 devient :

- pour un encombrement de 10.6 Å^2 : $S = 8.54 \times \frac{Vads}{t}$ *Eq. I-10*

- pour un encombrement de 14.8 Å^2 : $S = 11.93 \times \frac{Vads}{t}$ *Eq. I-11*

La pente à l'origine et la pente de la droite t-plot (S_t et S_t' sur la Figure I.1) donnent respectivement la surface totale et la surface hors micropores à partir des équations I-5 à I-8 suivant le gaz considéré. D'autre part, la surface microporeuse est calculée à l'aide des équations I-9 à I-11 appliquées aux valeurs de l'ordonnée à l'origine de la droite t-plot (V_{micro} sur la Figure I.1).

Les volumes poreux STP peuvent être transformés en volume géométrique à partir de la masse volumique de la forme condensée de l'adsorbat, selon la formule :

$$V(cm^3 liq/g) = \frac{Vgaz(cm^3 STP/g) \times M}{\rho \times Vmolaire} \qquad \text{Eq. I-12}$$

avec M la masse molaire de l'adsorbat et ρ sa densité à la température d'adsorption (ρ_{N2} = 0.808 g/cm^3 à 77K et ρ_{H2O} pris à 1 g/cm^3 à 303K).

I.B.2.2.2. Mésoporosité

Le domaine de l'isotherme d'adsorption correspondant aux pressions partielles supérieures à 0.4 est le domaine de l'adsorption multicouche et de la condensation capillaire dans les mésopores (pores de taille comprise entre 20 et 500 Å) (GREGG et SING 1982). Ce domaine de pression partielle est généralement caractérisé par une boucle d'hystérèse entre les branches d'adsorption et de désorption. La différence des mécanismes d'adsorption et de désorption de l'azote dans les mésopores en est principalement à l'origine. La détermination de la taille des mésopores est fondée sur l'équation de GIBBS-THOMSON ou loi de KELVIN :

$$\ln\left(\frac{P}{Po}\right) = -\frac{2\gamma V_M}{RT} \cdot \frac{\cos\beta}{r_P} \qquad \text{Eq. I-13}$$

avec γ : tension superficielle du liquide, V_M : volume molaire du liquide, β : angle de contact entre le ménisque et la surface et r_P = rayon du pore.

Cette équation est considérée comme valable aussi bien à l'adsorption qu'à la désorption. La méthode BJH (BARRETT, JOYNER et HALENDA, 1951) utilisée dans notre cas permet de calculer la distribution en taille des pores. Son principe consiste à décrire la branche de désorption par décréments de pression à partir d'une valeur de pression relative pour laquelle le système mésoporeux est saturé (en pratique P/P_o = 0.98). Entre deux valeurs de pression relative, on calcule le volume désorbé dû à la

décroissance de la couche t. Lorsque le volume réellement désorbé entre ces deux pressions relatives est supérieur à la valeur calculée, cela signifie que de l'adsorbat s'est évaporé de pores dont le rayon apparent est compris entre les rayons de Kelvin correspondant aux deux bornes de pression relative de l'incrément. En procédant ainsi vers les faibles valeurs de pression relative et en faisant l'hypothèse sur la forme de ces pores (pores parallèles ou pores cylindriques), on obtient ainsi les spectres des distributions.

La distribution donnée à l'adsorption peut être considérée comme la distribution des tailles "vraies", tandis que les résultats à la désorption fournissent la répartition en taille des ouvertures des pores d'accès. Le modèle de forme de pores retenu est celui de pores à parois parallèles qui apparaît le plus réaliste pour ce type de particules.

I.B.3. Analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle

I.B.3.1. Volumétrie haute résolution d'adsorption d'argon et d'azote

L'acquisition d'isothermes précises dans une large gamme d'énergies d'adsorption est obtenue par l'emploi de la volumétrie continue haute résolution. L'utilisation d'une microfuite de très faible débit et de capteurs de pression de haute précision permet d'acquérir, dans des conditions de quasi-équilibre, jusqu'à 2000 à 3000 points expérimentaux. Les isothermes d'adsorption d'argon ou d'azote haute résolution sont réalisées pour des pressions relatives inférieures à 0.15, c'est à dire dans le domaine de remplissage de la monocouche.

Les deux appareils utilisés ont été construits au LEM-GRESD. Le premier est équipé de deux capteurs de pression différentielle 0-1.3 10^3 Pa et 0-1.3 10^5 Pa Datametrics (Edwards), tandis que le second possède trois capteurs 0-1.3 10^1 Pa, 0-1.3 10^3 Pa et 0-1.3 10^5 Pa (Baratron type 698). La précision sur la pression lue est de 0.05%. Dans les deux cas, le vide secondaire (10^{-7} Pa) est assuré par une pompe turbomoléculaire Balzers. Les gaz utilisés sont l'argon N56 (pureté > 99.9996%) ou l'azote N60 (pureté > 99.9999%) fournis par Alphagaz. Les mesures sont réalisées à la température de l'azote liquide (77K) et la pression de saturation est mesurée par l'appareil de volumétrie point par point (Paragraphe I.B.1.1). La quantité de solide placée dans l'ampoule dépend de la surface BET à l'azote. Pour les échantillons étudiés ici, elle varie de 100 mg à 1.5 g. Les conditions de dégazage sont propres à chaque échantillon.

I.B.3.2. Principe de la modélisation

Le très grand nombre de points expérimentaux obtenus avec la volumétrie continue basse pression autorise le calcul de la dérivée expérimentale de l'isotherme d'adsorption par rapport au logarithme de la pression relative (voir Figure I.2). Le logarithme ln P/P_0 est proportionnel à un axe d'énergie gradué en unité kT. Cette nouvelle représentation permet de mettre en évidence, en terme

d'énergie), les étapes successives de l'adsorption et d'augmenter considérablement la résolution sur l'observation des différents phénomènes.

Les isothermes dérivées expérimentales présentent alors des pics d'énergie d'adsorption. Les méthodes de décomposition et de modélisation similaires à celles rencontrées en spectroscopie sont employées. Dans le cas de l'adsorption de gaz, il est possible d'utiliser pour chaque pic des isothermes théoriques. Les isothermes théoriques locales utilisées dans ce travail sont celles du modèle BET avec liaisons latérales ou celles du modèle de Dubinin-Asthakov modifié. Cette méthode appelée DIS (*Derivative Isotherm Summation*) (VILLIÉRAS *et al.*, 1992, 1997b) consiste alors à recomposer l'isotherme dérivée expérimentale à partir d'isothermes dérivées théoriques locales. Par la suite, afin de ne faire apparaître que la distribution relative à la première couche, les résultats seront présentés après élimination des multicouches. L'hétérogénéité énergétique faisant l'objet d'une partie spécifique, les détails théoriques de cette méthode seront donnés dans la partie V.A.

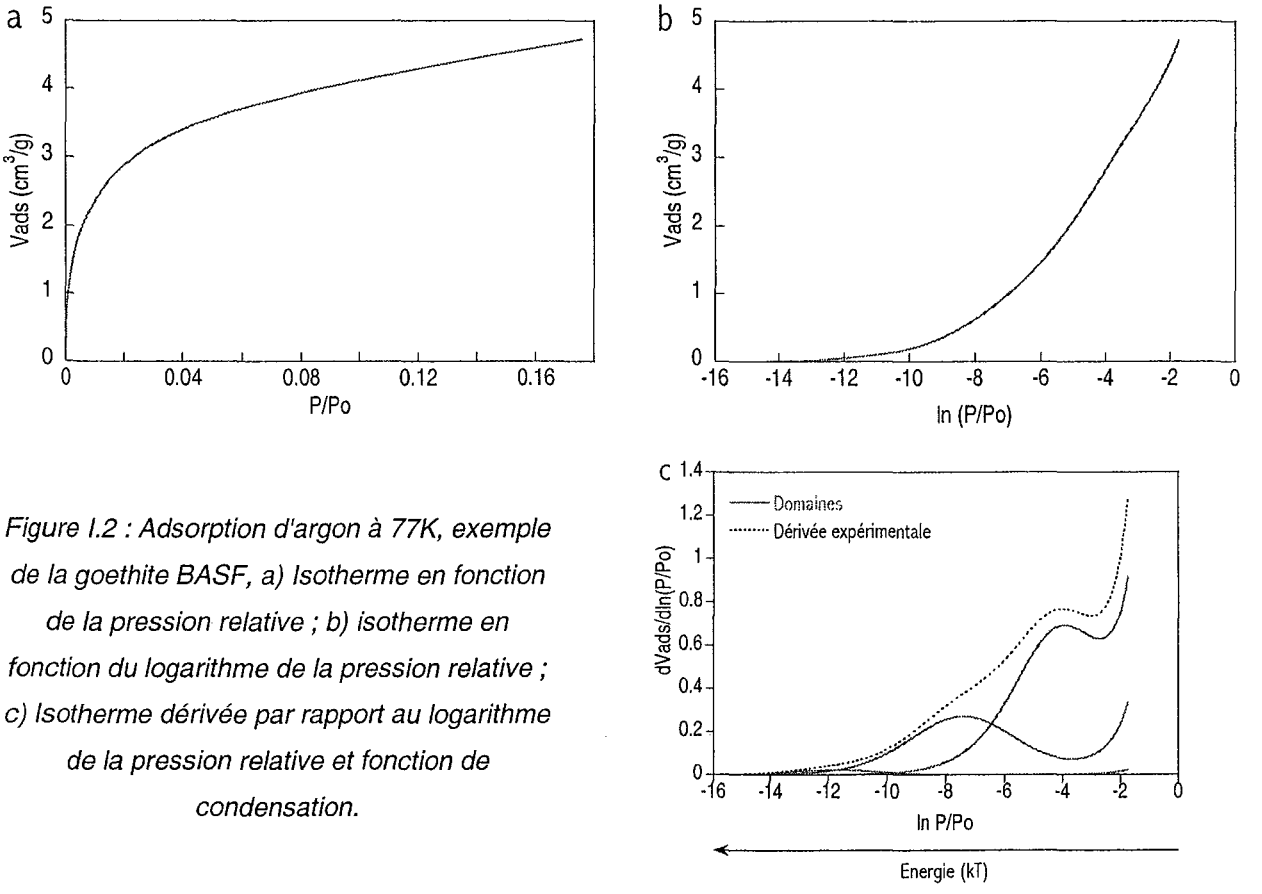


Figure I.2 : Adsorption d'argon à 77K, exemple de la goethite BASF, a) Isotherme en fonction de la pression relative ; b) isotherme en fonction du logarithme de la pression relative ; c) Isotherme dérivée par rapport au logarithme de la pression relative et fonction de condensation.

Le nombre d'isothermes dérivées et leur énergie d'interaction avec l'adsorbant sont liés à la nature de l'adsorbat. Il est nécessaire de réaliser cette expérience avec des adsorbats différents pour obtenir des renseignements complémentaires sur l'hétérogénéité énergétique superficielle des matériaux. L'argon et l'azote ont été employés dans ce but. L'argon est un gaz inerte et ne présente aucune affinité spécifique vis-à-vis de la surface (interactions de London). Les classes d'énergie

d'interaction avec l'argon sont traduites en termes de domaines physiques tels que les défauts cristallins (marches), les différentes faces cristallines. En revanche, grâce à son moment quadrupolaire et à sa polarisabilité, la molécule d'azote peut présenter une affinité chimique spécifique avec certains sites de la surface (interactions de Debye qui s'ajoutent à celles de London). Son utilisation renseigne alors sur les différents sites réactifs de la surface.

La volumétrie continue basse pression relative associée à la méthode DIS permet de déterminer la distribution des énergies d'adsorption pour chaque couple adsorbat/adsorbant. Pour chaque domaine, on connaît la position du pic, le volume adsorbé à la monocouche, et les paramètres relatifs au modèle théorique utilisé.

I.C. Choix des matériaux

Différentes caractéristiques de chacun des solides utilisés ici ont conduit à leur choix en tant que matériaux de travail pour cette étude : leur pertinence vis-à-vis du milieu naturel, leur surface spécifique, leur stabilité en milieu aqueux, leur pureté.... Trois oxydes, la silice, l'anatase et la goethite, ont ainsi été sélectionnés.

D'une part la silice fait l'objet de nombreuses applications industrielles et celle choisie ici présente une surface spécifique élevée. D'autre part, les oxydes de titane ont représenté pendant très longtemps un support de choix pour l'étude de l'interface solide/électrolyte. Enfin, la goethite est un minéral très fréquemment présent dans les milieux naturels. Finalement, ces trois solides font l'objet de nombreuses études dans la littérature. Notre choix s'est porté sur des minéraux de synthèse afin de travailler sur des échantillons aussi purs que possible, homogènes et disponibles en quantité suffisante. Chacun de ces échantillons est caractérisé en détail à l'aide des méthodes exposées dans les paragraphes I.A et I.B.

I.D. Silice AE380

I.D.1. Présentation et caractéristiques générales

La silice, SiO_2, existe sous de nombreuses formes, d'origine naturelle ou synthétique. A l'état naturel, la silice est le plus fréquemment rencontrée sous sa forme cristalline, le quartz, constituant de nombreuses roches : sédimentaires (grès, graviers, sables), métamorphiques (gneiss, schistes) ou ignées (granites au sens large). Les silices de synthèse peuvent être classées en trois familles :

- les silices de combustion ou de pyro-hydrolyse, auxquelles appartient la silice Aérosil AE380 utilisée comme adsorbant dans cette étude,
- les silices obtenues par hydrolyse-précipitation (acidification de solutions aqueuses de silicates alcalins solubles),

- les silices obtenues par hydrolyse-condensation de tétra-alkoxysilanes en milieu hydro-alcoolique.

La silice AE380 produite par la société DEGUSSA est obtenue par hydrolyse en flamme du tétrachlorure de silicium $SiCl_4$ en présence d'hydrogène et d'oxygène à environ 1000°C :

$$SiCl_4 + 2H_2 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 4HCl$$

Les solides issus de cette combustion sont constitués de chapelets de grains. Les principales caractéristiques des produits de la synthèse (taille des grains, surface spécifique, ...) sont modulées par les conditions de combustion. Macroscopiquement, la silice AE380 se présente sous la forme d'un solide blanc très pulvérulent. Cette pulvérulence entraîne une densité apparente après tassement assez faible, de l'ordre de 50 g/l. Du fait de cette très faible densité, les analyses thermiques (ATG-ATD et ATVC) n'ont pu être réalisées sur cet échantillon. Le solide est constitué de sphères de diamètre moyen de 10 nm. Ces particules s'agrègent en amas de 150 à 300 nm de taille moyenne.

Les propriétés structurales des silices de combustion sont relativement peu variables. En revanche, leurs propriétés texturales peuvent varier en fonction des conditions de synthèse. Les différentes études menées sur l'échantillon de silice ont donc pour but d'une part de confirmer la structure d'amas amorphe de tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$, et d'autre part de connaître les caractéristiques texturales : étendue et propriétés énergétiques de la surface.

I.D.2. Propriétés cristallochimiques et morphologiques

I.D.2.1. Composition chimique

Les principaux résultats de l'analyse chimique de l'échantillon de silice AE380, exprimés en pourcentage d'oxyde, sont présentés dans le Tableau I.1. Les analyses chimiques complètes (majeurs, mineurs et traces) sont présentées en Annexe B. Ces résultats montrent que l'échantillon de silice AE380 est essentiellement constitué de silice SiO_2, et qu'il présente très peu d'impuretés.

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	H_2O+	H_2O-	PF	Total
%	92.5	0.02	0.09	0.01	0.01	2.11	4.33	6.55	99.18

Tableau I.1 : Analyse chimique élémentaire de la silice AE380.

Les grains constitutifs des aérosils sont formés de tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ disposés de manière irrégulière, chaque atome d'oxygène étant lié à deux atomes de silicium. En surface, les coordinences des atomes de silicium sont interrompues et on considère que la surface est recouverte par des silanols notés Si-OH et des ponts siloxanes Si-O-Si. Les silices de combustion sont celles qui présentent les taux de silanols de surface les plus faibles. Ces derniers peuvent être quantifiés en terme de densité de silanols (nombre de groupements Si-OH par unité de surface), ou de concentration (mmol/g de solide). L'eau de constitution H_2O+ traduit cette teneur en hydroxyles. En considérant cette teneur en eau et

puisque la perte d'une molécule d'eau correspond à la condensation de 2 silanols, on obtient une concentration globale de silanols de 2.34 mmol/g. Connaissant la surface spécifique (déterminée au paragraphe I.D.3.1), la densité totale de silanols est alors de 3.4 sites/nm^2.

Cette valeur est plus élevée que celles reportées dans la littérature pour les silices de combustion en général, ou pour la silice AE380 en particulier. D'après LEGRAND *et al.* (1990), les densités de silanols de surface sont de l'ordre de 3 OH/nm^2. EL SHAFEI (2000) reporte par ailleurs que pour toutes silices de type Aérosil (AE130 à AE380), quelle que soit leur surface spécifique, la densité de silanols est de l'ordre de 2.5 OH/nm^2. De même, CASEY (1994) utilise pour cette silice AE380 une densité totale de silanols évaluée à $4.15.10^{-10}$mol/cm^2, c'est à dire 2.5 sites/nm^2 (données fabriquant). La densité expérimentale semble donc surestimée. La différence est liée aux méthodes d'analyse et pourrait correspondre à l'existence de silanols internes non accessibles, ou au fait qu'il subsiste des molécules d'eau adsorbées à la surface de la silice à la température d'analyse de l'eau de constitution (105°C).

I.D.2.2. Analyse cristallographique et structure

Le diffractogramme (Figure I.3) montre le caractère amorphe de l'échantillon. On ne note aucun pic caractéristique de solides cristallisés. L'irrégularité de la disposition de tétraèdres $(SiO_4)^{4-}$ confère aux silices de combustion un caractère amorphe d'où leur appartenance au groupe des *Synthetic Amorphous Silicas* ou *SAS*. D'après EVANS et KING (1966), on peut imaginer le réseau SiO_2 tel qu'il est représenté sur la Figure I.4. Les cercles y symbolisent les atomes d'oxygène et au centre des tétraèdres, les atomes de silicium. Sur la Figure I.3, le dôme présent aux alentours de $\theta = 13°$ est peut être relatif à des phénomènes de diffraction au sens de Fraunhoffer. Ils trouvent leur origine dans la nature désordonnée du réseau de tétraèdres.

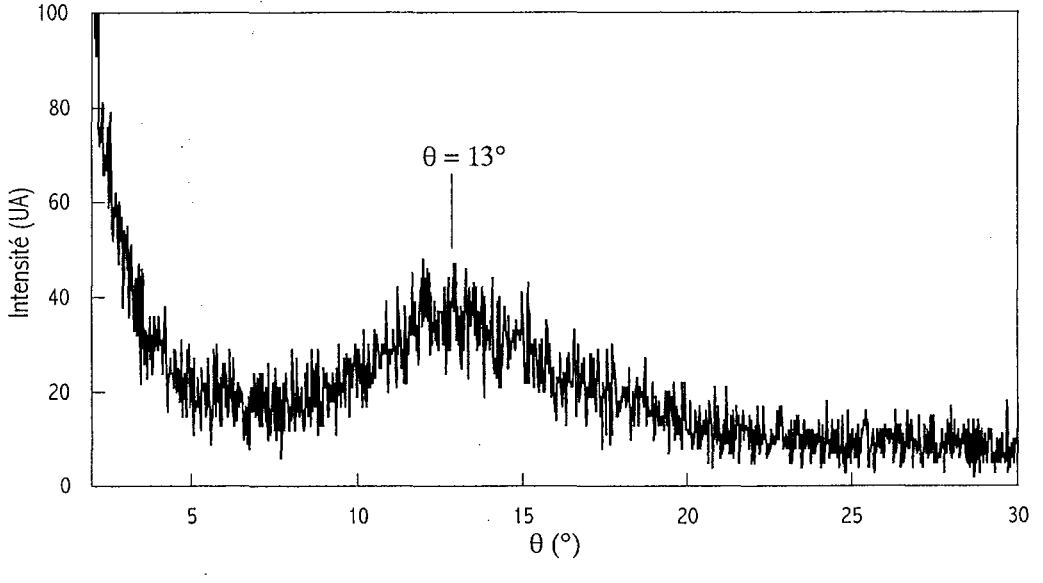


Figure I.3 : Diffractogramme X de la silice AE380 (raie Kα du cuivre).

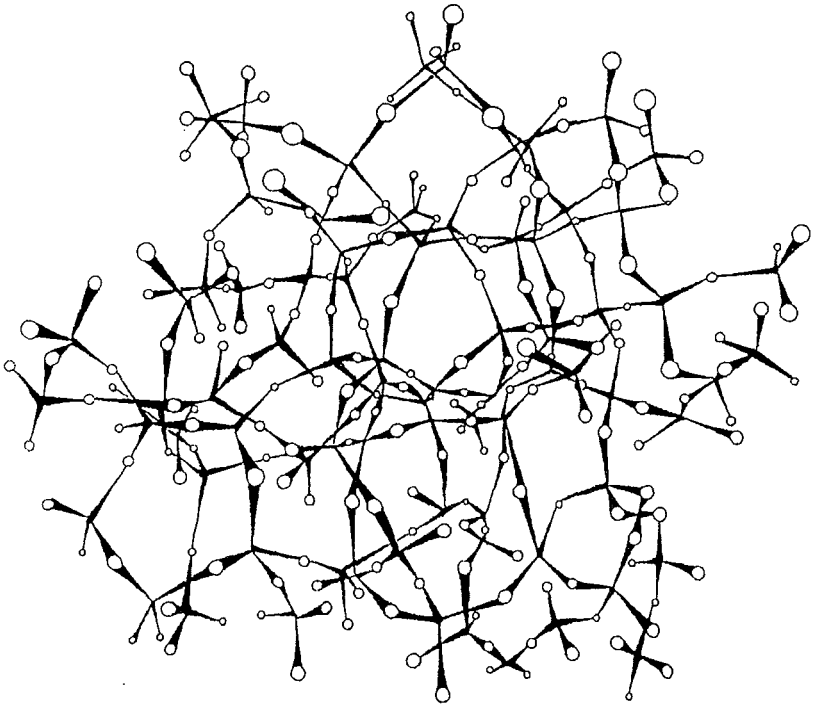


Figure I.4 : Disposition schématique des tétraèdres SiO_4 dans les silices Aérosil (d'après une maquette de EVANS et KING 1966).

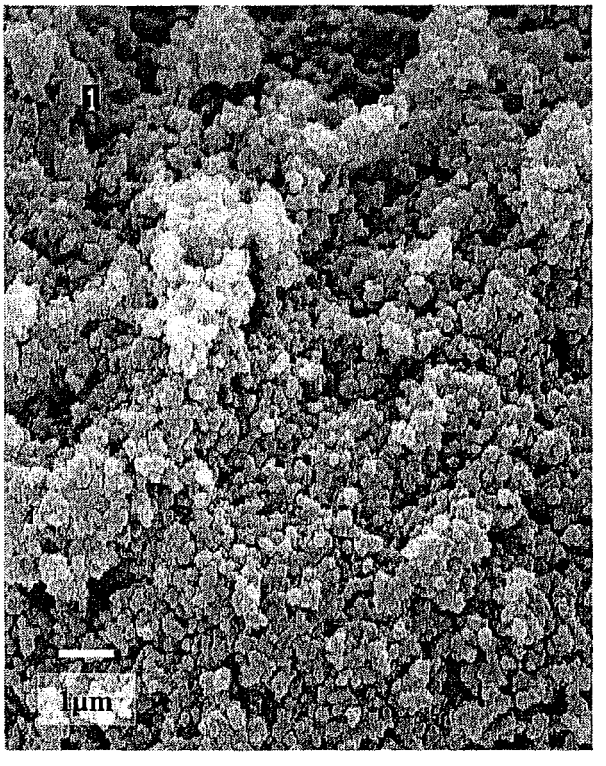


Photo I.1 : Photographie MEB (électrons secondaires) des agrégats de silice AE380.

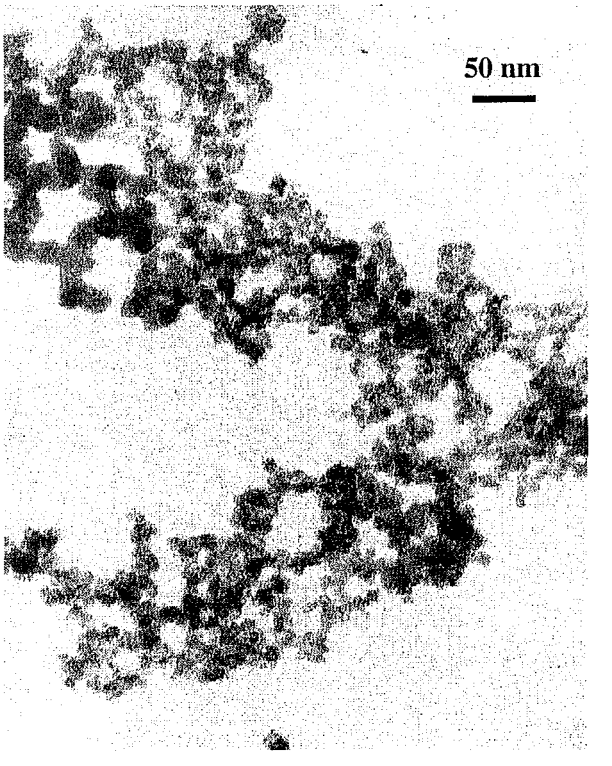


Photo I.2 : Micrographie MET des particules de silice AE380.

I.D.2.3. Morphologie

La résolution obtenue par le MEB (Photo I.1) ainsi que le mode de préparation des échantillons ne permettent pas d'observer les particules primaires individualisées. Les agrégats considérés ont une taille d'environ 150 à 300 nm. La procédure de préparation utilisée pour le MET (Photo I.2), à savoir la dispersion dans l'alcool suivie d'une étape de sonication, permet d'observer les particules individuelles. Les particules sont de forme vaguement sphérique et restent agglomérées en chapelet. Leur diamètre moyen est de l'ordre de 15 nm.

I.D.2.4. Analyses en spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge en réflexion diffuse réalisée sur la silice AE380 (Figure I.5) met en évidence les bandes d'absorption caractéristiques des silices. Les bandes à 812, 1088 et 1863 cm^{-1} sont attribuées aux liaisons des ponts siloxanes Si-O-Si. La bande à 1629 cm^{-1} ainsi que le massif entre 3200 et 3400 cm^{-1} correspondent à de l'eau physisorbée. Les différents types de silanols (Figure I.6) apparaissent à 3747 cm^{-1} (OH libres isolés), 3659 cm^{-1} (OH internes), 3406 cm^{-1} (OH vicinaux liés et l'eau qui y est associée) (BURNEAU *et al.* 1990).

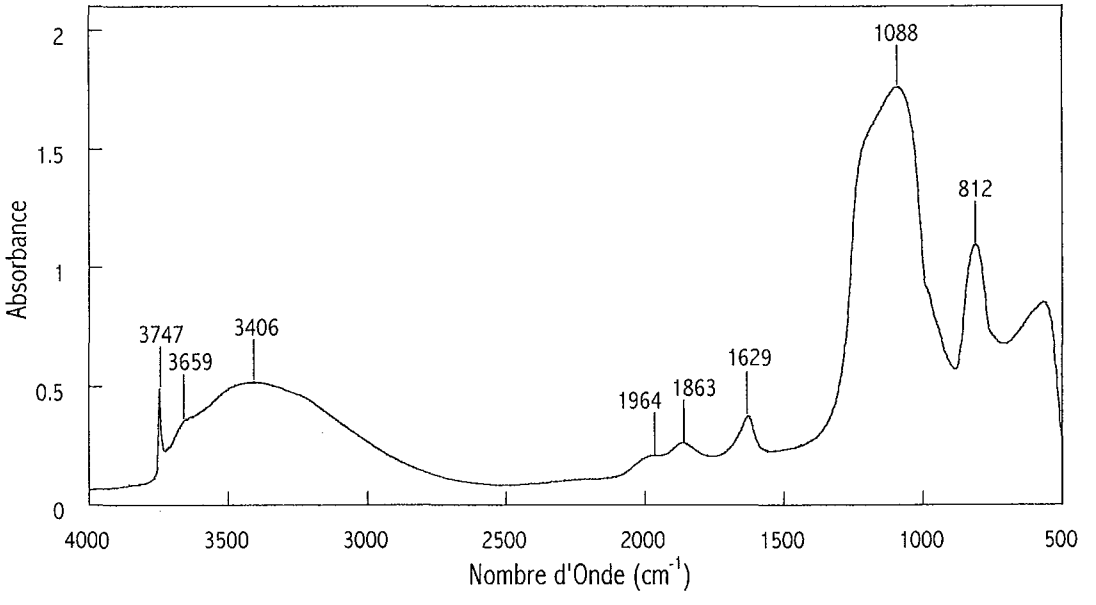


Figure I.5 : Spectre IR en réflexion diffuse de la silice AE380.

La surface de la silice peut donc être décrite par la présence de quatre types de groupements chimiques : les ponts siloxanes, les silanols libres isolés, les silanols internes (porosité occluse) et les silanols vicinaux. Les différents types de silanols rencontrés à la surface des silices sont représentés sur la Figure I.6. Leur nature dépend de la multiplicité du site ou des types d'association.

La situation des silanols vicinaux est donnée ici dans le cas des silanols simples. Par opposition aux silanols libres, les silanols vicinaux sont liés ou associés entre eux ou avec de l'eau, par des liaisons hydrogène. Leur réactivité est inférieure à celle des précédents. On considère

généralement que ces silanols vicinaux sont les principaux responsables de la rétention d'eau à la surface des silices. D'autre part, les molécules d'eau sont plus ou moins associées et peuvent échanger des liaisons hydrogènes avec un ou plusieurs silanols superficiels.

Les caractères opposés des deux types de groupements de surface, hydrophiles pour les silanols, et hydrophobes pour les siloxanes, confèrent aux silices des comportements composites en terme d'interactions avec l'eau. Cette particularité, relevée uniquement pour les silices de combustion, semble être due plus à la faible densité de silanols qu'à la coexistence seule des deux types de groupements, également présents pour les silices de précipitation (LEGRAND *et al.* 1990).

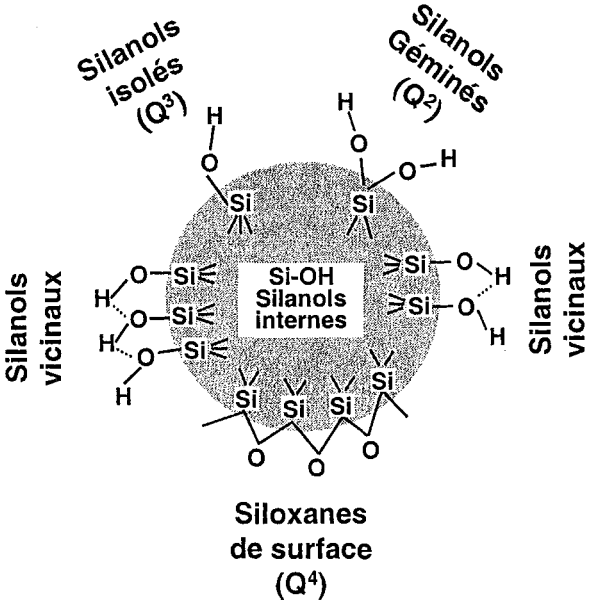


Figure I.6 : Types d'hydroxyles des silices (d'après ZHURAVLEV 2000).

La surface de la silice est donc constituée de deux sortes de groupements chimiques potentiellement très différents en termes d'énergie et de réactivité (CHAMEROIS 2000). Les études de caractérisation texturales décrites maintenant vont chercher à déceler l'expression expérimentale de la coexistence des deux groupements.

I.D.3. Propriétés texturales et énergétiques superficielles

I.D.3.1. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'azote

L'isotherme d'adsorption désorption d'azote (Figure I.7.a) a été réalisée après un dégazage à 120°C pendant 18 h sous un vide résiduel de 10^{-2}Pa. La quasi-superposition des branches d'adsorption et de désorption montre une mésoporosité ouverte de type biseau (porosité interparticulaire).

Le traitement BET des données (voir paragraphe I.B.2.1)(Figure I.7.b) indique une constante énergétique de 92 et un volume adsorbé à la monocouche de 95 cm^3/g, soit une surface spécifique à l'azote de 414 m^2/g.

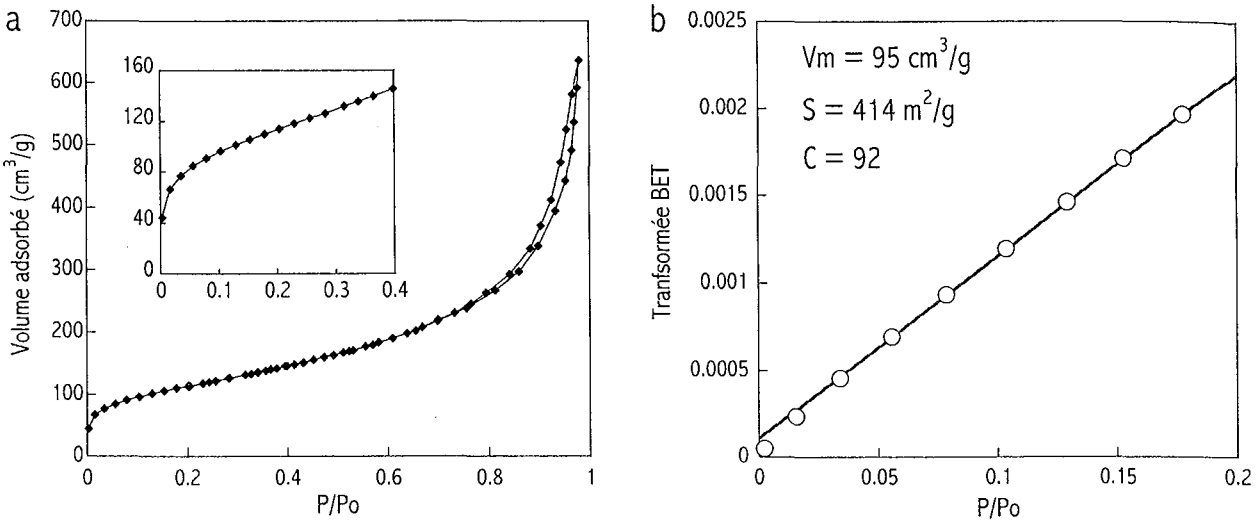


Figure I.7 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur la silice AE380 à 77K (a) et sa transformée BET (b).

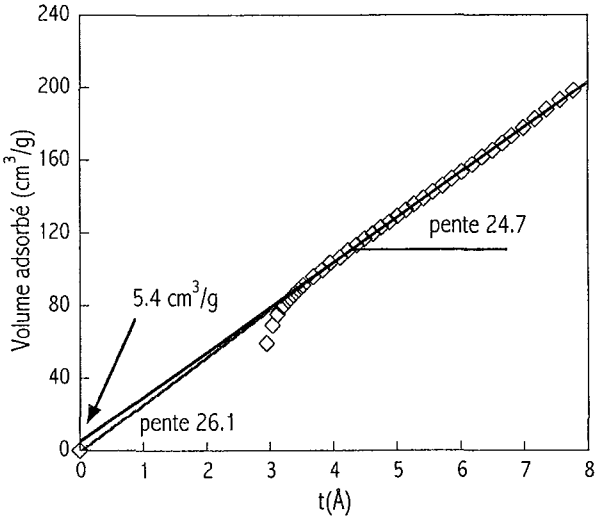


Figure I.8 : t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K sur la silice AE380.

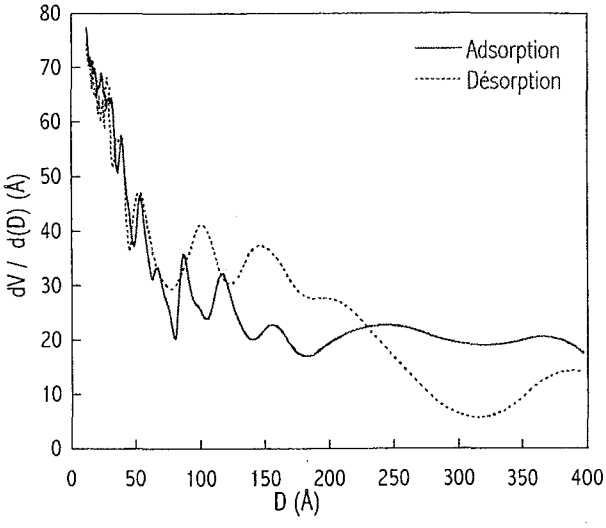


Figure I.9 : Distribution en taille de mésopores sur la silice AE380 (méthode BJH appliquée aux branches d'adsorption et désorption d'azote).

Le t-plot (Figure I.8) représente le volume adsorbé sur la silice en fonction de l'épaisseur statistique t de la couche adsorbée selon la référence de DE BOER *et al.* (1966)(paragraphe I.B.2.2.1). L'estimation de la surface totale par le t-plot est de 403 m^2/g. L'intersection de la droite t-plot avec l'axe des ordonnées conduit à un volume adsorbé par des micropores de 5.4 cm^3/g équivalent à 24 m^2/g. Cette très faible valeur est peu significative comparativement à la surface totale et à l'erreur expérimentale (± 10 m^2/g dans le cas de la silice).

La distribution des mésopores calculée à partir de la méthode de BARRETT, JOYNER et HALLENDA (voir paragraphe I.B.2.2.2) et pour des pores à parois parallèles est donnée dans la Figure I.9. Cette représentation montre une porosité interparticulaire, où les pores inter-agrégats apparaissent bien connectées avec une forme plus ou moins en biseau.

I.D.3.2. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'eau

La Figure I.10 représente l'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la silice AE380 réalisée après un dégazage de 18h à 120 °C. On peut noter que les branches d'adsorption et de désorption ne sont pas superposées. La Figure I.10 montre en effet une hystérèse à la désorption sur toute la gamme de pression relative. Ce phénomène n'ayant pas été observé sur les isothermes d'adsorption-désorption d'azote, il n'a donc pas d'origine géométrique comme par exemple l'existence de mésopores internes. A l'issue de l'expérience, une quantité de 0.8 mmol/g de vapeur d'eau reste fixée irréversiblement sur la surface de la silice. Ceci traduit probablement la tendance de la silice à s'hydroxyler au cours de l'expérience (LEGRAND *et al.* 1990). Ainsi la chimisorption dissociative de l'eau entraînerait la transformation de ponts siloxanes de surface en silanols suivant la réaction : $Si-O-Si+H_2O \rightarrow 2Si-OH$. Compte tenu de la quantité résiduelle d'eau adsorbée, on peut donc estimer une apparition en surface de 2.4 silanols par nm^2.

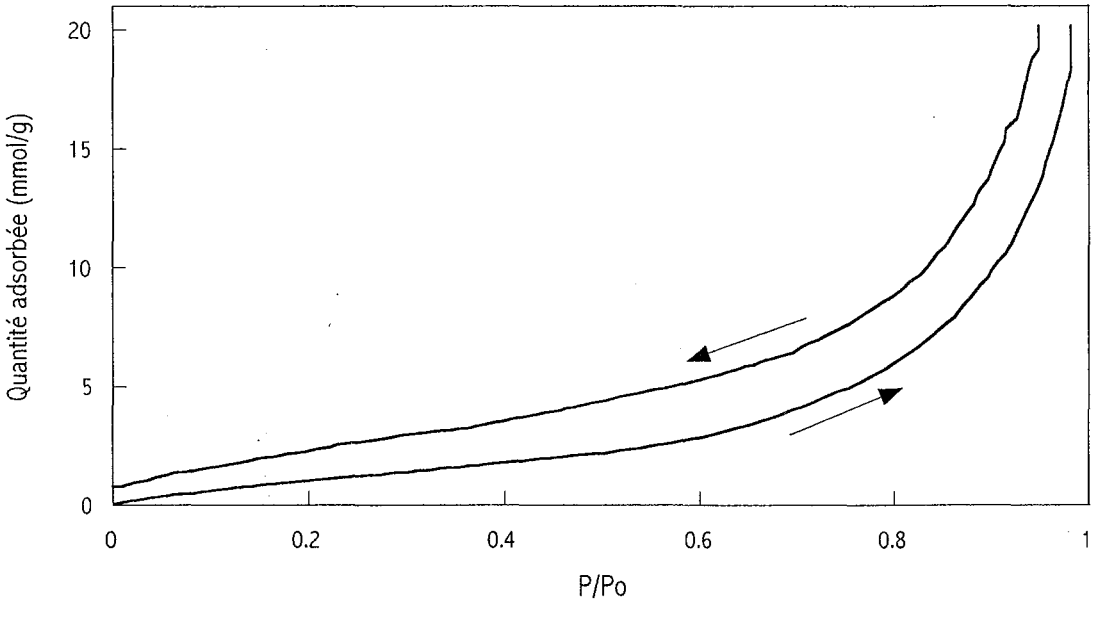


Figure I.10 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la silice AE380.

La transformée BET de l'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau (Figure I.11.a) donne une constante énergétique C de 6, et pour les encombrements usuels de la molécule d'eau de 10.6 $Å^2$ ou 14.8 $Å^2$, une surface équivalente de 89.5 ou 125 m^2/g. La faible constante énergétique ainsi que les faibles quantités de vapeur d'eau adsorbée comparativement à l'azote mettent en évidence le caractère peu hydrophile de la silice. D'autre part, le volume à la monocouche (31.4 cm^3/g) rapporté à

la surface BET à l'azote (Eq. I-4) conduit à un encombrement statistique recalculé de la molécule d'eau de 49 $Å^2$. Cette valeur élevée de l'encombrement montre que les molécules d'eau à la surface de la silice sont très peu structurées (film discontinu). Ce comportement confirme le caractère peu hydrophile ou de faible énergie de la surface vis-à-vis de l'eau.

La méthode du t-plot (Figure I.11.b) appliquée à partir de valeurs de t données par HAGYMASSY *et al.* (1969) montre que la surface de la silice ne présente pas de microporosité à l'eau.

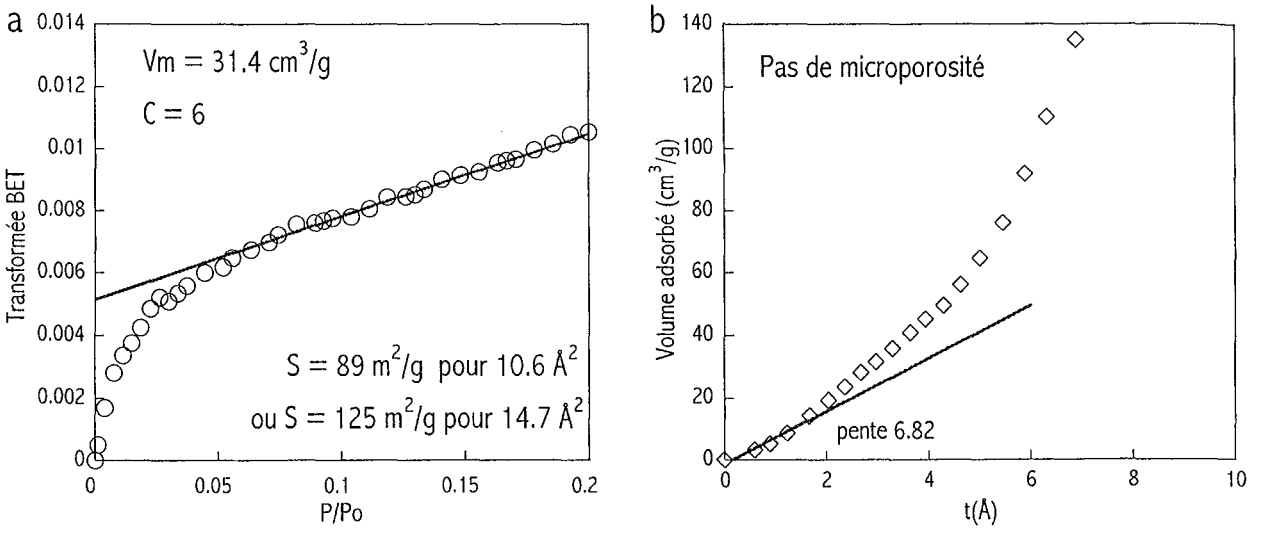


Figure I.11 : Transformée BET(a) et t-plot (b) relatif à l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur la silice AE380.

I.D.3.3. Hétérogénéité énergétique

La Figure I.12 (a et b) représente les dérivées des isothermes d'adsorption d'azote et d'argon obtenues par volumétrie continue basse pression à 77K, après un dégazage à 200°C pendant 18h. La décomposition de la dérivée de l'isotherme en dérivées locales par la méthode DIS montre respectivement 2 et 3 domaines d'adsorption pour l'argon et l'azote. Le Tableau I.2 donne les paramètres (position et volume à la monocouche) des domaines énergétiques issus de la décomposition suivant cette méthode DIS. Les surfaces spécifiques déduites des volumes à la monocouche sont de 295 m^2/g et de 431 m^2/g respectivement pour l'argon et l'azote. La surface déterminée pour l'azote est peu différente de celle calculée par la méthode BET à partir l'isotherme d'adsorption d'azote point par point (414 m^2/g). En revanche, la surface déterminée avec l'argon est plus faible. Ce phénomène est lié à la liquéfaction de l'argon qui a lieu à plus faible pression Po que l'azote. Les valeurs de tension de surface liquide-vapeur γ_{LV} sont en effet de 12.85 mJ/m^2 pour l'argon et de 8.65 mJ/m^2 pour l'azote. À 77K, l'argon atteint sa pression de vapeur saturante avant que l'azote ne l'ait atteinte. Sur une surface de faible énergie, l'argon ne peut donc pas analyser l'ensemble du spectre d'énergie, alors que l'azote permet un plus grand intervalle d'observation.

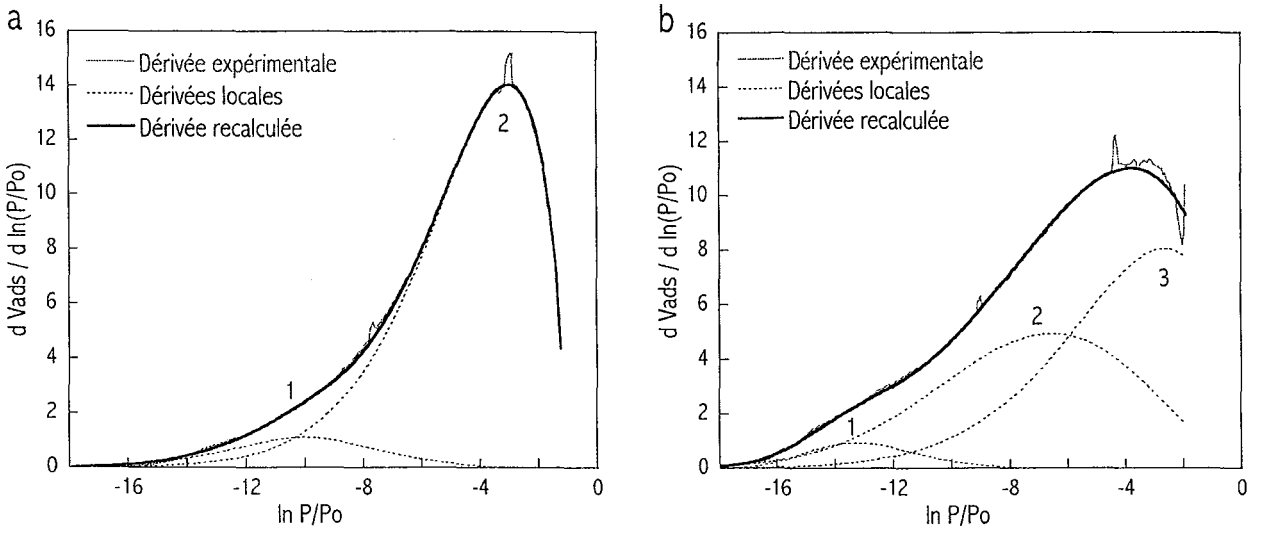


Figure I.12 : Dérivées des isothermes d'adsorption d'argon (a) et d'azote (b) sur la silice AE380 et leur décomposition en dérivées d'isothermes locales.

Les principaux sites révélés par cette décomposition (pic 2 pour l'argon et pics 2 et 3 pour l'azote) sont dans les deux cas des sites de faible énergie (de -6.41 à -2.45 kT). Le pic de forte énergie à l'azote (pic 1) n'existe pas pour l'argon. Le volume à la monocouche correspondant (4.28 cm^3/g soit une surface de 19 m^2/g) est proche de la valeur du volume microporeux obtenu par le t-plot. Cette supposée microporosité à l'azote pourrait correspondre à des sites de forte énergie. Les mêmes caractéristiques ont été observées sur la silice de combustion OX50 (CHAMEROIS 2000).

ARGON

Pic N°	*Position (kT)*	*V monocouche (cm^3/g)*
1	-10.0	6.94
2	-2.8	72.63

AZOTE

Pic N°	*Position (kT)*	*V monocouche (cm^3/g)*
1	-13.3	4.28
2	-6.41	42.68
3	-2.45	51.76

Tableau I.2 : Paramètres de la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon et d'azote en dérivées d'isothermes locales sur la silice AE380.

La différence de forme entre les deux distributions énergétiques à l'argon et à l'azote, ainsi que la différence des surfaces DIS calculées indiquent la présence de sites en interaction spécifique avec les molécules d'azote. L'existence des deux types de sites de surface, silanol ou siloxane, n'apparaît pas de manière évidente au travers de ces modélisations.

I.E. ANATASE PICA

I.E.1. Présentation et Caractéristiques générales

Le dioxyde de titane TiO_2 présente 3 polymorphes : le rutile, la brookite et l'anatase. L'anatase est un minéral accessoire que l'on trouve essentiellement dans les schistes et les gneiss, où il apparaît

dans les veines hydrothermales de faible température, associée par exemple au quartz, à la brookite, au rutile, à l'hématite, à la titanite ou la chlorite. On le trouve aussi en tant que constituant courant des sédiments et des dépôts de placer. C'est de plus un produit d'altération de la titanite (sphène) et de l'ilménite.

Pour des raisons de pureté et d'homogénéité de l'échantillonnage, un échantillon synthétique d'anatase produit par la société PICA a été choisi. Comme le témoigne l'important volume de littérature traitant de l'interface TiO_2/électrolyte (BÉRUBÉ et DEBRUYN 1968 a et b, CORNELL *et al.* 1975, FOISSY *et al.* 1982, SPRYCHA 1984 et 1986), le dioxyde de titane est très largement utilisé, notamment du fait de sa très faible solubilité et de son point de charge nulle proche de la neutralité. Le TiO_2, dont les propriétés physico-chimiques superficielles sont bien décrites et pourra être utilisé comme référence au cours de cette étude.

Macroscopiquement, l'échantillon se présente sous la forme d'une poudre blanche formant des agrégats, de densité plus élevée que celle de la silice AE380.

I.E.2. Propriétés cristallochimiques et morphologiques

I.E.2.1. Composition chimique

La fusion avec $LiBO_2$ et la dissolution par HNO_3 sont très difficilement réalisables pour le dioxyde de titane. Les résultats des analyses chimiques du Tableau I.3 montrent les valeurs indicatives des impuretés présentes dans l'échantillon de la société PICA. Les analyses des traces (Cu, Cd, Pb, S et Cl) sont exposées en Annexe B.

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O+	H_2O-	PF
%	0.09	0.01	0.011	0.001	0.002	0.015	0.015	0.004	5.13	10.60	16.74

Tableau I.3 : Analyse chimique élémentaire de l'anatase PICA.

La perte au feu est due presque uniquement aux pertes en eau (H_2O+ et H_2O-). Une très faible part est probablement liée à la libération de fluides lors de la transition anatase/rutile. L'eau de constitution H_2O+ permet d'obtenir une concentration en titanols (Ti-OH) de 5.7 mmol/g, soit, compte tenu de la surface BET azote déterminée au paragraphe I.E.3.1, une densité de surface de 10.46 OH/nm^2. Ce résultat coïncide approximativement avec la valeur de 12.5 protons échangeables /nm^2 obtenue par YATES *et al.* (1980) par adsorption de gaz et échange au tritium. Cependant la diversité des dioxydes de titane étudiés dans la littérature ainsi que les différentes méthodes d'analyse n'autorisent pas de comparer directement les valeurs de densité de OH.

I.E.2.2. Analyse cristallographique et structure

Le diffractogramme X réalisé sur l'anatase PICA (Figure I.13) montre les pics caractéristiques de l'anatase, à savoir les pics à 3.52 - 2.37 - 1.89 - 1.70 et 1.66 Å, correspondant respectivement aux

plans (101), (004), (200), (105), et (204) (fiche JCPDS 21-1272). On note d'autre part que l'échantillon ne contient pas de rutile, c'est à dire que contrairement à beaucoup d'échantillons de synthèse comme le P25 (DEGUSSA) couramment étudié, l'anatase est ici pure. Les pics assez nets traduisent une bonne cristallinité, bien que l'ensemble des pics de l'anatase ne soient pas exprimés sur la Figure I.13. L'échantillon est exempt de phase amorphe. Les résultats des calculs des domaines de cohérence relatifs aux principaux pics du diffractogramme sont donnés dans le Tableau I.4. Suivant les plans considérés, la taille du domaine de cohérence varie de 4 à 10 nm.

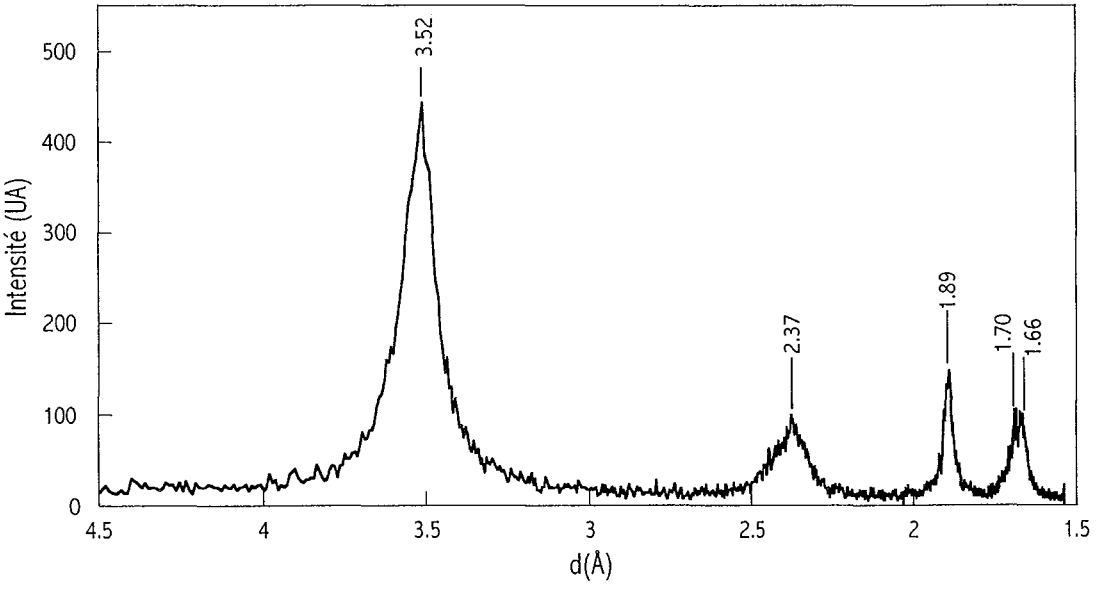


Figure I.13 : Diffractogramme X de l'Anatase PICA (raie Kα du cuivre).

Distance (Å)	Plan	Domaine de cohérence (nm)
3.52	101	9.1
2.37	004	4.5
1.89	200	10.1

Tableau I.4 : Domaine de cohérence de l'anatase PICA.

L'anatase est un minéral du système quadratique, et dont les paramètres de maille sont a = b = 3.7852 Å et c = 9.5139 Å. Les ions Ti^{4+} sont entourés de six oxygènes et les ions O^{2-} de trois ions Ti^{4+}. Une représentation schématique de l'arrangement des atomes est donnée sur la Figure I.14.

Les défauts de coordination superficiels donnent lieu à une grande réactivité avec les ions ou molécules environnantes. En présence d'eau liquide, les molécules adsorbées sur les ions Ti^{4+} se dissocient avec transfert d'un proton sur un ion O^{2-} voisin. Ceci donne naissance à deux groupements OH superficiels avec un environnement différent : les uns liés à un seul Ti^{4+}, et les autres à deux ions Ti^{4+} (Figure I.15). Ils sont alors qualifiés de simplement ou doublement coordinés.

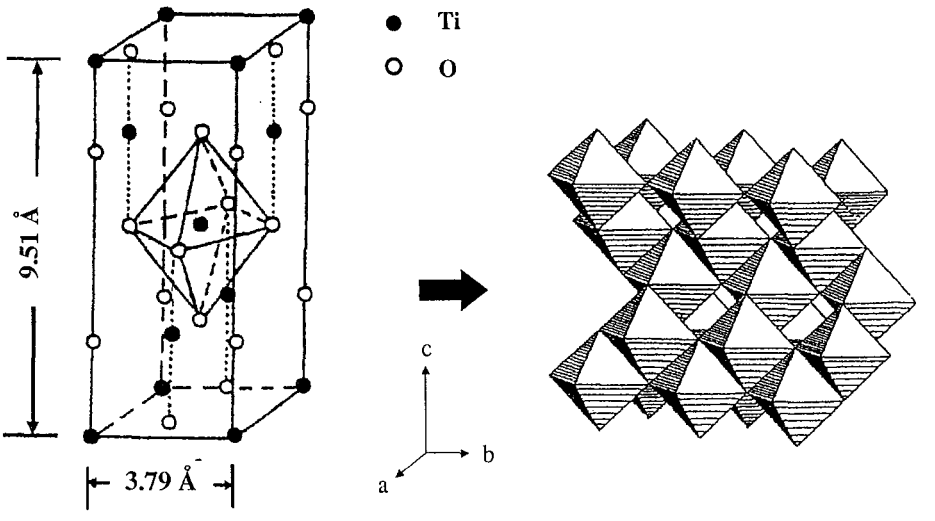


Figure I.14 : Représentation de l'arrangement (système quadratique) des atomes pour l'anatase (d'après FOISSY 1985 et JOLIVET 1994).

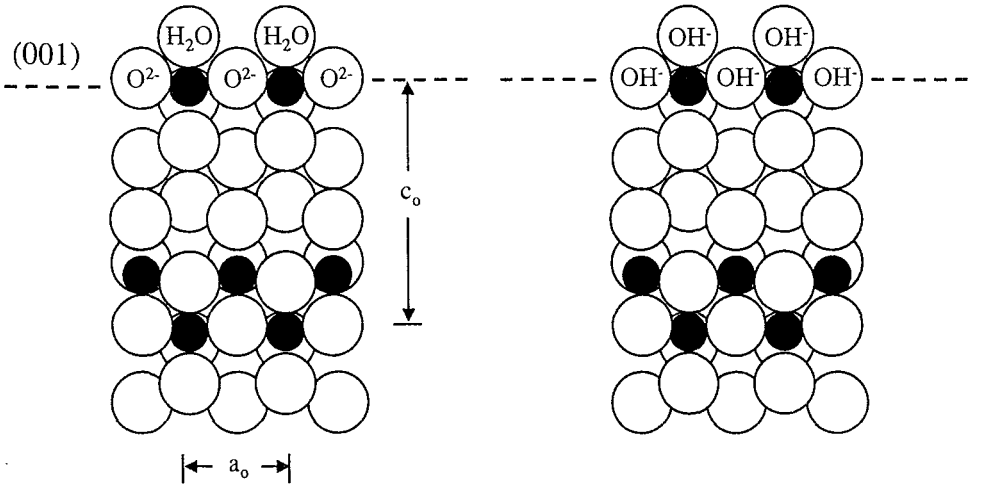


Figure I.15 : Schéma des différents types d'OH superficiels de l'anatase (d'après BOEHM 1971).

I.E.2.3. Morphologie

Le caractère polycristallin des particules observées au MEB et au MET (respectivement Photo I.3 et Photo I.4) ne permet pas déterminer la taille des cristaux individuels d'anatase. La taille moyenne des agrégats apparents est de l'ordre de 300 à 500 nm. La spectrométrie en dispersion d'énergie donne en pourcentage atomique l'analyse élémentaire semi-quantitative suivante : 65.7% et 34.3% respectivement pour l'oxygène et le titane ce qui corrobore la formule du dioxyde de titane TiO_2. La faible taille des particules élémentaires ne permet pas d'obtenir de cliché de diffraction exploitable. Cette observation peut être corrélée avec l'élargissement des raies sur le diagramme de diffraction des rayons X (Figure I.13).

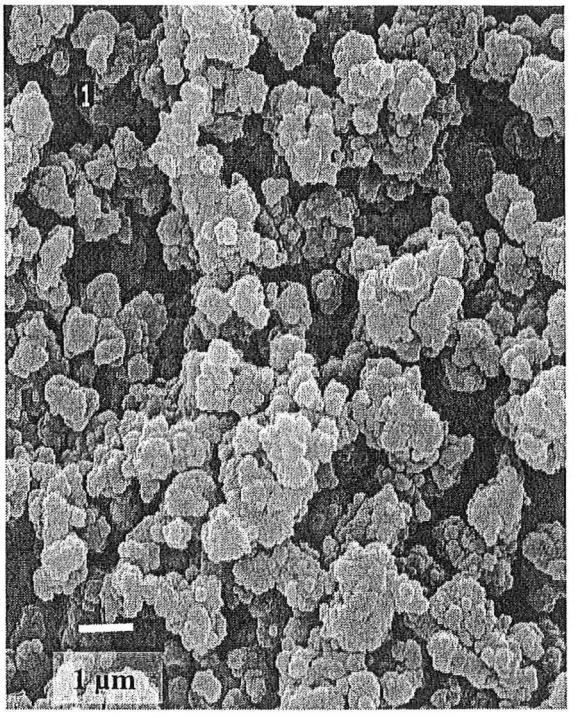


Photo I.3 : Photographie MEB (électrons secondaires) des agrégats d'anatase PICA.

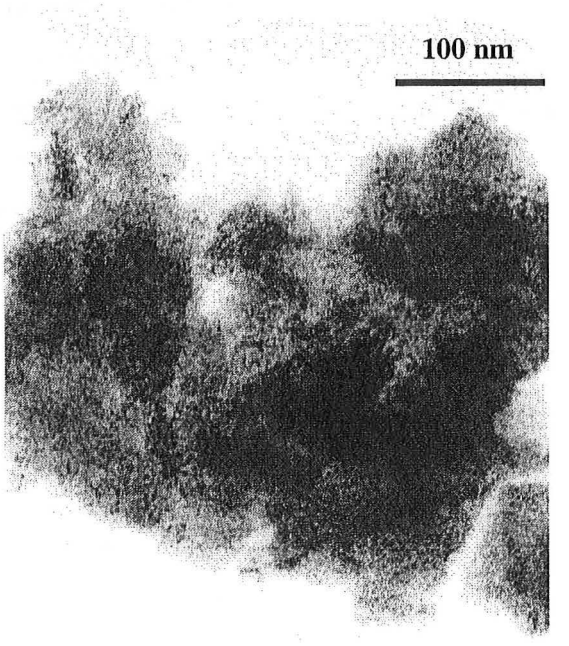


Photo I.4 : Micrographie MET des amas de particules d'anatase PICA.

I.E.2.4. Analyses en spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de l'anatase obtenu en réflexion diffuse (Figure I.17) est dominé par le large massif entre 2900 et 3700 cm^{-1} des vibrations d'élongation νOH des hydroxyles fortement adsorbés (CONNOR *et al.* 1999), et en dessous de 1000 cm^{-1}, par les modes de vibration du réseau (FARMER 1974).

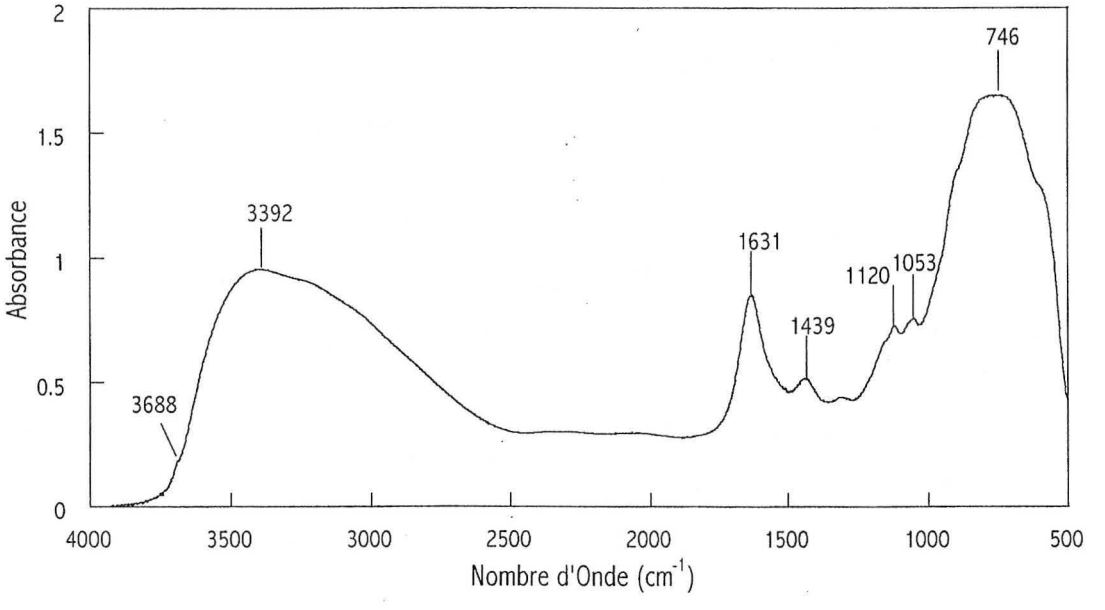


Figure I.16 : Spectre IR en réflexion diffuse de l'Anatase PICA.

Dans ce massif entre 2900 et 3700 cm^{-1}, il n'est pas possible de distinguer les différents types de groupements OH corrélés aux différentes coordinations (penta- ou tétracoordinés) des ions Ti^{4+} (BOEHM et KNÖZINGER 1983). Cette absence peut être reliée au caractère polycristallin de cet échantillon. La bande à 1631 cm^{-1} est attribuée à l'eau physisorbée. L'attribution des bandes à 1439, 1120 et 1053 cm^{-1} est plus complexe. Les bandes à 1439 et 1053 cm^{-1} pourraient être attribuées aux carbonates (CONNOR *et al.* 1999). Cependant la vibration d'élongation ν_3 des carbonates (1053 cm^{-1}) n'est active que dans le cas d'une configuration symétrique, ce qui est peu envisageable ici. La bande à 1120 cm^{-1} est sans doute liée à l'existence de sulfates (HUG et SULZBERGER 1994). La présence de très faibles quantités de soufre (sulfates) et de carbonates est confirmée par l'analyse thermique à cinétique contrôlée (ATCC) couplée à un spectromètre de masse.

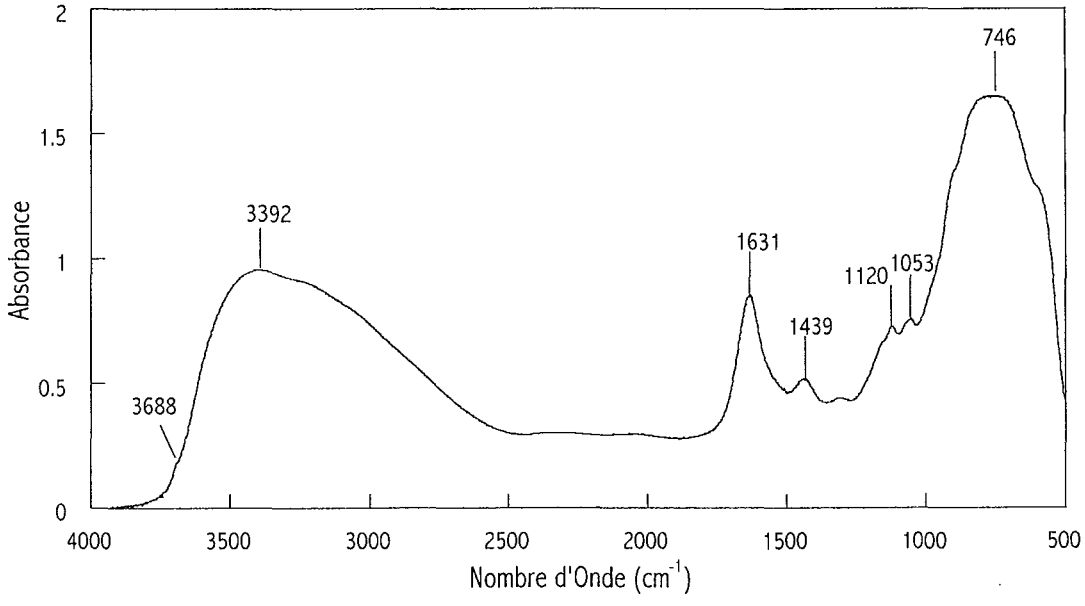


Figure I.17 : Spectre IR en réflexion diffuse de l'Anatase PICA.

I.E.2.5. Analyses Thermiques

Le thermogramme (Figure I.18) montre différentes étapes de pertes de masse. De l'ambiante à 200°C, la perte de masse est de 11 % environ. Cette valeur coïncide avec les résultats des analyses chimiques concernant l'eau d'hydratation H_2O-.

Le pic endothermique observé sur la DTG (dérivée du thermogramme) ou sur l'ATD, à 96 °C, correspond à cette disparition de l'eau d'hydratation. Entre 200 et 400°C, la perte de masse supplémentaire de 5 % coïncide avec H2O- et est liée à la déshydroxylation. Enfin, à partir de 400°C, on assiste vraisemblablement à la disparition des sulfates, ainsi qu'à la transition anatase/rutile à partir de 700°C. La valeur totale de perte de masse, de l'ordre de 17%, peut être corrélée à la perte au feu déterminée par analyses chimiques.

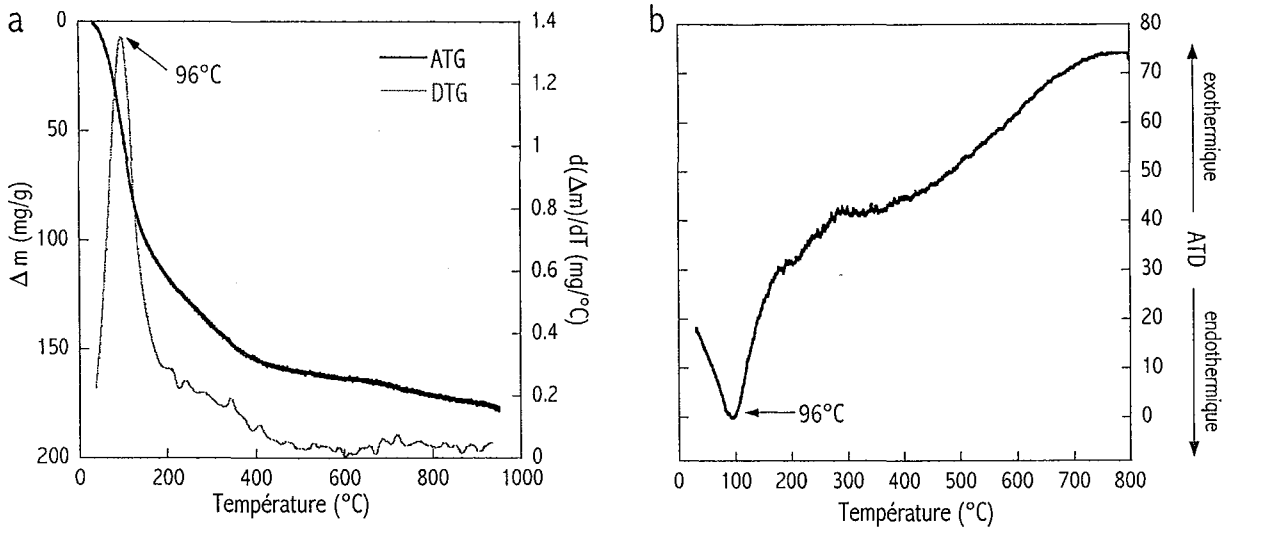


Figure I.18 : Courbes ATG/DTG (a) et ATD (b) de l'anatase PICA.

I.E.3. Propriétés texturales et énergétiques superficielles

I.E.3.1. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'azote

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote (Figure I.19.a) a été réalisée après un dégazage à 120°C pendant 18 h. Les branches d'adsorption et de désorption sont superposées ce qui montre une mésoporosité très ouverte. La quantité adsorbée passe brusquement de 0 à 50 cm^3/g dès les très faibles pressions relatives. Ce comportement indique soit une forte affinité de l'azote pour les sites de surface de l'anatase soit la présence de micropores. La transformée BET (Figure I.19.b) donne un volume à la monocouche de 75 cm^3/g soit une surface spécifique à l'azote de 328 m^2/g avec une constante énergétique de 85.

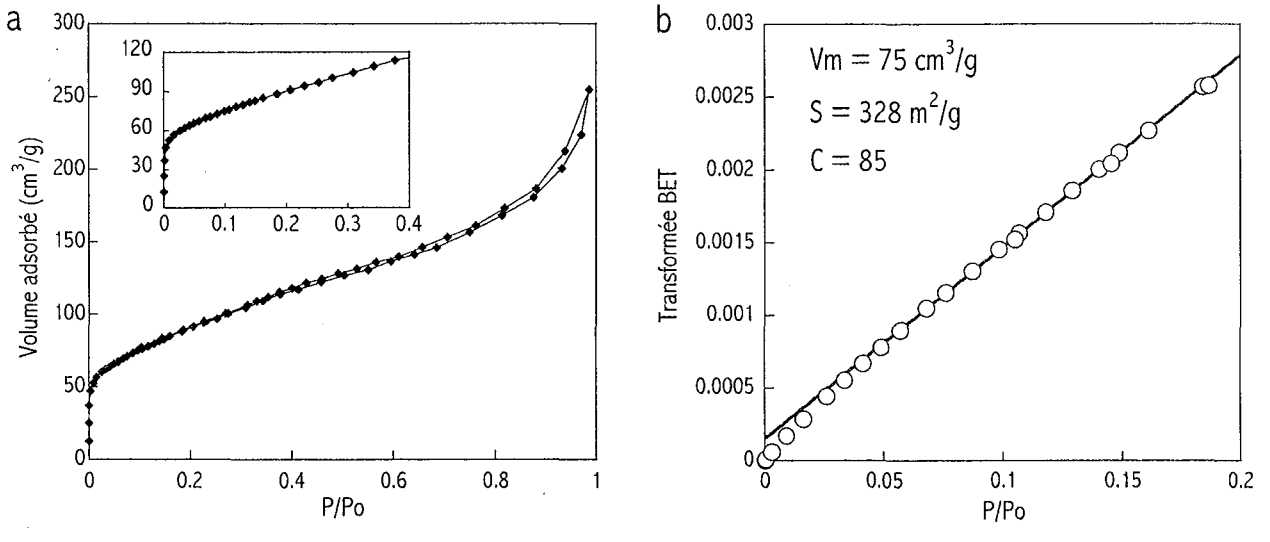


Figure I.19 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur l'anatase PICA à 77K (a) et sa transformée BET (b).

La surface totale calculée par la méthode du t-plot (Figure I.20), 320 m^2/g, est semblable à celle déterminée à partir de la transformée BET. La droite du t-plot indique l'existence de micropores représentant un volume adsorbé de 47.8 cm^3/g, soit, à partir du calcul classique présenté au paragraphe I.B.2.2.1, une surface de micropores de 209 m^2/g. Cette importante surface microporeuse est probablement liée au caractère polycristallin de l'échantillon qui permet l'existence d'un réseau important de micropores. La surface apparente hors micropores déterminée par la pente de la droite t-plot est de 187 m^2/g. On constate alors une différence entre la surface totale (320 m^2/g) et la surface reconstituée (209 + 187 m^2/g). Un autre mode de calcul utilise le point final du t-plot situé à t = 5.5 Å, soit une ouverture de pores de 11 Å et ainsi, compte tenu du volume microporeux de 47.8 cm^3/g, la surface développée par l'ensemble des pores est estimée à 67 m^2/g. La reconstitution de la surface totale est alors donnée par la somme du double de cette surface de pores et de la surface hors micropores, soit 317 m^2/g. Cette dernière valeur est proche des surfaces BET ou t-plot calculées ci-dessus.

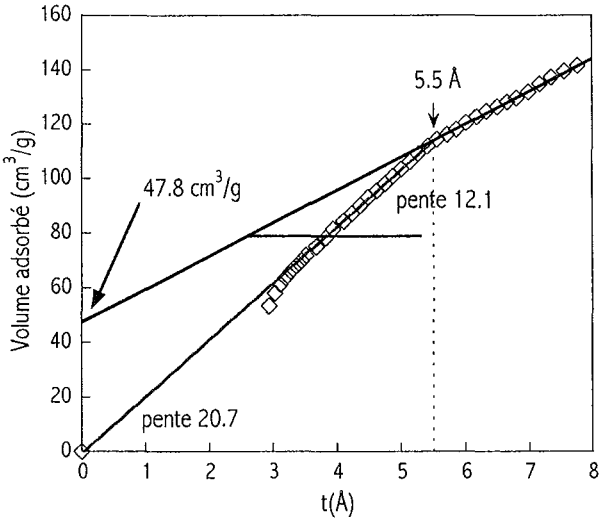


Figure I.20 : t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K sur l'anatase PICA.

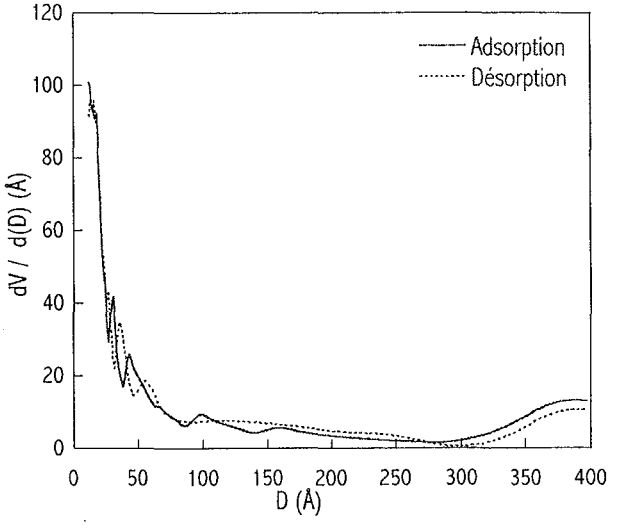


Figure I.21 : Distribution en taille de mésopores sur l'anatase PICA (méthode BJH appliquée aux branches d'adsorption et désorption d'azote).

La distribution en taille de mésopores (Figure I.21) montre des pores de très faible taille aussi bien pour les ouvertures ou accès aux pores (branche de désorption) que pour la distribution réelle des pores (branche d'adsorption).

I.E.3.2. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'eau

L'isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau après un dégazage de 18h à 120 °C est présentée sur la Figure I.22. La quantité d'eau adsorbée augmente dès les très faibles pressions relatives indiquant probablement une forte affinité de l'eau pour la surface. Les branches d'adsorption et de désorption présentent une hystérèse à la désorption de forme particulière entre P/Po = 0.6 et P/Po

= 0.3. La présence de cette boucle d'hystérèse, qui n'existe pas dans le cas de l'azote, met en évidence que les gros micropores vus avec l'azote sont des mésopores. Ces observations sont expliquées et corrélées plus en détail grâce aux résultats du t-plot exposés ci-dessous.

La transformée BET (Figure I.23.a) révèle un volume à la monocouche de 99.5 cm^3/g, conduisant à une surface spécifique de 283 ou 396 m^2/g suivant l'encombrement de la molécule d'eau. La constante C d'une valeur de 36 montre une affinité moyenne de l'eau pour l'anatase. L'encombrement réel recalculé (Eq. I-4) est estimé à 12.3 $Å^2$ ce qui confirme cette affinité moyenne.

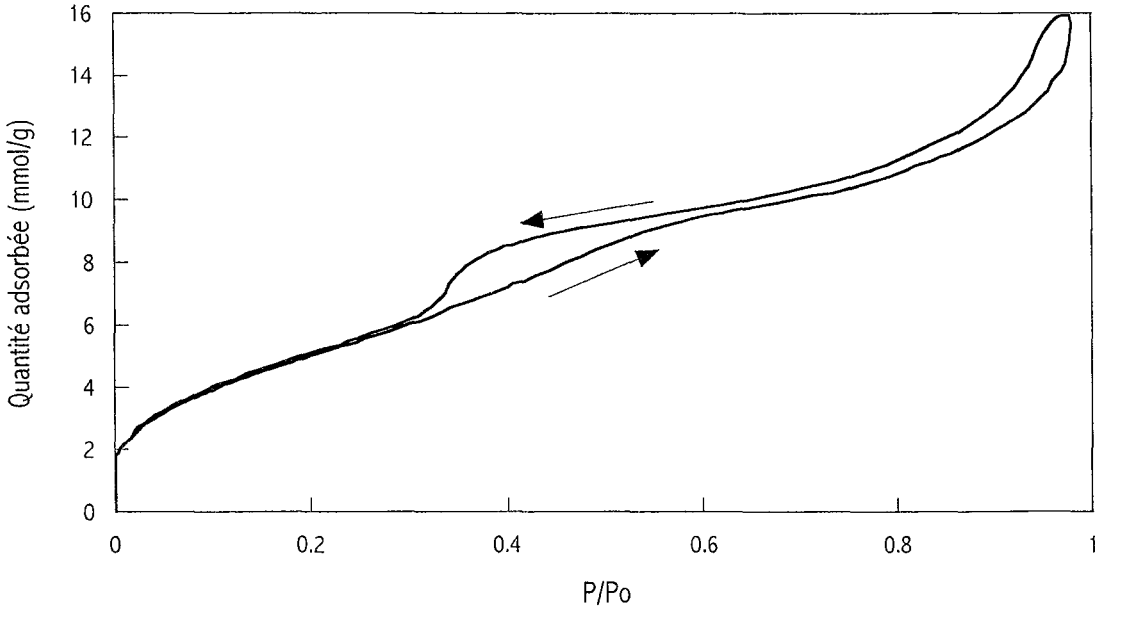


Figure I.22 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur l'anatase PICA.

La pente à l'origine de la droite t-plot (Figure I.23.b) indique une surface totale entre 243 et 339 m^2/g suivant l'encombrement. Le calcul de l'encombrement réel des molécules d'eau à partir du volume adsorbé donne 14 $Å^2/H_2O$. D'autre part l'écart entre cette surface totale et celle déterminée par la surface BET peut être justifié par l'erreur de régression linéaire liée au faible nombre de points disponibles dans les valeurs données par Hagymassy. Il est également probable que le volume à la monocouche calculé par la méthode BET intègre la condensation dans les pores supposées.

La droite t-plot (Figure I.23 b) montre l'existence d'une microporosité à l'eau d'un volume de 133.8 cm^3/g. Cette valeur excède largement les résultats obtenus par la méthode BET (99.5 cm^3/g) ou par la méthode du t-plot utilisée pour le calcul de la surface totale (85.2 cm^3/g). Cette observation met en évidence la condensation dans les pores.

La pente de la droite t-plot s'élève à 13.1 soit une surface hors micropores de 112 ou 156 m^2/g suivant l'encombrement théorique de la molécule d'eau. La surface hors micropores à l'azote est plus élevée que celles à l'eau alors qu'inversement, la surface microporeuse est plus importante pour l'eau. Il est possible que la mobilité des molécules d'eau engendre un réarrangement des particules donnant lieu à un réseau de micropores plus important.

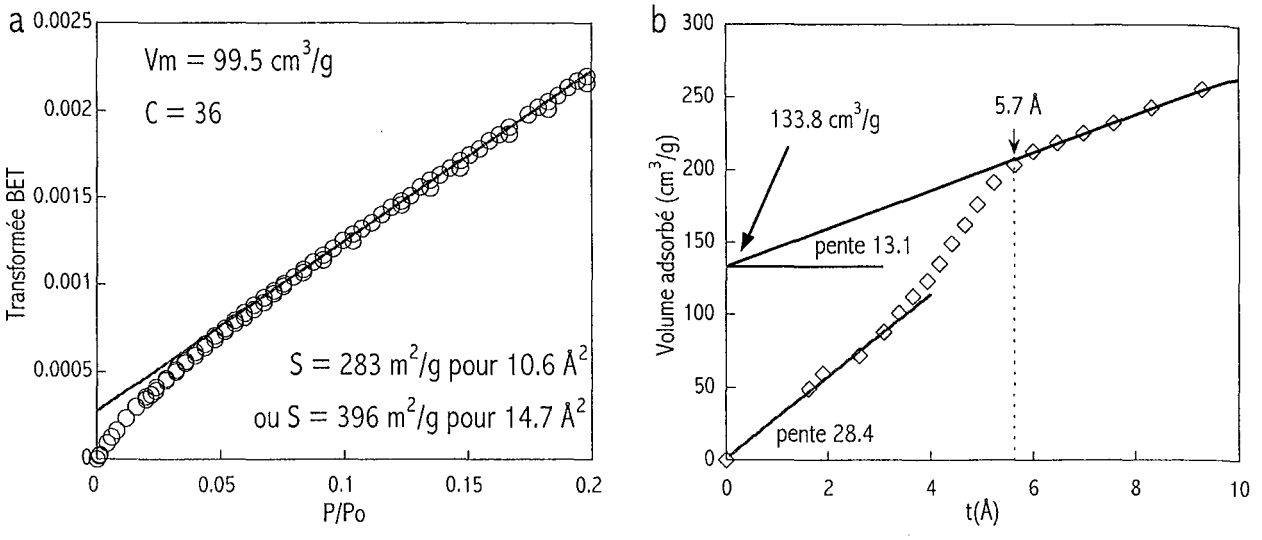


Figure I.23 : Transformée BET (a) et t-plot (b) relatif à l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur l'anatase PICA.

La fin du t-plot à t = 5.7 Å donne un diamètre de pores de 11.4 Å. Cette valeur concorde avec celle déterminée par adsorption d'azote. Connaissant la taille des pores, le volume de micropores peut alors être converti en surface suivant le procédé expliqué ci-dessus. On obtient donc une surface de micropores de 94 m^2/g. La surface totale reconstituée est alors évaluée à 300 ou 344 m^2/g.

D'autre part, à t = 5.7 Å correspond une pression relative P/Po = 0.6 (HAGYMASSY *et al.* 1969) qui coïncide avec le début de l'hystérèse (Figure I.22). De plus le diamètre des pores de l'ordre de 11 Å peut être corrélé avec la taille de la maille élémentaire (3 x 3.35 Å dans le plan défini par les axes a et b ou bien 9.51 Å suivant l'axe c).

I.E.3.3. Hétérogénéité énergétique

La décomposition des dérivées des isothermes d'adsorption basse pression d'azote et d'argon réalisées après 18h de dégazage à 120°C à partir de la méthode DIS est représentée sur la Figure I.24 (a et b). Les positions des pics et les volumes à la monocouche correspondant sont répertoriés dans le Tableau I.5. L'argon permet de distinguer 4 domaines d'adsorption, de forte à faible énergie, à savoir de -11.2 à -2.2 kT. La décomposition de la dérivée de l'isotherme d'adsorption d'azote est plus complexe et présente 8 pics se répartissant de -17.4 à -2.3 kT.

La surface de l'anatase présente pour l'azote des sites de très forte énergie, moyenne énergie ou faible énergie. Les sites de très forte énergie peuvent être attribués à des sites spécifiques pour l'azote. Il n'est pas possible de corréler les domaines énergétiques aux faces cristallines et à leur pourcentage relatif puisque l'observation de celles-ci était impossible étant donnée la taille des cristaux individuels.

ARGON

Pic N°	Position (kT)	V monocouche (cm^3/g)
1	-11.2	17.0
2	-7.4	20.5
3	-4.8	24.0
4	-2.2	45.0

AZOTE

Pic N°	Position (kT)	V monocouche (cm^3/g)
1	-17.4	1.6
2	-15.5	7.0
3	-14.7	3.3
4	-13.9	7.2
5	-12.5	6.4
6	-9.2	16.2
7	-5.7	15.9
8	-2.3	36.0

Tableau I.5: Paramètres de la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon et d'azote en dérivées d'isothermes locales sur l'anatase PICA.

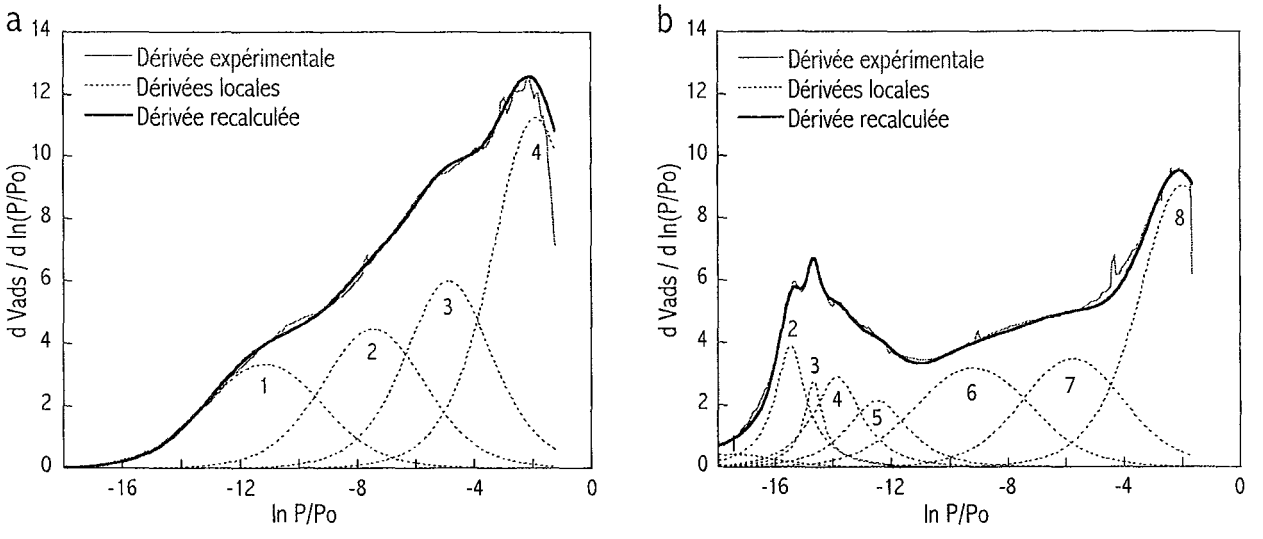


Figure I.24 : Dérivées des isothermes d'adsorption d'argon (a) et d'azote (b) sur l'anatase PICA et leur décomposition en dérivées d'isothermes locales.

Si l'on considère l'ensemble des pics répertoriés dans le Tableau I.5, les surfaces totales résultantes sont excessivement élevées par rapport aux surfaces BET et t-plot. La surface totale résultante à l'argon (395 m^2/g) est très voisine de celle à l'azote (410 m^2/g). Ces valeurs sont proches de la surface reconstituée lors de l'utilisation traditionnelle de la méthode du t-plot (209 + 187 m^2/g). Or il a été constaté que la condensation dans les micropores conduisait à une surestimation des surfaces calculées. Les pics 4 de l'argon et 8 de l'azote sont donc probablement liés d'une part à des sites de très faible énergie et d'autre part au début de la condensation dans les gros micropores. Les pics de forte énergie à l'argon (pics 1 et 2) donnent une surface de 139 m^2/g. Cette valeur est proche de la surface microporeuse de 134 m^2/g déterminée à partir du diamètre des pores. Une telle corrélation n'est pas possible pour l'azote : les pics 1 à 5 conduisent à une surface de 111 m^2/g et l'addition du pic 6 conduit à 182 m^2/g. La volumétrie continue associée à la méthode DIS permet d'accéder à des sites de moyenne énergie non détectés avec la volumétrie point par point. Ces sites apparaissent comme des micropores avec la technique du t-plot.

I.F. GOETHITE BASF

I.F.1. Présentation et Caractéristiques générales

Le terme "limonite" est couramment utilisé pour décrire l'ensemble des oxydes de fer qui apparaissent dans les tourbières et marécages. La goethite est l'un des principaux composants des limonites. La goethite est d'autre part l'un des minéraux les plus répandus dans les sols, formé en général lors du lessivage des minéraux riches en fer. On peut aussi la trouver comme précipité organique ou biogénique des eaux marines ou météoriques. Elle existe aussi dans les latérites formées par le lessivage en climat tropical et se forme en tant que minéral primaire dans les dépôts hydrothermaux.

La goethite, forme cristallisée de la limonite, exprime différents types de faces cristallines bien caractérisées. Un échantillon de goethite synthétique de la société BASF a été choisi pour ce travail. L'étude de cet échantillon s'inscrit dans le cadre de l'atelier "Réactivité de surface de goethites" du GdR PRACTIS dont une partie des objectifs est la caractérisation de différentes goethites, la meilleure compréhension des mécanismes d'adsorption aux interfaces et la validation des modèles de spéciation de surface couramment utilisés. Macroscopiquement, le solide se présente sous forme d'agrégats millimétriques de poudre de couleur ocre.

I.F.2. Propriétés cristallochimiques et morphologiques

I.F.2.1. Composition chimique

Le Tableau I.6 indique les résultats des analyses chimiques des majeurs. Il apparaît que notre échantillon présente très peu d'impuretés qui risqueraient d'interférer dans les expériences d'adsorption. Les analyses chimiques complètes sont données en Annexe B.

Oxyde	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	H_2O+	H_2O-	PF	Total
%	86.82	0.18	0.12	0.09	11.27	0.77	12.60	99.81

Tableau I.6 : Analyse chimique élémentaire de goethite BASF.

La perte au feu ne correspond pas à la somme des 2 types d'eau H_2O+ et H_2O-. Cette information pourrait être corrélée avec la présence d'impuretés non décelées par ces analyses. Il n'est pas possible de calculer la densité d'OH de surface à partir de l'eau de constitution H_2O+ puisqu'elle correspond à la fois aux hydroxyles de surface et à ceux du réseau.

I.F.2.2. Analyse cristallographique et structure

Le diffractogramme de la Figure I.25 met en évidence les pics caractéristiques de la goethite (fiche ASTM 29-0713), dont les plus importants sont centrés sur 4.18 - 2.69 - 2.45 - 2.25 - 2.19 et 1.72

Å et correspondent respectivement aux plans de diffraction (110), (130), (111), (121), (140), (221). La qualité du diffractogramme montre que la goethite BASF est très bien cristallisée.

Il est possible de calculer à l'aide de la formule de Scherrer (paragraphe I.A.2) les longueurs de cohérence à partir des largeurs à mi-hauteur des pics. On obtient pour les principaux plans considérés des domaines de cohérence de l'ordre de 40 nm (Tableau I.7).

Distance (Å)	Plan	Domaine de cohérence (nm)
4.18	110	40.7
2.69	130	41.8
2.45	111	41.3
2.25	121	37.9
2.19	140	40.4
1.72	221	32.3

Tableau I.7 : Domaine de cohérence de la Goethite BASF.

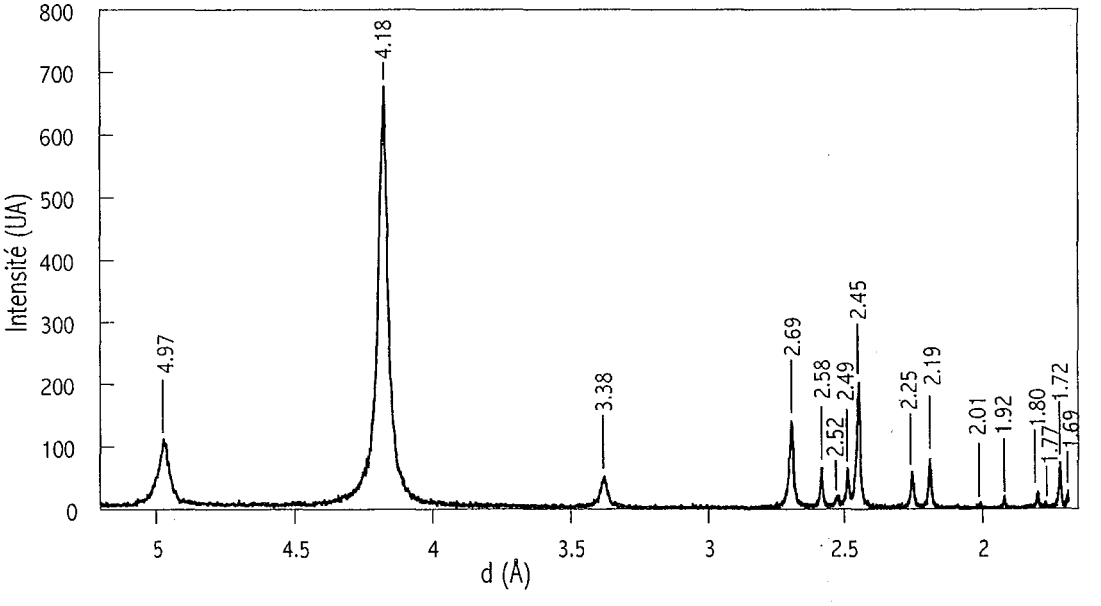


Figure I.25 : Diffractogramme X de la Goethite BASF (raie K_α du cobalt).

Les figures de diffraction de la Figure I.25 sont corrélées à la structure orthorhombique de la goethite dont les paramètres de maille élémentaire sont : a = 4.608 Å, b = 9.956 Å et c = 3.0215 Å. Les arrangements atomiques au sein du réseau de goethite sont présentés sur la Figure I.26. La Figure I.27 met en évidence les configurations des hydroxyles sur les différents types de faces de la goethite. Les chiffres à proximité de chaque face sont les distances des atomes O ou Fe par rapport au plan de la surface (plan de projection). Le caractère simplement, doublement ou triplement coordiné des oxygènes est indiqué par les lettres S, D et T. Les rectangles en ligne continue représentent la cellule

unitaire (en 2 dimensions). Les rectangles en pointillé montrent les hydroxyles monocoordinés contigus. Par souci de clarté, les rayons des cercles représentant les oxygènes et les fers sont légèrement plus petits que leur taille réelle.

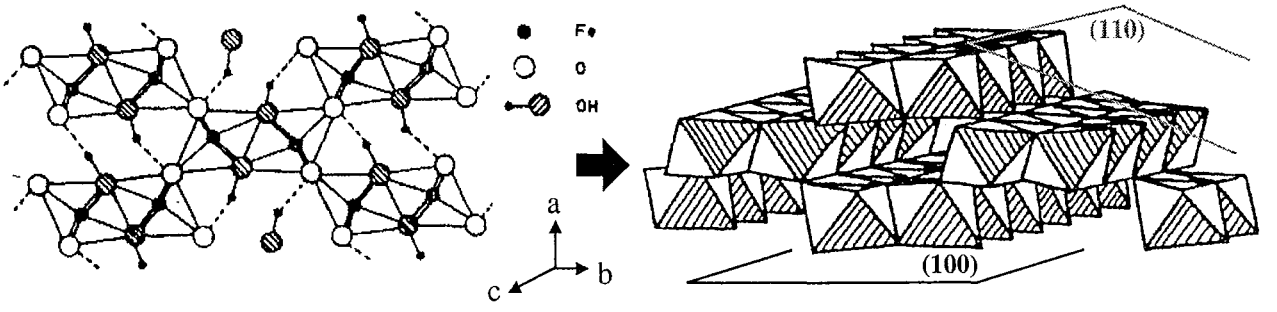


Figure I.26 : Représentation de l'arrangement (système orthorhombique) des atomes pour la goethite (d'après HALL et al. 1995 et JOLIVET 1994).

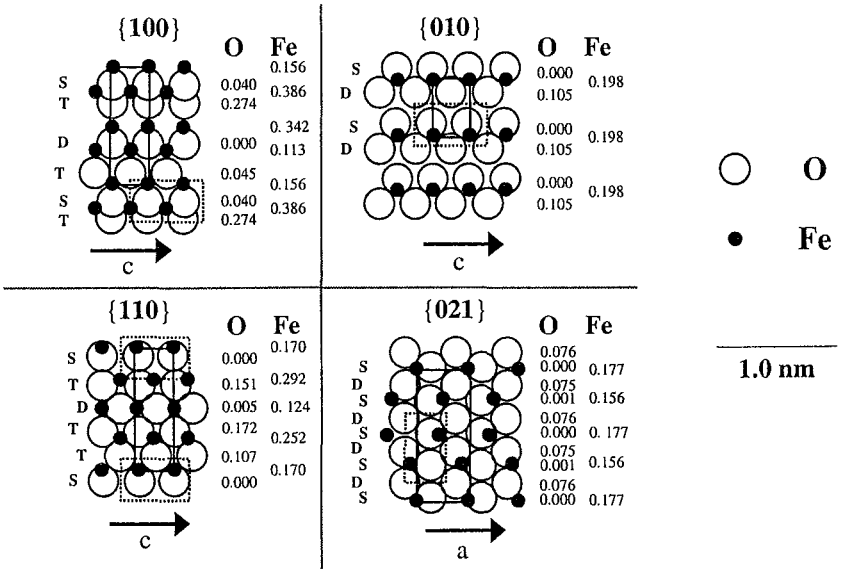


Figure I.27 : Représentation des coordinences des atomes de surface de la goethite suivant les faces considérées (d'après BARRON et TORRENT 1996).

I.F.2.3. Morphologie

La goethite présente à faible résolution (Photo I.5) des agrégats de cristaux en forme d'aiguilles. À haute résolution (Photos I.6 et I.7) on note que la taille moyenne de ces minéraux aciculaires est 600 x 100 x 30 nm, avec des surfaces planes et des extrémités subhexagonales.

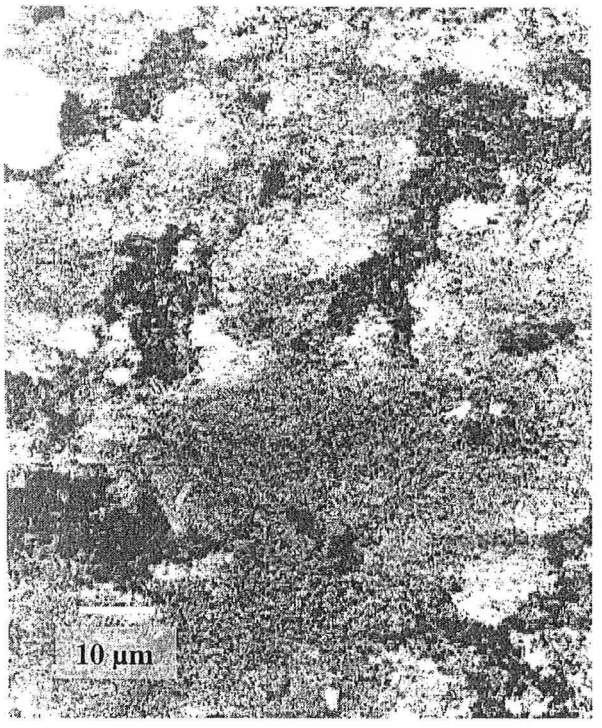


Photo I.5 : Photographie MEB (électrons secondaires) de la goethite BASF.

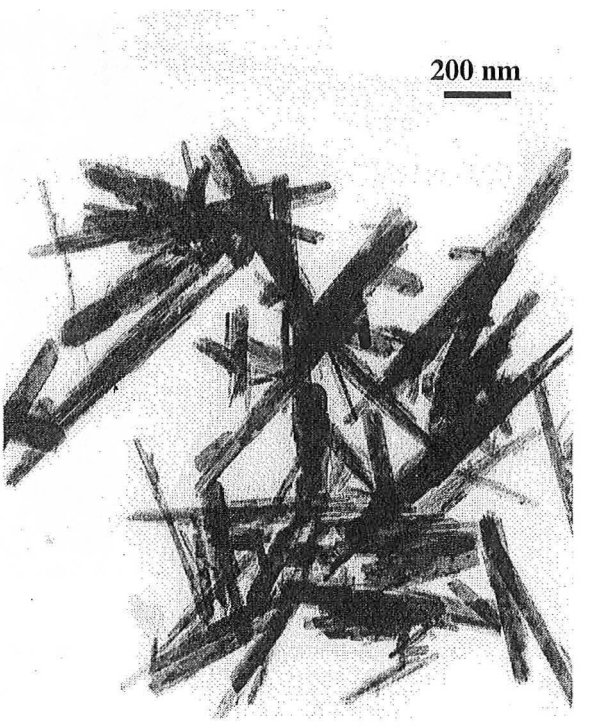


Photo I.6 : Micrographie MET des aiguilles de la goethite BASF.

La taille réelle des aiguilles est plus grande que le domaine de cohérence déterminée à partir de la formule de Scherrer. Ceci peut signifier soit la présence d'impuretés, soit l'existence de défauts dans la structure de l'empilement. L'indexation de différents clichés de diffraction a montré que l'axe de zone des cristallites observés est soit [110] soit [100] (Photo I.8).

La spectrométrie en dispersion d'énergie donne en pourcentage atomique l'analyse élémentaire semi-quantitative suivante : 66.6% et 33.4% respectivement pour l'oxygène et le fer. Ce résultat confirme les résultats des analyses chimiques donnant un rapport Fe/O égal à 1/2.

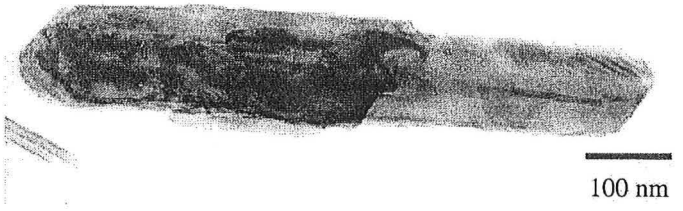


Photo I.7 : Micrographie MET d'une aiguille de goethite BASF, réalisé perpendiculairement à la face (001).

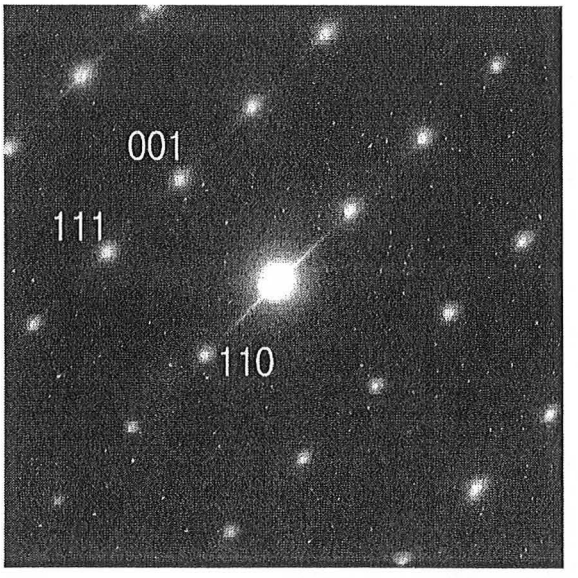


Photo I.8 : Cliché de diffraction de la goethite BASF et indexation dans le cas d'un axe de zone [110].

I.F.2.4. Analyses en spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge en réflexion diffuse (Figure I.28) montre les bandes de la goethite ainsi que des bandes pouvant être attribuées à des impuretés en surface ou dans le réseau. Les bandes centrées sur 908 et 794 cm^{-1} sont généralement considérées comme caractéristiques de la goethite (FARMER 1974, VAN DER MAREL 1976 et KUSTOVA *et al.* 1992). HOLMEN *et al.* (1997) ainsi que RUSSEL *et al.* (1975) attribuent d'ailleurs les 2 bandes à 890 et 793 cm^{-1} aux vibrations de déformation des Fe-OH structuraux, et d'autre part les bandes à 1660 et 1791 cm^{-1} sont les combinaisons et harmoniques des déformations des OH structuraux.

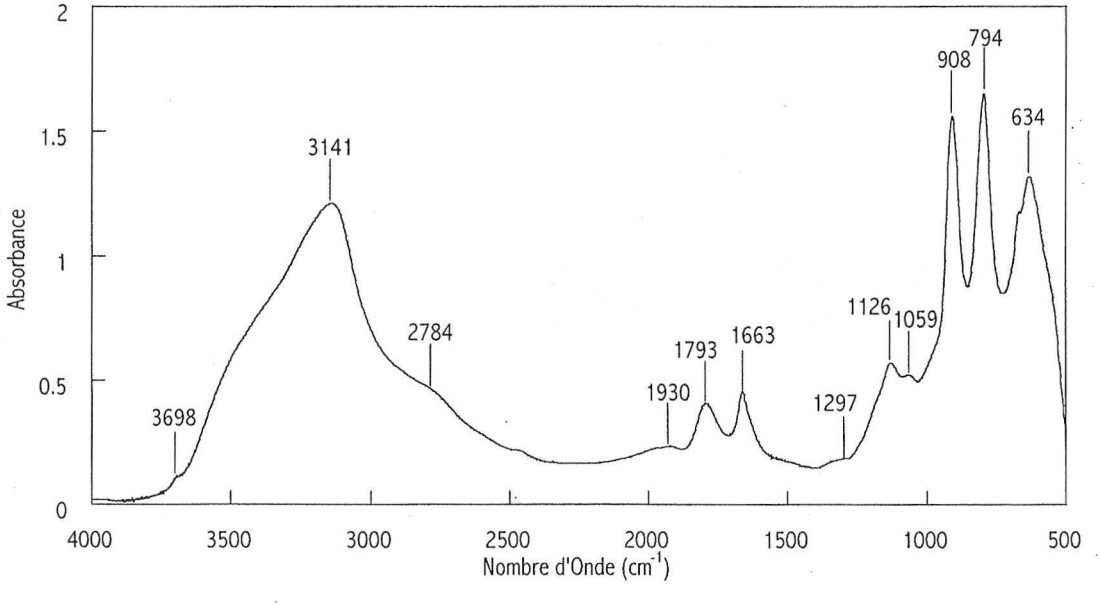


Figure I.28 : Spectre IR en réflexion diffuse de la goethite BASF.

Un autre domaine caractéristique de la goethite se situe sur le massif de 2900 à 3700 cm^{-1}. FARMER (1974) affecte la bande centrée vers 3095 cm^{-1} aux vibrations d'élongation (νOH) du réseau. D'après ROCHESTER et TOPHAM (1979) ce même massif dont le maximum est situé à 3140 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation des OH du réseau de la goethite, alors que les vibrations des OH de surface semblent apparaître vers 3660 cm^{-1}. La confirmation de ces affectations a été obtenue par des échanges au D_2O. Les attributions aux différents types d'OH superficiels des différents plans de la surface mises en évidence par RUSSEL *et al.* (1974) n'ont pas pu être réalisées sur cet échantillon.

Des études concernant l'adsorption de CO_2 ont permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques des carbonates (RUSSEL *et al.* 1975), à savoir 1054, 1307 et 1497 cm^{-1} sous atmosphère humide. Sur cet échantillon de goethite, les bandes à 1059 et 1297 cm^{-1} pourraient alors être attribuées à l'existence de carbonates. Cependant, l'absence de la bande la plus active des carbonates (ν_3 vers 1450 cm^{-1}) et la présence des bandes à 1126 et 1059 cm^{-1} mettent en évidence l'existence de sulfates (bande d'élongation ν_3 triplement dégénérée) (PEAK *et al.* 1999). L'analyse thermique à cinétique contrôlée (ATCC) couplée à la spectrométrie de masse ayant montré la présence de soufre, il est confirmé que ces bandes pourraient être liées à l'existence de sulfates en surface et/ou dans le réseau. La bande à 1930 cm^{-1} pourrait être une combinaison des bandes à 634 et 1297 cm^{-1}.

I.F.2.5. Analyses Thermiques

Le thermogramme et sa dérivée (Figure I.29.a) montrent différentes étapes de pertes de masse. Jusqu'à 110 °C, la perte de masse de 0.5% peut être corrélée au départ de l'eau d'hydratation (H_2O-). Entre 110 et 250 °C puis entre 250 et 350 °C, on assiste à la disparition des hydroxyles superficiels et structuraux.

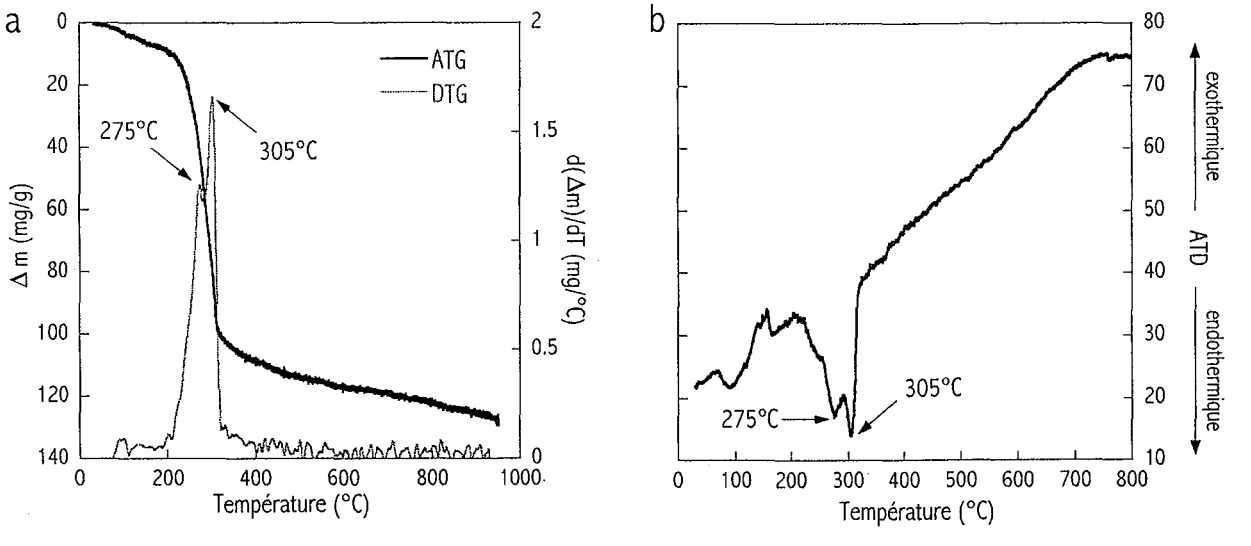


Figure I.29 : Courbes ATG/DTG (a) et ATD (b) de la Goethite BASF.

Il est possible, par analyse thermogravimétrique haute résolution (conditions quasi-isothermiques, à moins de 1°C/min), de différencier les étapes successives de départ de l'eau associée aux différents sites de surface, ainsi que la déshydroxylation du cœur des cristaux lors de la transition goethite/hématite (FORD et BERTSCH 1999). La résolution de l'appareil utilisé ici ainsi que le bruit de fond ne permettent pas une telle distinction. Il est seulement envisageable d'estimer la perte de masse entre 110 et 250°C à 1.5%, et celle entre 250 et 350°C à 8%.

La dérivée du thermogramme (Figure I.29.a) ainsi que l'analyse thermo-différentielle (Figure I.29.b) mettent en évidence 2 pics (endothermiques) à 275 et 305°C. Cette gamme de température correspond à la transition goethite/hématite. En effet, la déshydroxylation de la goethite donne lieu à une perte en eau et à la formation d'hématite selon la réaction ci-dessous, dans une gamme de température variant de 250 à 400°C (WEISSENBORN *et al.* 1994). La température exacte dépend principalement de la cristallinité, de la taille et de la morphologie des cristaux de goethite.

$$2\alpha - FeOOH(s) \rightarrow \alpha - Fe_2O_3(s) + H_2O(g).$$

Après 350 °C, la perte de masse correspond aux réarrangements de l'hématite formée et à la migration de molécules d'eau dans le réseau de pores créé par cette transition (NAONO et FUJIWARA 1980). L'existence d'un épaulement (275°C) sur le pic principal à 305°C reste inexpliqué.

I.F.3. Propriétés texturales et énergétiques superficielles

I.F.3.1. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'azote

L'isotherme d'adsorption désorption d'azote a été réalisée après un dégazage à 80°C pendant 18 h sous un vide résiduel de 10^{-2}Pa. Les branches d'adsorption et de désorption (Figure I.30.a) sont superposées jusqu'à la pression relative P/Po = 0.8. Entre P/Po = 0.8 et P/Po = 1, on observe une légère hystérèse. On remarque d'autre part que le début de l'isotherme est parallèle à l'axe des ordonnées ce qui suggère une forte affinité de l'azote pour la surface. La transformée BET (Figure I.30.b) montre un volume à la monocouche de 4.1 cm^3/g conduisant à une surface spécifique de 17.9 m^2/g. La constante C de 563 confirme une très forte affinité de l'azote pour la surface.

La surface totale donnée par la pente à l'origine du t-plot (19.7 m^2/g) est légèrement supérieure à la surface BET. Cet écart est normal compte tenu du caractère microporeux de l'échantillon. La pente de la droite t-plot permet d'obtenir un volume microporeux de 1.71 cm^3/g, soit une surface microporeuse équivalente à 7.5 m^2/g. La goethite apparaît donc comme un échantillon fortement microporeux. La somme de la surface microporeuse et de la surface hors micropores (11.7 m^2/g) conduit à une surface reconstituée de 19.1 m^2/g.

La fin du t-plot à t = 3.3 Å met en évidence des pores de 6.6 Å. Il est alors possible de recalculer différemment la surface développée par les pores (4 m^2/g), soit une surface microporeuse de 8 m^2/g. La nouvelle surface reconstituée est alors de 19.7 m^2/g.

La Figure I.32 montre des mésopores de taille élevée dont le mode est situé vers 300 Å. Cette distribution met en évidence le caractère interparticulaire voire interagrégat de la mésoporosité.

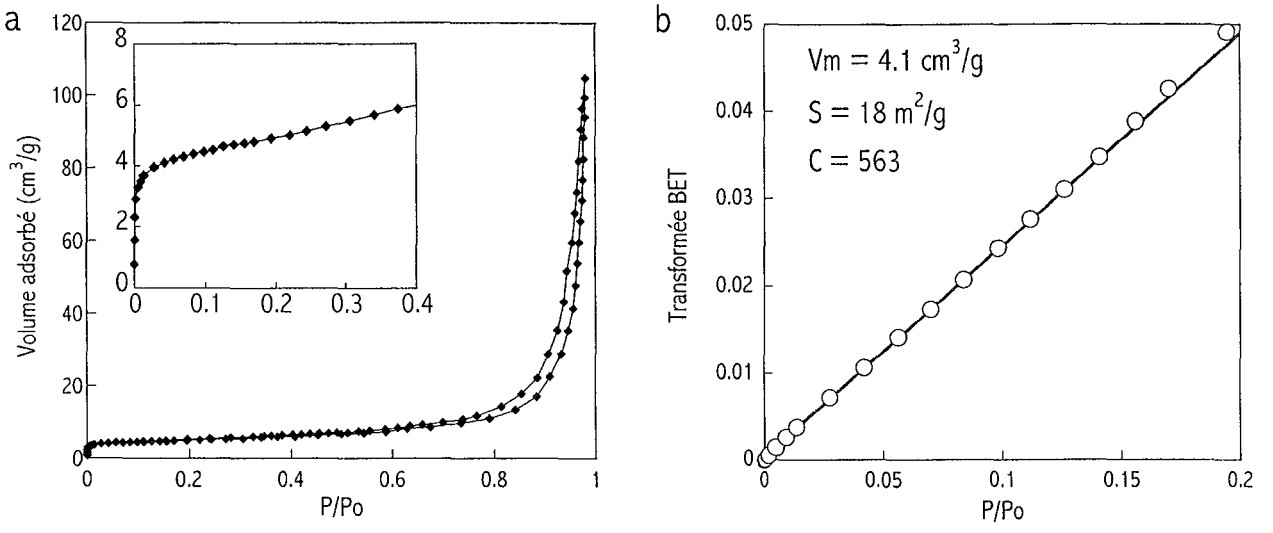


Figure I.30 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur la goethite BASF à 77K (a) et sa transformée BET (b).

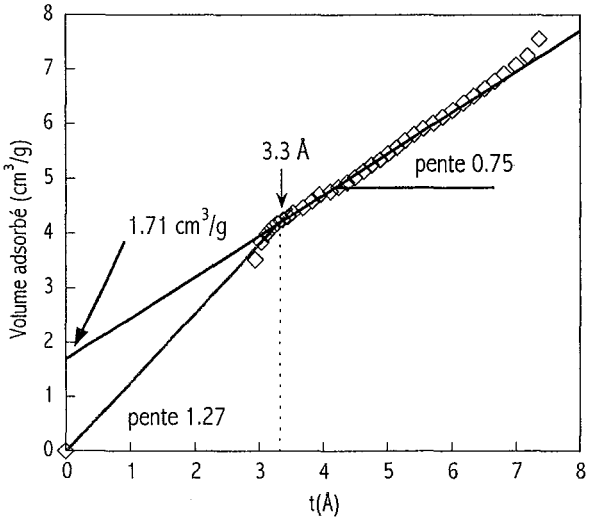


Figure I.31 : t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K sur la goethite BASF.

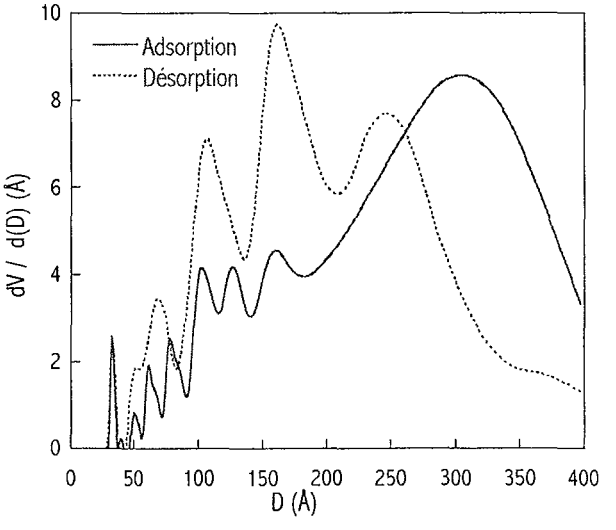


Figure I.32 : Distribution en taille de mésopores sur la goethite BASF (méthode BJH, appliquée aux branches d'adsorption et désorption d'azote).

I.F.3.2. Surface spécifique, porosité et affinité vis-à-vis de l'eau

Les isothermes d'adsorption/désorption de vapeur d'eau, réalisées après dégazage pendant 18h à 80°C, sont présentées sur la Figure I.33. Jusque P/Po = 0.8, les branches d'adsorption-désorption sont superposées et les quantités adsorbées sont peu élevées. Pour P/Po > 0.8, les quantités adsorbées augmentent fortement, et on note un phénomène d'hystérèse.

La transformée BET (Figure I.34.a) donne un volume à la monocouche de 8.4 cm^3/g. Suivant les encombrements théoriques usuels de la molécule d'eau (10.6 ou 14.8 $Å^2$), on obtient une surface spécifique de respectivement 23.9 ou 33.3 m^2/g. La forte constante énergétique C = 106 obtenue traduit la forte affinité de la surface de la goethite pour l'eau. Le volume Vm rapporté à la surface BET donne un encombrement réel de la molécule d'eau de 8 $Å^2/H_2O$. Ce résultat traduit le caractère très structuré de l'eau adsorbée, en liaison avec la constante C élevée.

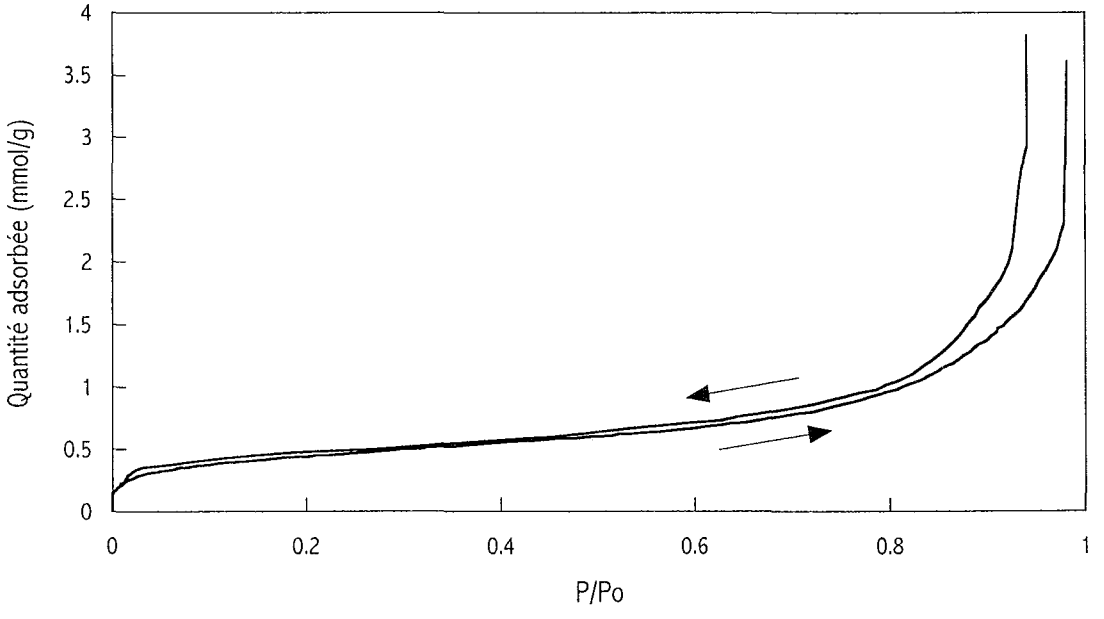


Figure I.33 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la goethite BASF.

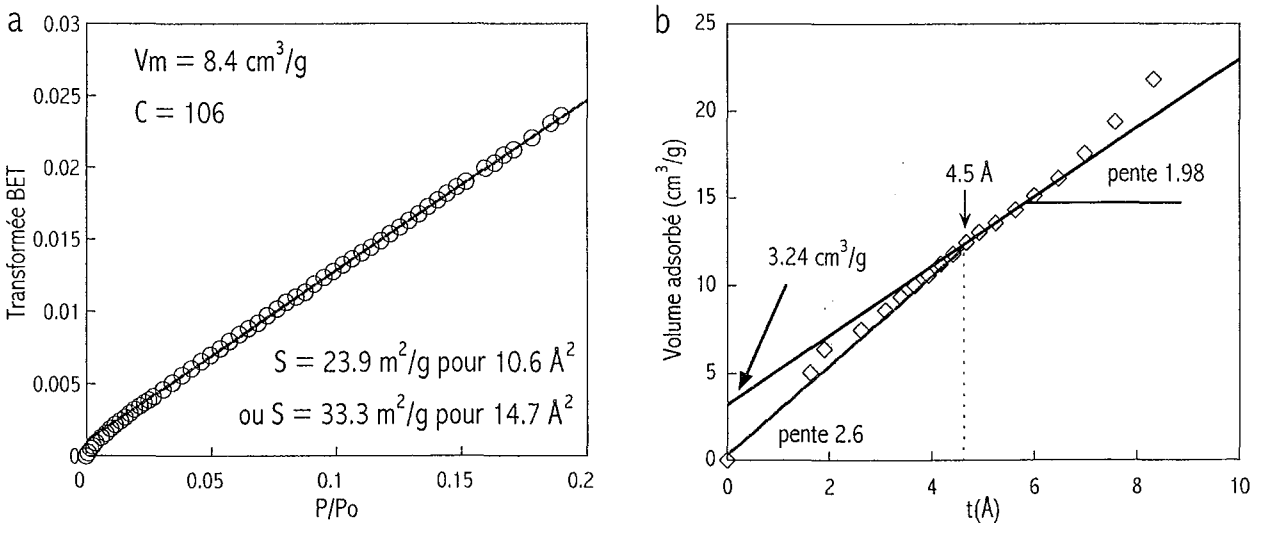


Figure I.34 : Transformée BET (a) et t-plot (b) relatif à l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur la goethite BASF.

Les surfaces totales déterminées par la méthode du t-plot (Figure I.34.b), à savoir 22.2 ou 31.1 m^2/g suivant l'encombrement de la molécule d'eau, sont proches des surfaces BET.

L'ordonnée à l'origine de la droite t-plot permet de mettre en évidence un volume microporeux de 3.24 cm^3/g soit une surface microporeuse de 9.2 ou 12.8 m^2/g. Ces valeurs sont supérieures au résultat obtenu avec l'azote, à savoir 7.5 m^2/g. La pente de la droite t-plot permet d'estimer le volume hors micropores, soit 5.94 cm^3/g, conduisant à une surface hors micropores de 16.9 ou 23.7 m^2/g. La surface reconstituée ainsi obtenue est de 26.1 ou 36.5 m^2/g.

Un autre mode de calcul utilise le point final du t-plot estimé à t = 4.5 Å, traduisant des pores de 9 Å. Ce diamètre de pore est légèrement supérieur à celui obtenu avec l'azote (6.6 Å). Compte tenu de la taille de pore et du volume de micropores, la surface des parois des micropores est alors estimée à 5.8 m^2/g, soit une surface totale recalculée de 22.7 ou 29.5 m^2/g.

Quelles que soient les méthodes de calcul utilisées, les surfaces spécifiques, surfaces équivalentes de micropores et surfaces hors micropores, calculées par adsorption de vapeur d'eau, sont systématiquement supérieures à celles déterminées par adsorption d'azote. Cette observation peut être justifiée par la forte affinité de l'eau et son caractère très structuré à la surface de la goethite.

I.F.3.3. Hétérogénéité énergétique

Les isothermes d'adsorption d'argon et d'azote ont été réalisées après dégazage pendant 18h à 80°C. La méthode DIS appliquée aux isothermes d'adsorption d'argon et d'azote permet d'accéder aux décompositions indiquées sur la Figure I.35 (a et b). Les positions et volumes à la monocouche relatifs à chaque pic sont donnés dans le Tableau I.8. Les distributions de domaines énergétiques pour l'argon ou pour l'azote sont très différentes et décalées en énergie. La décomposition de l'isotherme d'adsorption d'argon met en évidence 3 domaines de moyenne et faible énergie, de -11.8 à -3.9 kT. En revanche, 5 domaines d'adsorption, de -13.3 à -2.3 kT, s'expriment dans le cas de l'azote.

ARGON

Pic N°	*Position (kT)*	*V monocouche (cm^3/g)*
1	-11.8	0.09
2	-7.4	1.27
3	-3.9	2.71

AZOTE

Pic N°	*Position (kT)*	*V monocouche (cm^3/g)*
1	-13.3	0.58
2	-11.1	0.74
3	-8.8	1.05
4	-4.9	1.36
5	-2.3	0.75

Tableau I.8: Paramètres de la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon et d'azote en dérivées d'isothermes locales sur la goethite BASF.

Les surfaces résultantes sont estimées à 15.1 m^2/g pour l'argon, et 19.6 m^2/g pour l'azote. Dans le cas de l'azote, la surface ainsi calculée est proche de la surface totale donnée par le t-plot. De plus, si l'on considère les domaines 1 et 2 de l'azote, on parvient à une surface équivalente de 5.8 m^2/g. Cette valeur est identique à la surface microporeuse recalculée ci-dessus. Cependant, comme dans le cas de la calcite étudiée par CHAMEROIS (2000), les sites de forte énergie ne correspondent probablement pas à l'adsorption dans les micropores, puisque le phénomène n'est pas observé pour l'argon. Ainsi, les

micropores observées par la méthode du t-plot appliquée à l'azote correspondent en fait à des sites superficiels de forte énergie à l'azote, pour lesquels on assiste à une forte structuration des molécules de l'adsorbat. Cet effet de structuration est amplifié quand la vapeur d'eau est utilisée comme molécule sonde.

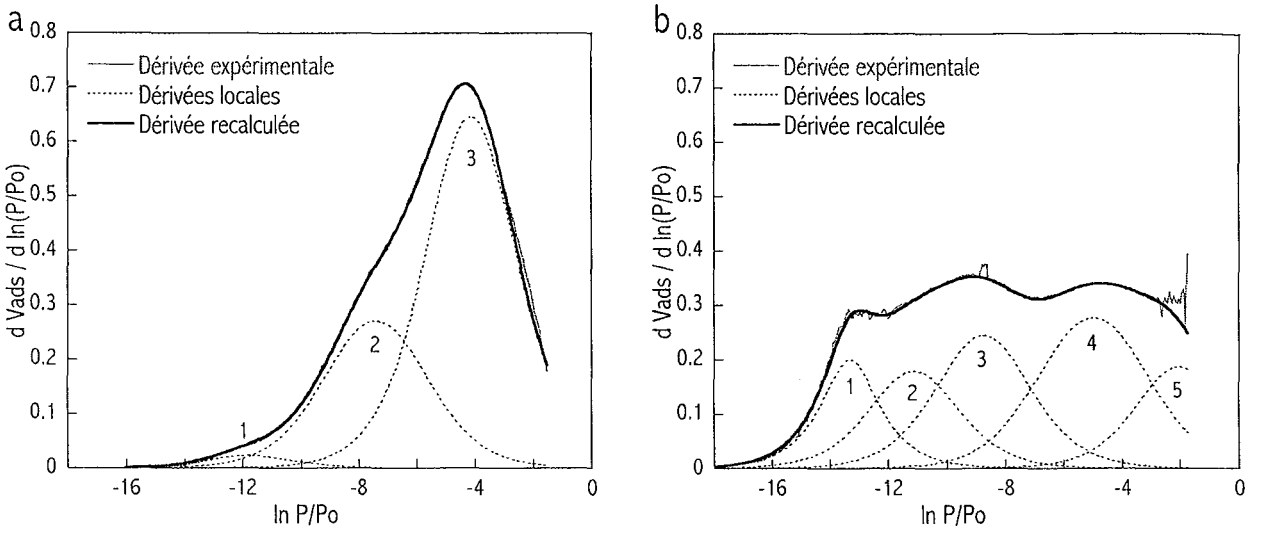


Figure I.35 : Dérivées des isothermes d'adsorption d'argon (a) et d'azote (b) sur la goethite BASF et leur décomposition en dérivées d'isothermes locales.

Les informations obtenues par l'argon concernent généralement la morphologie des particules étudiées. Les différents domaines observés avec l'azote peuvent être corrélés avec les différents types de sites réactifs. Cependant, les analyses préalablement réalisées sur l'échantillon n'ont pas permis d'estimer les proportions des différents types de faces cristallographiques. Il n'est pas possible, dans l'état actuel des connaissances, de corréler les abondances relatives de chaque pic avec les faces cristallines ou les sites réactifs.

I.G. Conclusions sur les trois solides étudiés

I.G.1. Conclusion sur la silice AE380

La silice AE380 utilisée comme adsorbant dans cette étude possède une surface amorphe, pratiquement exempte d'impuretés. La densité de sites s'élève à 3.4 silanols/nm^2. La valeur de la surface BET à l'azote (414 m^2/g) sera celle utilisée ultérieurement lors les calculs. L'échantillon est non microporeux. Les sites réactifs de surface sont en majorité des sites de faible énergie. La surface montre une faible affinité pour l'eau.

I.G.2. Conclusion sur l'anatase PICA

La forte surface spécifique (328 m^2/g), conciliée avec le fait que le dioxyde de titane est un solide considéré comme standard dans l'étude de l'interface solide/liquide (faible solubilité et point de charge nulle proche de la neutralité) ont contribué au choix de l'anatase pour la caractérisation de l'interface solide/liquide par une nouvelle démarche exposée dans ce travail. L'absence de gros cristaux et de faces cristallines clairement exprimées ne permet pas de corréler explicitement les domaines d'adsorption d'azote ou d'argon avec les faces cristallines. D'autre part, l'important volume de micropores peut être considéré comme un obstacle à la diffusion des ions de gros diamètre lors des expériences d'adsorption. Les fortes affinités de l'azote et de la vapeur d'eau pour la surface, ainsi que l'expression de domaines énergétiques répartis sur l'ensemble de l'échelle d'énergie permettent de déceler différentes classes de réactivité.

I.G.3. Conclusion sur la goethite BASF

La goethite BASF présente une surface spécifique relativement faible de 18 m^2/g. Les affinités pour l'eau et l'azote sont élevées, ce qui laisse présager une importante réactivité en suspension. Son caractère bien cristallisé et ses faces cristallines clairement exprimées permettront éventuellement de corréler les propriétés d'adsorption à chacune des faces et aux différents sites réactifs.

Chapitre II

Théories Physico-Chimiques de l'Interface Solide/Électrolyte

II. THÉORIES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'INTERFACE SOLIDE/ÉLECTROLYTE

En liaison avec les différentes méthodes expérimentales de caractérisation (Chapitres III, IV et V), l'interface solide/électrolyte peut être décrite par différents types de modèles. L'objectif est ici de détailler les hypothèses de travail et les grandes lignes des développements mathématiques de ces modèles. Il est possible de distinguer d'une part une approche électrique et d'autre part une approche chimique de l'interface. La description électrique donne l'évolution du potentiel dans l'espace (en fonction de la distance à la surface), en comparaison à une description chimique qui considère les différents types de sites ionisables à la surface (équations de dissociation/complexation).

La prise en compte de l'hétérogénéité des surfaces de solides réels est ensuite décrite par différentes approches. Enfin, une description de l'ensemble des relations entre les paramètres physico-chimiques dans le cas du modèle de la triple couche (le plus couramment utilisé), est exposée de façon plus détaillée. Les calculs mathématiques relatifs à la description électrique des modèles de la double ou de la triple couche sont explicités en Annexe C.

II.A. ORIGINE DE LA CHARGE DE SURFACE DES OXYDES

La charge des particules d'oxyde résulte de l'ionisation au contact de l'eau des groupes hydroxylés qui forment une monocouche plus ou moins complète à leur surface (PARKS 1962, 1965). D'où proviennent ces groupes?

D'un point de vue macroscopique, il existe entre le solide et la solution une différence de potentiel chimique des constituants dans les 2 phases en contact. Pour des raisons d'ordre cinétique (faible mobilité des ions dans le solide) et thermodynamique (produit de solubilité), la migration de cations vers la phase liquide et la dissolution de l'oxyde ne sont pas prises en compte. La différence de potentiel chimique de l'oxygène peut néanmoins s'abaisser par adsorption d'eau et dissociation des molécules adsorbées, ce qui entraîne la présence de groupes hydroxylées sur la surface (Figure II.1).

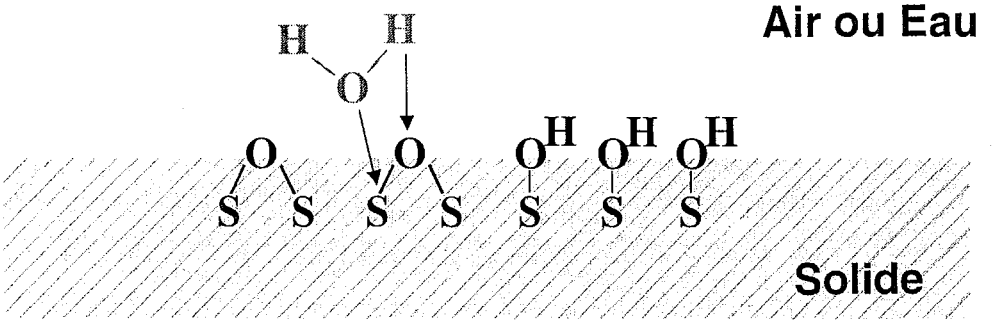


Figure II.1 : Schéma de la dissociation de l'eau sur une surface d'oxyde (d'après Jolivet 1994).

D'un point de vue structural, la coordinence des atomes exposés à la surface d'un oxyde formé par voie sèche est nécessairement plus basse que celles des ions au sein du solide. A l'humidité atmosphérique, ou en suspension, la tendance à satisfaire la coordinence des ions de surface est le moteur de la chimisorption de l'eau qui entraîne sa dissociation et sa combinaison avec les sites de surface.

Lorsque des particules d'hydroxyde ou d'oxyde sont précipitées en solution, les groupes hydroxylés sont naturellement présents puisqu'ils proviennent de la sphère de coordination des derniers cations incorporés sous forme de complexes de charge nulle. Comme les complexes hydroxo en solution, les groupes de surface notés ≡SOH s'ionisent au contact de l'eau :

$$\equiv S-O^- + H_3O^+ \Leftrightarrow \equiv S-OH + H_2O \Leftrightarrow \equiv S-OH_2^+ + HO^-$$

Les groupes de surface sont porteurs de charges électrostatiques négatives, positives ou nulles selon l'oxyde et la composition ionique du milieu. Ils confèrent à la surface un caractère basique, acide ou neutre respectivement. Les protons H^+ et les hydroxyles OH^- sont considérés comme les ions déterminant le potentiel (*PDI : Potential Determining Ions*).

Les propriétés acido-basiques des ligands de surface se distinguent de celles des ligands du cation monomère en solution. En effet, la structure des groupes de surface est variable. Ils peuvent être mono-, di- ou tricoordinés selon la structure du solide et le type de face cristalline, de clivage ou de croissance exposés. Ces groupes subissent, du fait de leur proximité, des interactions électrostatiques à courtes distances, qui renforcent l'acidité des molécules d'eau et la basicité des ligands oxo. Chaque type de site se comporte alors selon sa propre structure, et la distribution des charges à la surface n'est en général pas homogène en termes de signe et de densité.

Chaque système oxyde/solution est caractérisé par son PCN ou Point de Charge Nulle (Paragraphe V.A.2). Il définit le pH du milieu pour lequel la charge de surface σ_0 s'annule. La valeur du PCN est directement liée

- à la nature de l'oxyde,
- à la composition ionique du milieu (nature et concentration des ions),
- à la nature et à la structure des complexes de surface.

L'influence de la nature de l'oxyde dépend de plusieurs facteurs comme la polarisation des groupes de surface par le cation, la structure cristalline et la morphologie des particules, les traitements physico-chimiques et thermiques de l'oxyde. La surface des sulfures (sulfure de cuivre, de zinc, de plomb ...) est parfois modélisée en suivant les mêmes principes et, de la même façon, il est possible d'en étudier la charge de surface et les phénomènes électrocinétique (BEBIE *et al.*1998).

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire des phénomènes de sorption aux interfaces liquide-solide. Les premières équations de complexation/dissociation de surface ont été publiées par PARKS (1962). À partir des années 70, STUMM et ses collaborateurs ont ensuite généralisé l'utilisation

de ces équations. Ainsi, la théorie de complexation de surface est probablement l'une des approches les plus utilisées pour expliquer les phénomènes chimiques de sorption aux interfaces et pour rendre compte des effets de pH ou de composition chimique du système.

La complexation de surface peut être traitée à partir de la théorie qui sert à décrire les observations macroscopiques concernant la sorption de métaux. Elle est généralement complétée à l'aide de l'identification des complexes de surface à l'échelle atomique (BROWN, 1990). La théorie de complexation consiste à coupler les concepts suivants (SCHINDLER 1981, DZOMBAK et MOREL 1990, STUMM 1992) :

- l'adsorption correspond à une réaction entre les ions en solution et les sites spécifiques de coordination présents à la surface de la phase solide,
- les lois d'action de masse utilisées en solution aqueuse peuvent être appliquées aux réactions des sites de surface,
- la charge de surface est une conséquence des réactions de sorption elles-mêmes et les effets de charge de surface sur la sorption peuvent être pris en compte par l'intermédiaire d'un facteur de correction issu de la théorie de la double couche et appliqué aux lois d'action de masse.

Les variantes des modèles de complexation de surface (*SCM : Surface Complexation Model*) se distinguent essentiellement par la répartition dans l'espace (surface, interface et solution) des charges électriques, c'est à dire par le traitement du terme coulombique (paragraphe II.B.3). Cette description électrique de l'interface est décrite au paragraphe II.C. Différents modèles sont alors utilisés :

- le modèle de HELMHOLTZ (1879) ou modèle à capacité constante (*CCM*),
- le modèle de GOUY-CHAPMAN (1913 et 1917) ou modèle à couche diffuse (*DLM*),
- le modèle de STERN (1924),
- le modèle à de STERN-GRAHAME (1947) ou modèle de la triple couche (*TLM*).

II.B. APPROCHE CHIMIQUE DE LA COMPLEXATION DE SURFACE

Cette partie présente de manière non exhaustive les différentes réactions ayant lieu aux interfaces solide/électrolyte. Ces équilibres sont considérés comme des équilibres chimiques en solution ce qui autorise l'application des lois d'action de masse. L'introduction d'un terme coulombique permet ensuite de prendre en considération l'effet de la charge de surface sur les réactions et les constantes de réaction ainsi définies.

II.B.1. Réactions à l'interface solide-électrolyte

L'interface solide/électrolyte se compose de 2 à 4 couches (10 Å) d'eau structurée et d'ions répartis en plusieurs couches. Les sites de surface réagissent avec la solution, c'est à dire d'une part avec l'eau, les protons et les hydroxyles qui sont à l'origine de l'ionisation de la surface et d'autre part avec les cations et les anions de l'électrolyte appelés aussi co-ions/contre-ions notés A^- et C^+, qui sont responsables des réactions dites de complexation. Les deux réactions chimiques suivantes, dites de protonation et de dissociation, rendent compte du caractère acido-basique (amphotère) de l'interface :

$$\equiv SOH^o + H_s^+ \longleftrightarrow \equiv SOH_2^+ \qquad 1/K_{a1}^{int} \qquad \text{Eq. II-1}$$

$$\equiv SOH^o \longleftrightarrow \equiv SO^- + H_s^+ \qquad K_{a2}^{int} \qquad \text{Eq. II-2}$$

où ≡SOH représente un site de surface sous sa forme neutre, et l'indice "s" indique une entité ou une espèce chimique localisée en surface. Ces deux réactions représentent le modèle dit à deux constantes de réaction ou modèle à 2 pK. Dans ce modèle, les sites de surface portent des charges entières et les 2 protons sont supposés ne se lier séquentiellement qu'à un seul oxygène.

Le concept de valence formelle de liaison, introduit par PAULING (1929, 1967), et repris ensuite par PARKS (1967), BROWN (1978), YOON *et al.* 1979, ... a permis de considérer des informations de type cristallographiques comme le caractère mono-, di- ou tricoordiné des sites réactifs des différentes faces cristallines. Cette valence formelle ν est définie comme le rapport de la charge z du cation à son nombre de coordination N, ν = z/N. C'est le degré de compensation de la charge des ions exprimé au sein d'une liaison. Pour les anions de la surface, la compensation de leur charge négative par les cations sous-jacents coordinés n'est pas toujours exacte et il reste une charge formelle partielle δ sur les ligands de surface. La charge δ = n. ν-p (p est le nombre de protons du ligand de surface et n exprime le caractère mono-, di- ou tricoordiné) non compensée sur les atomes d'oxygène leur confère un caractère acido-basique. Leur protonation est représentée par les équilibres :

$$S_n - O^{(n\nu-2)} + H_s^+ \longleftrightarrow S_n - OH^{(n\nu-1)} \qquad \text{Eq. II-3}$$

$$S_n - OH^{(n\nu-1)} + H_s^+ \longleftrightarrow S_n - OH_2^{(n\nu)} \qquad \text{Eq. II-4}$$

Dans ce cadre, selon BOLT et VAN RIEMSDIJK (1982) et VAN RIEMSDIJK *et al.* (1986) l'équation suivante :

$$\equiv SOH^{-1/2} + H_s^+ \longleftrightarrow \equiv SOH_2^{+1/2} \qquad K = 10^{-PCNN} \qquad \text{Eq. II-5}$$

peut remplacer les équations II.1. et II.2. Le modèle est alors qualifié de modèle à un pK La constante d'équilibre étant directement accessible par la mesure du PCNN (Point de Charge Nette Nulle), le

nombre de paramètres du modèle est alors réduit. Les développements ultérieurs de cette approche, correspondant aux appellations MUSIC et CD-MUSIC ,sont présentés au paragraphe II.D.

En considérant qu'un site réactif peut aussi être lié à 2 oxygènes de surface (équilibres II-6 et II-7) (cas des silanols géminés) et en intégrant les influences mutuelles des différents sites entre eux, BORKOVEC (1997) utilise l'appellation de modèle à 4 pKa.

$$S(OH_2)OH + H_s^+ \leftrightarrow \left[S(OH_2)_2\right]^+ \qquad \textit{Eq. II-6}$$

$$S(OH_2)OH \leftrightarrow \left[S(OH_2)\right]^- + H_s^+ \qquad \textit{Eq. II-7}$$

Ensuite, la formation de paires d'ions entre les sites ionisés et les ions monovalents de l'électrolyte (noté A^- et C^+ respectivement pour le cation et l'anion) présents dans le système doit être prise en compte. Les électrolytes de type 1:1 sont pris comme exemple pour l'écriture des équilibres chimiques. Dans le cas du modèle à 2 pK, on obtient alors :

$$\equiv SOH^o + H_s^+ + A_s^- \longleftrightarrow \equiv SOH_2^+ A^- \qquad 1/{}^*K_A^{\text{int}} \qquad \textit{Eq. II-8}$$

$$\equiv SOH^o + C_s^+ \longleftrightarrow \equiv SO^- C^+ + H_s^+ \qquad {}^*K_C^{\text{int}} \qquad \textit{Eq. II-9}$$

L'adsorption des cations métalliques est considérée comme la formation de complexe de surface, de sphère interne ou de sphère externe, entre ces cations et les sites de surface considérés comme des ligands. Suivant la nature des complexes de surface ainsi formés, de nombreuses réactions sont envisageables :

$$\equiv SOH^o + Me_s^{n+} \longleftrightarrow \equiv SOHMe^{n+} \qquad K_0 \qquad \textit{Eq. II-10}$$

$$\equiv SOH^o + Me_s^{n+} \longleftrightarrow \equiv SOMe^{(n-1)+} + H_s^+ \qquad K_1 \qquad \textit{Eq. II-11}$$

$$\equiv SOH^o + Me_s^{n+} + H_2O \longleftrightarrow \equiv SOMeOH^{(n-2)+} + 2H_s^+ \qquad K_2 \qquad \textit{Eq. II-12}$$

$$(\equiv SOH^o)_2 + Me_s^{n+} \longleftrightarrow (\equiv SO)_2 Me^{(n-2)+} + 2H_s^+ \qquad K_3 \qquad \textit{Eq. II-13}$$

$$2 \equiv SOH^o + Me_s^{n+} \longleftrightarrow (\equiv SO)_2 Me^{(n-2)+} + 2H_s^+ \qquad K_4 \qquad \textit{Eq. II-14}$$

Par rapport au ligand que représente le site de surface, les trois premières réactions correspondent donc à la formation de complexes de surface monodentates, le troisième étant un complexe ternaire. Les deux dernières réactions correspondent à la formation de complexes bidentates. La différence entre les réactions II-13 et II-14 est due à une représentation différente des sites de coordination : dans le cas de l'équation II-14, deux sites de surface réagissent tandis que dans la première équation II-13, les sites participant à la réaction ne se comportent pas comme des ligands indépendants vis à vis des cations. Cette différence peut avoir un effet important lors de l'application

de la loi d'action de masse à ces équilibres. Par ailleurs, il est important de noter que pour les trois dernières réactions, la stœchiométrie vis-à-vis des protons désorbés est identique et égale à 2. D'autre part, la charge de l'espèce de surface est la même pour ces trois cas.

L'ensemble de ces réactions concerne la description chimique de l'interface et leurs équations sont valables pour tous les modèles de charge de surface. Ces réactions sont considérées de la même façon que des équilibres chimiques en solution. Il est alors possible d'utiliser la loi d'action de masse pour l'écriture de la constante d'équilibre.

II.B.2. Lois d'action de masse

A l'équilibre, l'application de la loi d'action de masse à la réaction II.2 permet de calculer la constante de dissociation :

$$K_{a_2}^{int} = \frac{\{\equiv SO^-\}\{H_s^+\}}{\{\equiv SOH^o\}} \qquad \textit{Eq. II-15}$$

où {i} représente l'activité de l'espèce i. Celle-ci est liée à la concentration de l'espèce i par la relation $\{i\} = \gamma_i \times [i]$, où [i] correspond à la concentration molaire de i, et γ_i au coefficient d'activité. Les coefficients d'activité moyens (γ_{is}) des espèces i_s près de la surface (cas du proton avec $\gamma_{H_s^+}$), et des espèces de surface (comme $\equiv SOH^0$ avec $\gamma_{\equiv SOH}$) ne sont pas connus.

En prenant en considération les arguments de CHAN *et al.* (1975) concernant notamment les énergies d'interaction des espèces de surface, les coefficients d'activité de ces espèces sont supposés indépendants de la nature des sites. On obtient alors $\gamma_{\equiv SOH} \approx \gamma_{\equiv SO^-} \approx \gamma_{\equiv SOH_2^+}$. Ainsi, pour les réactions de protonation/déprotonation, les rapports $\frac{\gamma_{\equiv SOH}}{\gamma_{\equiv SOH_2^+}}$ et $\frac{\gamma_{\equiv SO^-}}{\gamma_{\equiv SOH}}$ sont égaux à 1. D'autre part, un raisonnement identique peut être appliqué pour les réactions de complexation. L'analyse de SMIT et HOLTEN (1980) permet d'affirmer que les rapports $\frac{\gamma_{\equiv SOH}}{\gamma_{\equiv SOH_2^+A^-}}$ et $\frac{\gamma_{\equiv SO^-C^+}}{\gamma_{\equiv SOH}}$ sont supposés constants.

Pour les espèces i_s près de la surface, on utilise généralement l'hypothèse que le coefficient d'activité γ_{is} de ces espèces est égal à celui en solution (par exemple pour le proton $\gamma_{H_s^+} = \gamma_{H^+}$ ou pour l'anion de l'électrolyte $\gamma_{A_s^-} = \gamma_{A^-}$).

Compte tenu de ces hypothèses, l'équation II-15 devient alors :

$$K_{a_2}^{int} = \frac{[\equiv SO^-][H_s^+]\cdot\gamma_1}{[\equiv SOH^o]} \qquad \textit{Eq. II-16}$$

avec [i] la concentration en mol/l (ou M) de l'espèce i et γ_1 le coefficient d'activité d'un ion monovalent en solution. Les coefficients d'activité sont généralement calculés à l'aide de l'équation de DAVIES (1962).

$$\log\gamma_i = -Az^2\left[\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I\right] \qquad \textit{Eq. II-17}$$

où z est la valence de l'ion i, I est la force ionique et la constante A est donnée par : $A = \frac{1.825\times10^6}{(\varepsilon_r T)^{3/2}}$ avec ε_r la permittivité du milieu.

Dans l'équation de DAVIES, les coefficients d'activité sont traités de manière indépendante par rapport à la nature des ions. Seule la charge de l'ion intervient dans le calcul. Même si ceci n'est en fait qu'une approximation. Il est en effet reconnu que les coefficients d'activité dépendent aussi de la nature des ions (ATKINS 1986). Les distributions d'ions près d'une surface et en solution sont en effet très différentes. Dans ce travail, l'approche consistant à utiliser d'une part les concentrations pour les espèces dans le cœur de la solution, et d'autre part les activités pour les autres espèces en surface est utilisée, tout en conservant les coefficients d'activité en solution. Dans tous les cas présentés précédemment, (équations II-1 à II-14), il est possible d'appliquer la loi d'action de masse en tenant compte des considérations ci-dessus. Cependant, les expressions des activités des espèces adsorbées (proton, co-ion ou contre-ion, métal adsorbé) sont difficilement accessibles dans la mesure où la concentration en solution est différente de celle à l'interface. L'introduction d'un terme lié au potentiel de surface dans la constante d'équilibre permet alors de tenir compte de ce paramètre.

II.B.3. Terme coulombique

Suivant les approches des différents auteurs, l'utilisation d'un terme prenant en compte la charge (ou le potentiel) de la surface est considérée de manière différente. L'équation de MAXWELL-BOLTZMANN est généralement utilisée pour exprimer la distribution d'une espèce i en fonction du potentiel régnant au point considéré. Elle est donnée par $n_i = n_{io}\cdot\exp(-\omega_i/kT)$, où ω_i, le travail nécessaire pour amener un ion de type i, de charge z_i, du sein de la solution en un point de potentiel ψ, est donné par $\omega_i = z_i\cdot e\cdot\psi_i$. À l'interface solide/liquide, la concentration en protons, co-ions ou contre-ions à une distance i de la surface est liée à la concentration en solution par la relation suivante. Si C_∞ est la concentration de l'ion i loin de la particule, dans la zone de solution non électriquement perturbée, la concentration de l'ion i à la distance r de la surface (C_{ir}) est donnée par :

$$C_{ir} = C_\infty\cdot\exp\left\{-\frac{z_i e\psi_r}{kT}\right\} \qquad \textit{Eq. II-18}$$

Pour le proton situé à la surface, on obtient alors:

$$\{H_s^+\} = \{H^+\} \cdot \exp\left\{-\frac{e\psi_o}{kT}\right\} \qquad \text{Eq. II-19}$$

ou bien, exprimé en fonction du pH : $pH_s = pH + e \cdot \psi_o / (2.303 \times k \times T)$ Eq. II-20

Cette relation indique que le pH en surface est différent de celui en solution à l'exception du cas où le potentiel est nul. Si le pH en solution et le potentiel de surface sont connus, il est possible de calculer le pH en surface, et ainsi la concentration des protons en surface. Il est important de souligner que les modèles présentés ici négligent les effets de micro-potentiels dus aux charges discrètes des espèces intervenant lors de réactions (LYKLEMA 1983).

Dans les constantes d'équilibre données par la loi d'action de masse, les concentrations des espèces en surface peuvent alors être exprimées en fonction des concentrations en solution et en fonction du potentiel du point où se situe l'espèce considérée. Par exemple, l'équation II-15 correspondant à l'équilibre II-2 devient :

$$K_{a_2}^{\text{int}} = \frac{\{\equiv SO^-\}\{H_s^+\}}{\{\equiv SOH^o\}} = \frac{[\equiv SO^-][H^+]\gamma_1}{[\equiv SOH^o][\,]} \cdot \exp\left\{-\frac{e\psi_o}{kT}\right\} \qquad \text{Eq. II-21}$$

Une autre approche consiste à reconsidérer l'ensemble du système d'un point du vue thermodynamique. L'enthalpie libre globale d'adsorption peut être décomposée en différentes contributions, à savoir une enthalpie libre intrinsèque et un terme coulombique.

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{\text{int}} + \Delta G_{coul} \qquad \text{Eq. II-22}$$

À la surface d'un solide chargé se crée un champ électrique entre l'interface et la solution globalement neutre (c'est à dire en un point suffisamment éloigné de l'interface). Par rapport à l'enthalpie libre d'adsorption, cette charge engendre donc une énergie supplémentaire à l'énergie intrinsèque qui correspondrait à une surface non chargée.

L'enthalpie libre intrinsèque, ΔG_{int}, peut être obtenue à partir de la constante d'équilibre correspondant à la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre considéré :

$$\Delta G_{\text{int}} = -R \cdot T \cdot \ln K_{\text{int}} \qquad \text{Eq. II-23}$$

L'enthalpie libre coulombique, ΔG_{coul}, est fonction du potentiel de surface, Ψ :

$$\Delta G_{coul} = \Delta Z \cdot F \cdot \Psi \qquad \text{Eq. II-24}$$

où ΔZ correspond à la variation de charge des sites de surface par rapport à la réaction d'adsorption, F est la constante de Faraday et Ψ le potentiel dans le plan situé à l'interface solide/liquide, au niveau duquel la réaction a lieu. La constante d'équilibre conditionnelle pour une telle réaction s'exprime alors ainsi :

$$K_{ads} = K_{\text{int}} \cdot \exp(-\Delta Z \cdot F \cdot \Psi / R \cdot T) \qquad \text{Eq. II-25}$$

Dans l'équation II-25, le terme exponentiel, fonction du potentiel, correspond au terme dit coulombique. Cette approche thermodynamique rejoint la formulation de BOLTZMANN.

De nombreux développements thermodynamiques récents cherchent à compléter cette approche thermodynamique simplifiée. L'enthalpie d'adsorption est décomposée par exemple suivant la formule :

$$\Delta G^{o}_{ads} = \Delta G^{o}_{solv} + \Delta G^{o}_{coul} + \Delta G^{o}_{chem} \qquad \textit{Eq. II-26}$$

Les travaux de SVERJENSKY et SAHAI (1994, 1996, 1998 et 2000) utilisent une mise en équations thermodynamiques complète de l'ensemble des phénomènes. Ils prennent en considération la théorie de solvatation de Born pour un ion adsorbé, les interactions électrostatiques et les liaisons intrinsèques. Cette démarche leur permet d'établir une équation théorique en vue de la détermination du point de charge nulle, ou des constantes de réaction K_i, et ceci uniquement à partir de données cristallographiques comme la constante diélectrique du solide et la force de liaison de Pauling. D'un point du vue expérimental, des tentatives ont été mises en œuvre en vue de dissocier les différents composantes de l'enthalpie d'adsorption, par exemple en travaillant à différentes températures (HALTER 1999).

II.C. APPROCHE ÉLECTRIQUE

Compte tenu des sites de surface formés à l'interface solide/liquide (Figure II.1), la surface présente une charge et donc un potentiel électrique. Au niveau de l'interface, suivant le type de répartition des charges (cations, anions, protons) par rapport à la surface, il est possible d'écrire l'évolution du potentiel et/ou de la charge en fonction de la distance à la surface. Ce type d'approche correspond à une description électrique de la surface.

II.C.1. Modèle à capacité constante (CCM)

Le modèle à capacité constante est basé sur les travaux de HELMHOLTZ (1879). C'est le modèle historiquement le plus ancien. Il est intégré par SCHINDLER et ses collaborateurs, (1968, 1970), en tant que modèle à capacité constante pour l'étude de la sorption des métaux dans les milieux aquatiques à force ionique basse. Il assimile le plan de surface et le plan des contre-ions à un condensateur moléculaire plan. Comme le montre la Figure II.2, le potentiel ψ diminue de manière linéaire pour atteindre une valeur de zéro suffisamment loin de la surface. Le calcul de la relation entre la charge et le potentiel est détaillé en Annexe C. La capacité C_1 est considérée comme constante pour une force ionique imposée par un sel de fond donné. De plus, tous les complexes formés à la surface sont considérés comme des complexes de sphère interne.

En principe, 3 (ou 4 suivant que l'on considère le modèle à 1 ou 2 pKa) paramètres sont alors nécessaires pour décrire le comportement acido-basique d'un (hydr)oxyde à l'aide de ce modèle : la ou

les constantes intrinsèques d'équilibre, la densité de site, et surtout la capacité C_1. En général, le modèle à capacité constante (ou *CCM*) est utilisé dans le cas d'un système bien défini à force ionique imposée. Les paramètres estimés sont alors des paramètres conditionnels. Ils ne sont strictement applicables que dans ce milieu (HAWORTH 1990). L'approche est analogue à celle utilisée dans les études de complexation en solution où la valeur de force ionique est imposée par les ions du sel de fond afin d'éviter les variations des coefficients d'activité. L'électrolyte est de plus choisi de telle sorte que les interactions chimiques avec les réactifs soient négligeables.

II.C.2. Modèle à couche diffuse (DLM)

Basé sur les travaux de GOUY (1917) et CHAPMAN (1913), et développé par STUMM et ses collaborateurs (1970), ce modèle considère l'interface entre le plan défini par la zone où sont adsorbés les ions de la surface (sous forme de complexe de type sphère interne) et la solution, comme une couche diffuse. Comme indiqué dans la Figure II.3, le potentiel ψ diminue de manière exponentielle en fonction de la distance à la surface. Dans le cas d'un électrolyte symétrique type z:z, le lien entre la charge σ et le potentiel ψ de surface est donné par la relation suivante :

$$\sigma_o = -\varepsilon_o \varepsilon_r \times \frac{2\kappa kT}{ze} \sinh\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right) \qquad \textit{Eq. II-27}$$

ε_o et ε_r sont les permittivités respectivement du vide et du milieu, e est la charge de l'électron, z est la valence de l'électrolyte, k est la constante de BOLTZMANN, κ^{-1} est la longueur de Debye (appelée abusivement épaisseur de la double couche). Les indices "o" et "d" indiquent les plans de la surface et du début de la couche diffuse. Les détails des calculs pour les différents cas envisageables (électrolyte symétrique, faible potentiel, ...) sont donnés en Annexe C. Sur la Figure II.3, l'équation ci-dessus est donnée dans les conditions T = 298.15K et pour la valeur de ε (= $\varepsilon_o\varepsilon_r$) correspondant à cette température (force ionique I en [mol/l] et potentiel ψ en [V]).

Par rapport au modèle précédent, ce modèle ne nécessite que 2 ou 3 paramètres pour décrire le système : la ou les constantes et la densité de site de surface N_s. De plus, il peut être utilisé pour différentes valeurs de force ionique, et les constantes de réaction peuvent être extrapolées à force ionique nulle (DAVIS *et al.* 1978). Outre le fait que le nombre de paramètres ajustables est faible, le modèle de la couche diffuse offre une gamme d'utilisation plus étendue du fait de la prise en compte de la force ionique.

Cependant, ce modèle est contraint d'un point de vue mathématique du fait de l'accumulation de contre-ions à l'interface liquide-solide. Ce problème provient du fait que ces ions sont considérés dans la théorie Gouy-Chapman comme des charges ponctuelles sans dimension. De fortes charges de surface peuvent provoquer une concentration de ces charges largement supérieure à ce qui est physiquement possible (terme exponentiel) si l'encombrement réel des ions est pris en compte. Dû à la

limite de charge imposée par la densité des sites en surface, la concentration de ces contre-ions atteint des valeurs trop élevées par rapport à la taille réelle des ions. Le modèle de Stren est alors plus couramment utilisé.

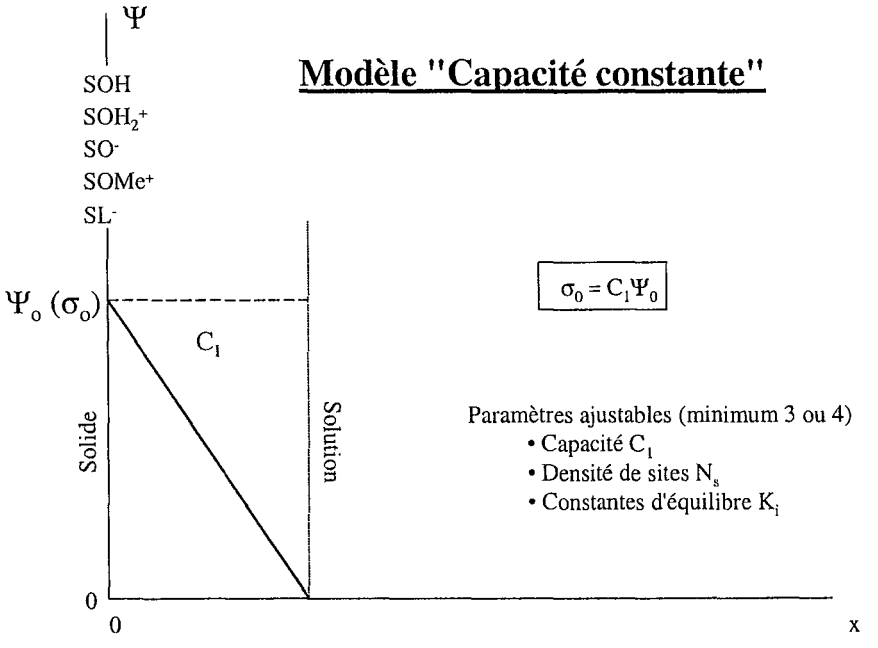


Figure II.2 : Schéma du CCM. Variation du potentiel Ψ en fonction de la distance à la surface.

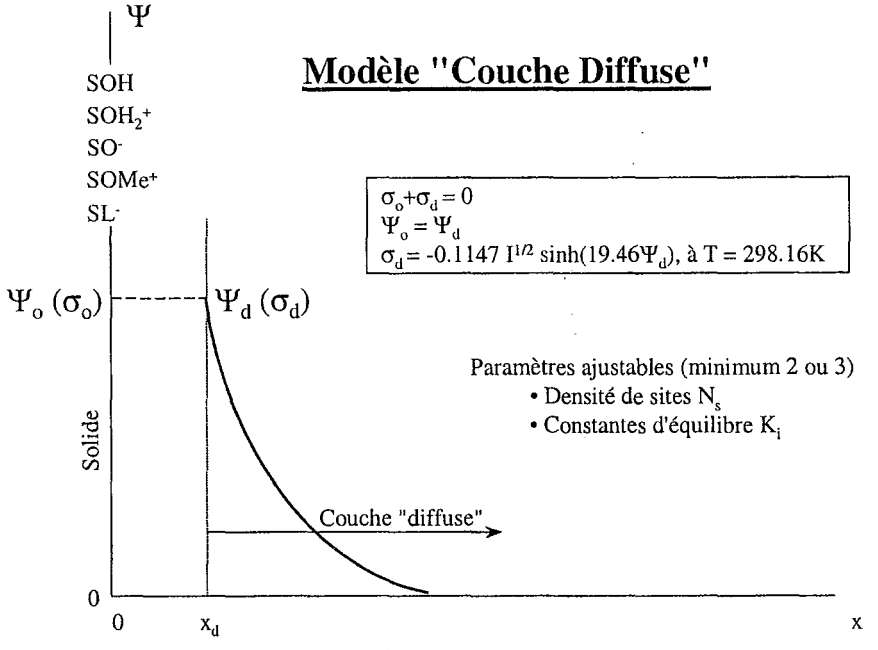


Figure II.3 : Schéma du DLM : Variation du potentiel Ψ en fonction de la distance à la surface. La valeur x_d correspond à la distance minimale d'approche des ions de la couche diffuse.

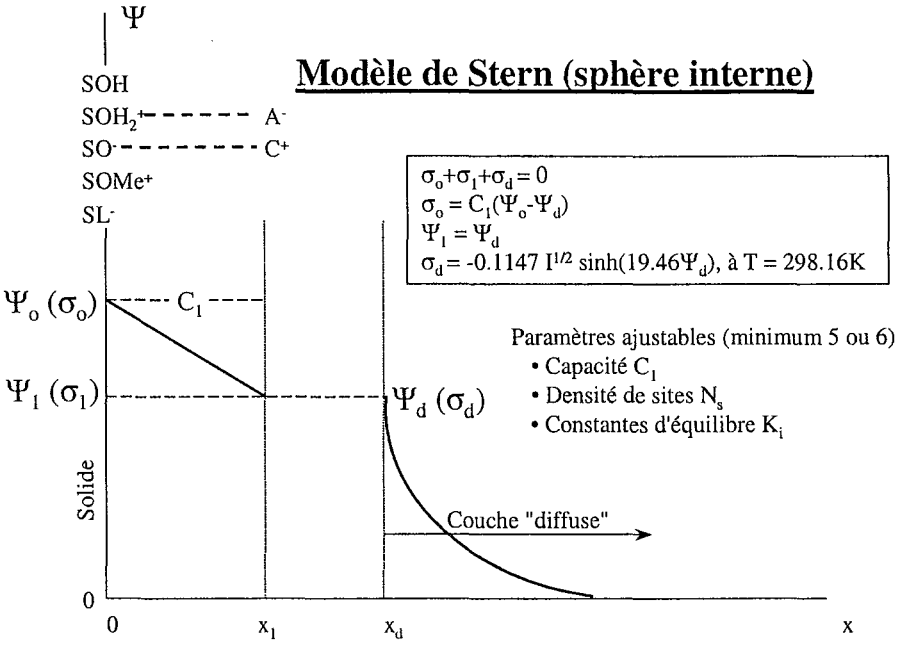


Figure II.4 : Schéma du Modèle de STERN : Variation du potentiel Ψ en fonction de la distance à la surface.

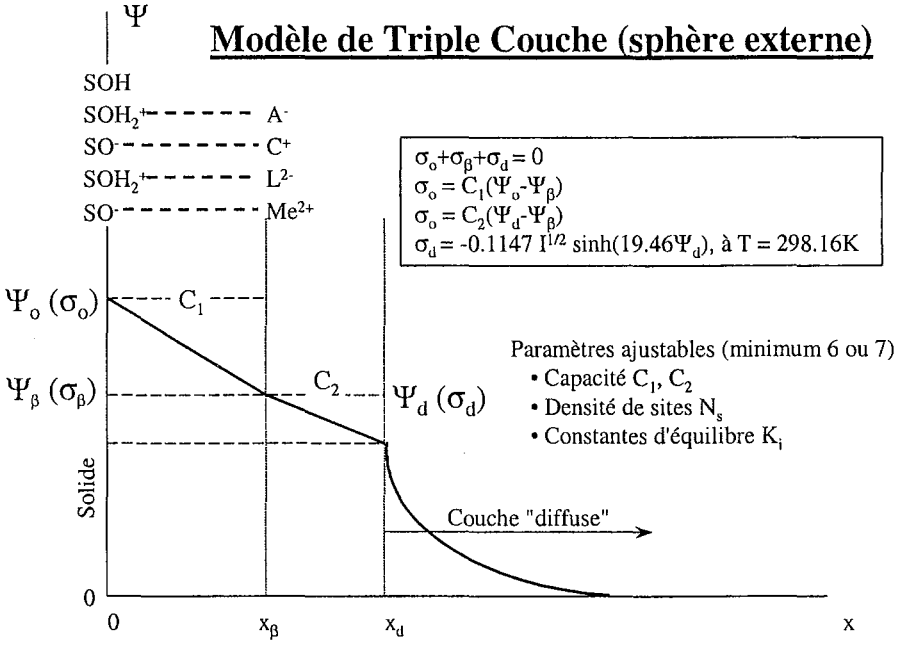


Figure II.5 : Schéma du TLM : Variation du potentiel Ψ en fonction de la distance à la surface. La valeur x_d correspond à la distance minimale d'approche des ions de la couche diffuse.

II.C.3. Modèle de STERN

Ce modèle peut être considéré comme une combinaison des deux modèles précédents (STERN 1924, GRAHAME 1947). Il permet de prendre en compte la sorption des ions de l'électrolyte. De plus il est possible de distinguer entre les complexes de sphère interne et de sphère externe pour la fixation de métaux divalents par exemple. La Figure II.4 résume les propriétés de ce modèle ainsi que les relations entre charges et potentiels, et ceci dans le cas d'un complexe de sphère interne. Le nombre de paramètres ajustables pour décrire les propriétés acido-basiques de la surface est alors de 6 ou 7. Pour des forces ioniques élevées, le modèle de STERN correspond au CCM. Pour des forces ioniques faibles, ainsi que des potentiels de surface faibles, le modèle de STERN correspond au DLM. Le modèle de STERN a été proposé pour éliminer les problèmes d'accumulation de contre-ions dans la théorie classique de GOUY-CHAPMANN. La couche compacte ($x<x_1$) permet une diminution du potentiel, de sorte que le traitement de la couche diffuse par des charges sans dimension est possible.

II.C.4. Modèle à trois couches (TLM)

Basé sur le travail de YATES *et al* (1974) et appliqué par DAVIS *et al* (1978), ce modèle diffère du modèle de STERN par la prise en compte d'une diminution supplémentaire du potentiel dans la couche intermédiaire entre les plans β et d (cf. Figure II.5 où est représenté le cas d'un complexe de sphère externe). Ceci apparaît comme nécessaire pour pouvoir identifier le potentiel ψ_d au potentiel zêta, obtenu par les mesures électrocinétiques. Les différentes relations entre charge et potentiel sont résumées sur le schéma ci-dessus. Par rapport au modèle de STERN, une seconde capacité a été utilisée afin de décrire cette nouvelle couche. Le nombre de paramètres ajustables est alors de 7 ou 8. Comme pour le modèle de STERN, il est possible de distinguer entre les complexes de sphère interne et ceux de sphère externe.

L'utilisation de ce modèle a permis d'obtenir de très bons résultats quant aux comparaisons entre expériences et calculs. Cependant, le grand nombre de paramètres ajustables permet justement d'obtenir plusieurs jeux de paramètres pour une même série de données expérimentales. Cette multiplicité des paramètres électrochimiques est préjudiciable quant aux interprétations consécutives aux phases de calculs. LÜTZENKIRCHEN (1998) compare les résultats des modélisations obtenues à l'aide de ces 4 types de modèle, en considérant un ou deux pKa. Ces comparaisons se font surtout d'un point de vue qualitatif concernant la précision de la simulation des résultats expérimentaux. Les 6 combinaisons de modèles électrochimiques utilisés donnent globalement une bonne description de l'interface. Cependant, il ressort de cette étude qu'à chaque couple solide/électrolyte correspond un modèle électrochimique spécifique.

II.C.5. Limites des modèles

II.C.5.1. Propriétés de l'eau à l'interface

Même dans le cas d'un électrolyte dilué, de nombreuses propriétés de l'eau sont fortement modifiées à proximité immédiate d'une surface chargée, et particulièrement sa densité. Cet effet a été principalement étudié par les électrochimistes intéressés par les surfaces métalliques chargées. L'eau proche d'une électrode d'argent portant une charge de 0.25 Coulomb/m^2 atteint une densité de 2 (DANIELEWICZ-FERCHMIN 1996 et TONEY 1995), c'est à dire proche de celle de la glace de type VII qui se forme à des pressions de 2.2 GPa (22000 atmosphères). Ce phénomène est appelé électrostriction. Dans la première couche d'eau, les interactions des dipôles d'eau avec le champ électrique de surface peut être plus grand d'un ordre de grandeur que les liaisons H et ainsi, les dipôles électriques des molécules d'eau sont fortement orientés, dans la direction de la surface ou de façon opposée suivant le signe de la charge de surface. En conséquence, la permittivité électrique ou constante diélectrique est réduite de $\varepsilon_{solution}$ = 78-80 à une valeur de 2.5 (DANIELEWICZ-FERCHMIN et FERCHMIN 1995). De nouvelles approches expérimentales (RMN du proton)(GUN'KO et TUROV 1999) et le développement de calculs ab-initio et de la modélisation moléculaire (RUSTAD *et al.* 1999) permettent d'étudier la structure de l'eau au voisinage de l'interface. Les études in situ (Paragraphe V.A.4) permettent désormais les observations des structures microscopiques, par exemple le pouvoir structurant des ions à l'interface (DUMONT *et al.* 1990).

II.C.5.2. Systèmes complexes

Le cas particulier des argiles où les sites de surface sont plus difficilement identifiables pose parfois des problèmes et constitue un important sujet de polémique. La réactivité des bordures ("edges") est généralement représentée par les constantes de complexation des phases élémentaires analogues : pour les silanols (SiOH) et les aluminols (AlOH), on utilise par exemple les constantes d'équilibres relatives aux sites de surface de silice et de gibbsite (TURNER *et al.* 1996). Les effets de bords, de recouvrement (spillover)(SECOR et RADKE 1985), de différence de réactivité suivant les faces considérées (BRADY *et al.* 1996) ou de faces à potentiel ou à charge constante (MILLER et LAW 1990) sont des notions essentielles pour l'étude des systèmes argileux.

II.D. PRISE EN COMPTE DE L'HÉTÉROGÉNÉITÉ

Les phénomènes évoqués ci-dessus sont particulièrement nets dans le cas particulier des argiles 1:1 qui présentent à la fois des faces basales et des faces latérales. Les faces basales sont constituées de liaisons siloxane et d'aluminols dicoordinés, alors que les faces latérales sont porteuses de groupements silanols et aluminols monocoordinés. Pour des systèmes plus simples en composition

comme les oxydes de fer, les contributions des différentes faces ont pu être mises en évidence dès la fin des années 70 à partir de l'identification de différents points de charge nulle suivant les faces considérées de la goethite (EVANS *et al.* 1979). Or, les calculs cristallographiques montrent clairement que la densité de sites et la valeur des charges locales sont des caractéristiques propres à chaque face d'un minéral. Ces considérations sont généralisées dans le modèle MUSIC.

II.D.1. Apport de la démarche MUSIC

Le modèle MUSIC (*Multisite Complexation Model*) a été introduit par HIEMSTRA *et al.* (1989 a et b) afin de tenir compte de la présence de différents sites de coordination de surface déterminés à partir des données cristallographiques et de l'application du principe de valence formelle de PAULING. L'apport de MUSIC réside dans le fait que les valeurs des charges attribuées aux sites de surface sont calculées à partir d'une prise en compte plus réaliste que dans les modèles présentés auparavant, qui ne considèrent que des charges entières. Il est alors indispensable de substituer à l'écriture des équilibres de dissociation à trois états entiers de charge (positive – neutre – négative) reliés par deux constantes d'équilibre, une écriture à deux états de charge partielle reliés par une seule constante.

Ce modèle parait particulièrement intéressant lorsqu'il s'agit de coupler des informations provenant des spectroscopies de surface et permet de mieux identifier l'environnement de coordination dans des complexes de surface avec des observations macroscopiques. HIEMSTRA *et al.* (1989 b) ont appliqué le principe de valence au cas de la goethite, et ont proposé les réactions spécifiques aux ligands OH simplement, doublement ou triplement coordinés:

$$Fe-OH^{-1/2}+H_s^+ \leftrightarrow Fe-OH_2^{+1/2} \qquad \log K_{1,2}=10.7 \qquad \textit{Eq. II-28}$$

$$Fe_2-O^- + H_s^+ \leftrightarrow Fe_2-OH \qquad \log K_{2,1}=13.7 \qquad \textit{Eq. II-29}$$

$$Fe_2-OH + H_s^+ \leftrightarrow Fe_2-OH_2^+ \qquad \log K_{2,2}=0.1 \qquad \textit{Eq. II-30}$$

$$Fe_3-O^{-1/2}+H_s^+ \leftrightarrow Fe_3-OH^{+1/2} \qquad \log K_{3,1}=4.3 \qquad \textit{Eq. II-31}$$

Suivant la même démarche, pour certaines faces du dioxyde de titane, on obtient (HIEMSTRA et VAN RIEMSDIJK 1991) :

$$Ti-OH^{-1/3}+H_s^+ \leftrightarrow Ti-OH_2^{+2/3} \qquad \log K_{1,2}=6.3 \qquad \textit{Eq. II-32}$$

$$Ti_2-O^{-2/3}+H_s^+ \leftrightarrow Ti_2-OH^{+1/3} \qquad \log K_{2,1}=5.3 \qquad \textit{Eq. II-33}$$

NAGASHIMA et BLUM (1999) ont proposé une extension de la théorie MUSIC, en considérant que l'adsorption sur surface hétérogène peut être interprétée comme une somme d'équations de LANGMUIR ou de FREUNDLICH. Pour chaque type de site, on considère K_i la constante d'ionisation, et une équation d'adsorption. La constante apparente globale pour l'ensemble des sites est définie par

l'ensemble des contributions de chaque famille de site. Une telle description ne prend cependant pas en considération les réactions des cations et des anions de l'électrolyte avec la surface chargée.

II.D.2. Modèles théoriques

L'équilibre à un pK peut se résumer en fait à une équation de LANGMUIR.

$$SO^- + H^+ \Leftrightarrow SOH \qquad K = \frac{\{SOH\}}{\{SO^-\}\{H^+\}}$$

En définissant le degré de recouvrement θ de la manière suivante : [SOH] /Ns = θ et [SO⁻] / Ns = θ-1, on obtient :

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)[H^+]} \quad \text{soit} \quad \theta = \frac{[H^+].K}{1+[H^+]K}$$

Cette notation peut être utilisée sur chaque domaine énergétique contenant des sites ayant par exemple les mêmes propriétés de coordinence locale. Ces équations servent de base à l'expression théorique de l'hétérogénéité superficielle, décrite par KOOPAL, VAN RIEMSDIJK et leurs collaborateurs (KOOPAL *et al.* 1989, 1993, 1996) à l'aide d'une combinaison linéaire d'équations de LANGMUIR. Ces mêmes auteurs proposent également une constante à deux composantes (KOOPAL *et al.* 1994) l'une étant sensible uniquement au site, l'autre uniquement à l'hétérogénéité.

Les modèles exposés ci-dessus s'apparentent à une distribution de type mosaïque, qui considèrent des domaines géométriques qui ont la même coordinence et la même énergie. La même base thermodynamique de type LANGMUIR est utilisée dans des modèles qui considèrent une distribution aléatoire des sites de surface, comme l'approche de RUDZINSKI, qui combine une double dissociation des sites, l'équation de type LANGMUIR et une corrélation des énergies de surface (RUDZINSKI *et al.* 1998, 1999).

De leur côté, WESTALL et ses collaborateurs (BORKOVEC *et al.* 1996, CERNIK *et al.* 1996, MEEUSSEN *et al.* 1996) proposent d'adopter des considérations issues du titrage des macromolécules polyélectrolytes naturelles (protéines, acides humiques) ou synthétiques (polyacrylates), utilisant une succession de dissociations monoprotiques. Ils aboutissent à des formulations analogues à une succession d'équations de LANGMUIR, mais signalent l'existence de fortes interactions latérales décrites par l'approximation de BRAGG-WILLIAMS.

II.D.3. Le modèle à distribution de charges

L'extension du modèle MUSIC à l'adsorption des ions aux (hydr)oxydes par HIEMSTRA et VAN RIEMSDIJK (1996) consiste à considérer la charge de l'ion s'adsorbant sous forme d'un complexe de sphère interne comme une charge non-ponctuelle. Cependant, la charge de tels complexes de surface est en fait distribuée, ce qui nécessite un plan d'adsorption supplémentaire par rapport au modèle de STERN qui avait été utilisé pour MUSIC. En rajoutant ce plan supplémentaire, ce modèle ressemble au TLM et les équations électrochimiques sont équivalentes à celles du TLM. Néanmoins, des différences fondamentales existent : les protons réagissant avec les sites de surface sont toujours fixés dans le plan "o" (charges ponctuelles); les charges supplémentaires des complexes de sphère externe (considérées aussi comme des charges ponctuelles) sont attribuées au plan "d". Les charges supplémentaires lors de la formation des complexes de sphère interne seraient donc distribuées entre les plans "o" et "β". Ceci permet de tenir compte de la taille des ions s'adsorbant par rapport aux protons, ce qui est également possible dans le modèle à 4 couches (BARROW 1987), qui diffère du modèle à charges distribuées par une distinction entre le début de la couche diffuse et le plan dans lequel les charges des complexes de surface de type sphère externe sont situées. Le modèle à 4 couches selon CHARMAS (1995, 1996,1998 et 1999) considère quant à lui, en plus des notions de sphère externe et interne, que les cations et les anions de l'électrolyte peuvent être situés sur des plans différents.

II.D.4. Approche expérimentale de la distribution d'affinité

Par la construction de courbes de titrage potentiométrique à forte densité de points, CONTESCU *et al.* (1993, 1994, 1996, 1997) ont été en mesure de proposer une démarche fondée sur la description de domaines d'affinité à partir des mêmes courbes exprimées en isotherme d'adsorption du proton (ou de l'hydroxyle). Ces distributions d'affinité sont initialement calculées (CONTESCU *et al.* 1993 a) avec la méthode proposée par RUDZINSKI et JAGIELLO et utilisée pour le calcul des distributions d'énergie d'adsorption à partir d'adsorption de gaz (RUDZINSKI *et al.* 1982). Après différents traitements mathématiques (lissage des points expérimentaux), les distributions d'affinité sont décomposées en gaussiennes dont la moyenne est utilisée comme représentant d'un pK local. De telles courbes constituent en fait des spectres d'affinité et peuvent être utilisées dans une démarche qualitative et semi-quantitative : ainsi les polytypes du dioxyde de titane, anatase, rutile et leurs mélanges, montrent des profils d'affinité nettement différenciés (CONTESCU *et al.* 1996).

La démarche adoptée dans le présent travail est très proche de celle de Contescu, et ses objectifs sont d'une part d'obtenir des densités de points expérimentaux ne nécessitant pas l'utilisation de traitements de données (spline) et d'autre part de décrire les isothermes locales par des équations propres à l'adsorption localisée, de type LANGMUIR et TEMKIN.

II.E. DÉVELOPPEMENT THERMODYNAMIQUE DU MODÈLE DE COMPLEXATION PROPOSÉ PAR RUDZINSKI ET CHARMAS (1992)

• L'approche développée ici est celle utilisée par RUDZINSKI *et al.* (1992). Le modèle de triple couche à 2 pK, est écrit pour la totalité du développement mathématique, en termes de complexation de surface et de description électrique. Quatre réactions de protonation-déprotonation et d'adsorption des cations et anions sont considérées.

$$SOH_2^+ \xleftrightarrow{K_{a1}^{int}} SOH^o + H^+ \qquad \textit{Eq. II-34}$$

$$SOH^o \xleftrightarrow{K_{a2}^{int}} SO^- + H^+ \qquad \textit{Eq. II-35}$$

$$SOH_2^+A^- \xleftrightarrow{{}^*K_A^{int}} SOH^o + H^+ + A^- \qquad \textit{Eq. II-36}$$

$$SOH^o + C^+ \xleftrightarrow{{}^*K_C^{int}} SO^-C^+ + H^+ \qquad \textit{Eq. II-37}$$

• Compte tenu de la loi d'action de masse énoncée au paragraphe II.B.2, les constantes intrinsèques de réaction relatives à chacun de ces équilibres sont les suivantes :

$$K_{a1}^{int} = \frac{\{SOH^o\}\{H_s^+\}}{\{SOH_2^+\}} \qquad \textit{Eq. II-38}$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{\{SO^-\}\{H_s^+\}}{\{SOH^o\}} \qquad \textit{Eq. II-39}$$

$${}^*K_A^{int} = \frac{\{SOH^o\}\{H_s^+\}\{A_s^-\}}{\{SOH_2^+A^-\}} \qquad \textit{Eq. II-40}$$

$${}^*K_C^{int} = \frac{\{SO^-C^+\}\{H_s^+\}}{\{SOH^o\}\{C_s^+\}} \qquad \textit{Eq. II-41}$$

• L'équation de BOLTZMANN, considérée comme l'introduction d'un terme coulombique (Paragraphe II.B.3) permet d'écrire les activités des protons, anions et cations à proximité de la surface chargée en fonction d'une part de leur activité dans la solution, et d'autre part du potentiel du plan où ils se situent (plan de la surface pour les protons, et plan interne de HELMHOLTZ pour les anions et cations avec le modèle de sphère interne).

$$\{H_s^+\} = (a_H)\exp\left\{-\frac{e\psi_o}{kT}\right\} \qquad \textit{Eq. II-42}$$

$$\{C_s^+\} = (a_C)\exp\left\{-\frac{e\psi_\beta}{kT}\right\} \qquad \textit{Eq. II-43}$$

$$\{A_s^-\} = (a_A)\exp\left\{\frac{e\psi_\beta}{kT}\right\} \qquad \textit{Eq. II-44}$$

• De plus, compte tenu des postulats concernant les coefficients d'activités (Paragraphe II.B.2), les équations de réaction deviennent finalement :

$$K_{a1}^{int} = \frac{[SOH^o](a_H)}{[SOH_2^+]} \cdot \exp\left\{-\frac{e\psi_o}{kT}\right\} \qquad \text{Eq. II-45}$$

$$K_{a2}^{int} = \frac{[SO^-](a_H)}{[SOH^o]} \cdot \exp\left\{-\frac{e\psi_o}{kT}\right\} \qquad \text{Eq. II-46}$$

$${}^*K_A^{int} = \frac{[SOH^o](a_H)(a_A)}{[SOH_2^+A^-]} \cdot \exp\left\{-\frac{e(\psi_o - \psi_\beta)}{kT}\right\} \qquad \text{Eq. II-47}$$

$${}^*K_C^{int} = \frac{[SO^-C^+](a_H)}{[SOH^o](a_C)} \cdot \exp\left\{-\frac{e(\psi_o - \psi_\beta)}{kT}\right\} \qquad \text{Eq. II-48}$$

• Le schéma de la triple couche est retenu (Figure II.5). Compte tenu des 3 plans de l'interface (plan de la surface et plans interne et externe de HELMHOLTZ) et de leur charge respective, l'électroneutralité s'écrit de la façon suivante :

$$\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0 \qquad \text{Eq. II-49}$$

Suivant les sites qui contribuent à la charge de surface σ_o et à la charge du plan interne de HELMHOLTZ σ_β, ces densités de charge peuvent s'écrire :

$$\sigma_o = B \cdot \left([SOH_2^+] + [SOH_2^+A^-] - [SO^-] - [SO^-C^+]\right) \qquad \text{Eq. II-50}$$

$$\sigma_\beta = B \cdot \left([SO^-C^+] - [SOH_2^+A^-]\right) \qquad \text{Eq. II-51}$$

La constante B est le facteur de conversion qui permet de passer de la concentration [mol/dm^3] à la densité de charge [μC/cm^2]. B est donné par $B = \frac{10^6 \cdot F}{A}$ avec F la constante de Faraday [C.mol^{-1}] et A la surface en suspension dans le réacteur [cm^2/dm^3] (JAMES *et al.* 1978). Compte tenu de l'électroneutralité, la charge du plan externe de HELMHOLTZ s'écrit alors :

$$\sigma_d = B \cdot \left([SO^-] - [SOH_2^+]\right) \qquad \text{Eq. II-52}$$

• Ensuite, du fait de la considération de condensateurs chimiques entre d'une part la surface et le plan interne de HELMHOLTZ et d'autre part entre les plans externe et interne de HELMHOLTZ, le lien entre les charges et les potentiels est :

$$\psi_o - \psi_\beta = \frac{\sigma_o}{c_1} \qquad \text{Eq. II-53} \qquad\qquad \psi_\beta - \psi_d = \frac{-\sigma_d}{c_2} \qquad \text{Eq. II-54}$$

C_1 et C_2 étant les capacités des condensateurs correspondants. Par exemple dans les constantes de réaction II-45 à II-48, le terme du potentiel sur le plan interne de HELMHOLTZ, ψ_β, peut être remplacé par une expression fonction des caractéristiques σ_o et ψ_o de la surface.

• On définit ensuite la dépendance du potentiel ψ_o de la surface avec le pH et la température. Elle est obtenue par la relation établie par BOUSSE *et al.* (1983) et VAN DER VLEKKERT *et al.* (1988).

$$2{,}303(\mathrm{PZC}-\mathrm{pH}) = \frac{e\psi_o}{kT} + \sin^{-1}\left(\frac{e\psi_o}{\beta kT}\right) \qquad \textit{Eq. II-55}$$

avec
$$\beta = \frac{2e^2 N_s}{c_t kT}\left(\frac{K_{a2}^{\mathrm{int}}}{K_{a1}^{\mathrm{int}}}\right)^{1/2} \qquad \textit{Eq. II-56}$$

• La particularité de l'approche consiste alors à écrire les réactions du point de vue des sites négatifs SO^- uniquement. Ces sites sont alors les sites "vides" de la surface. Les réactions s'écrivent alors de la manière suivante :

$$SO^- + H^+ \xleftrightarrow{K_o} SOH^o \qquad \textit{Eq. II-57}$$

$$SO^- + 2H^+ \xleftrightarrow{K_+} SOH_2^+ \qquad \textit{Eq. II-58}$$

$$SO^- + 2H^+ + A^- \xleftrightarrow{K_A^i} SOH_2^+A^- \qquad \textit{Eq. II-59}$$

$$SO^- + C^+ \xleftrightarrow{K_C} SO^-C^+ \qquad \textit{Eq. II-60}$$

Les constantes de réaction correspondantes sont fonctions des constantes des équilibres initiaux (II-38 à II-41) :

$$K_o = \frac{1}{K_{a2}^{\mathrm{int}}} \qquad \textit{Eq. II-61}$$

$$K_+ = \frac{1}{K_{a1}^{\mathrm{int}} \cdot K_{a2}^{\mathrm{int}}} \qquad \textit{Eq. II-62}$$

$$K_C = \frac{{}^*K_C^{\mathrm{int}}}{K_{a2}^{\mathrm{int}}} \qquad \textit{Eq. II-63}$$

$$K_A = \frac{1}{K_{a2}^{\mathrm{int}} \cdot {}^*K_A^{\mathrm{int}}} \qquad \textit{Eq. II-64}$$

• La densité de sites N_s est donnée par

$$N_s = [SO^-] + [SOH^o] + [SOH_2^+] + [SO^-C^+] + [SOH_2^+A^-] \qquad \textit{Eq. II-65}$$

N_s est le nombre total de sites de surface. Il peut être déterminé par des méthodes indépendantes comme la spectroscopie infrarouge, les données cristallographiques ou l'échange au tritium. On émet souvent l'hypothèse que Ns est indépendant du pH et de la force ionique.

• On introduit ensuite des notations de recouvrement de surface, relatifs aux sites de surface SOH^o, SOH_2^+, $SOH_2^+A^-$, SO^-C^+ et SO^-, respectivement θ_o, θ_+, θ_A, θ_C et θ_-, soit :

$$\theta_o = [SOH^o]/N_s \qquad \textit{Eq. II-66}$$

$$\theta_+ = [SOH_2^+]/N_s \qquad \textit{Eq. II-67}$$

$$\theta_A = [SOH_2^+A^-]/N_s \qquad \textit{Eq. II-68}$$

$$\theta_C = [SO^-C^+]/N_s \qquad \textit{Eq. II-69}$$

et
$$\theta_- = [SO^-]/N_s = 1 - \sum\nolimits_i \theta_i \qquad (i = 0,+,A,C) \qquad \textit{Eq. II-70}$$

• L'objectif est d'écrire chacune de ces composantes θ_i relatives aux sites réactifs en fonction des paramètres électrochimiques (charge σ_o et potentiel ψ_o de surface, capacité C_i, ...). On utilise les constantes de réaction définies par les équations II-61 à II-64, et les notations f_i données ci-dessous.

$$f_0 = \exp\left\{-\frac{e\psi_0}{kT} - 2.3pH\right\} \qquad \textit{Eq. II-71}$$

$$f_C = a_C \exp\left\{-\frac{e\psi_0}{kT} + \frac{e\sigma_0}{kTc_1}\right\} \qquad \textit{Eq. II-72}$$

$$f_+ = f_0^2 \qquad \textit{Eq. II-73}$$

$$f_A = a_A \exp\left\{-\frac{e\psi_0}{kT} - \frac{e\sigma_0}{kTc_1} - 4.6pH\right\} \qquad \textit{Eq. II-74}$$

On aboutit alors à une expression valable pour tous les θ_i. Étant donnée sa forme, cette expression peut être qualifiée de semi-LANGMUIR.

$$\theta_i = \frac{K_i f_i}{1 + \sum_i K_i f_i}, \quad i = 0,+,A,C \qquad \textit{Eq. II-75}$$

$$\text{et } \theta_- = \frac{1}{1 + \sum_i K_i f_i} \qquad \textit{Eq. II-76}$$

Compte tenu de l'expression de σ_o en fonction des différents types de sites de surface (II-50), la charge de surface est alors donnée par la relation non linéaire suivante :

$$\sigma_o = B \cdot N_s \cdot \frac{\{K_+ f_+ + K_A f_A - K_C f_C - 1\}}{1 + \sum_i K_i f_i} \qquad \textit{Eq. II-77}$$

• L'observation des résultats expérimentaux suggère qu'il existe des corrélations entre les 4 constantes intrinsèques des équations II-34 à II-37. Le fait que les courbes de titrage correspondants à différentes forces ioniques possèdent généralement des points de concours, permet d'écrire que $\sigma_o(pH = PCN) = 0$. En considérant qu'en ce point particulier du PCN, le potentiel ψ_o et la charge σ_o s'annulent, un calcul établi à partir des équations II-77, II-61 à II-64 et II-71 à II-74 (expression des K_i et f_i) permet d'aboutir aux relations entre les constantes de réaction, ou les pK des équilibres II-34 à II-37.

$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{H^2}{K_{a1}^{\text{int}}} \qquad \textit{Eq. II-78}$$

$$PZC = \frac{1}{2}(pK_{a1}^{\text{int}} + pK_{a2}^{\text{int}}) \qquad \textit{Eq. II-79}$$

$${}^*K_A^{\text{int}} = \frac{H^2}{{}^*K_C^{\text{int}}} \qquad \textit{Eq. II-80}$$

$$PZC = \frac{1}{2}(p^*K_C^{\text{int}} + p^*K_A^{\text{int}}) \qquad \textit{Eq. II-81}$$

Il existe donc un lien entre les constantes de protonation-déprotonation et celles de complexation des co-ions et contre-ions de l'électrolyte. La détermination de deux de ces constantes conduit par calcul à la détermination des deux autres à l'aide des relations suivantes.

$$pK_{ai}^{\text{int}} = -\log K_{ai}^{\text{int}}, \quad i = 1,2 \qquad \textit{Eq. II-82}$$

$$p^*K_i^{\text{int}} = -\log {}^*K_i^{\text{int}}, \quad i = C,A \qquad \textit{Eq. II-83}$$

$$pK_{a2}^{int} - p^*K_C^{int} = p^*K_A^{int} - pK_{a1}^{int} \qquad \textit{Eq. II-84}$$

• Les activités a_i des ions sont calculées à partir de leur coefficient d'activité γ_i et de leur concentration. γ_i est dépendant de la valence des ions concernés et de la force ionique de la solution.

$$\log \gamma_i = -\hat{A} z^2 \left[\frac{I^{1/2}}{1+I^{1/2}} - 0{,}2I \right], \quad i = A, C \qquad \textit{Eq. II-85}$$

$$\hat{A} = \frac{1{,}825 \cdot 10^6}{(\varepsilon_r T)^{3/2}} \qquad \textit{Eq. II-86}$$

• La démarche standard consiste ensuite à recalculer la charge de surface σ_0 pour chaque valeur de pH, à l'aide d'une méthode d'itérations appliquée à cette expression non linéaire de σ_0 (Eq. II-77). La valeur de σ_0 recalculée est alors comparée aux résultats expérimentaux et l'ajustement de la valeur calculée de σ_0 aux données expérimentales permet d'accéder aux paramètres électrochimiques du modèle. Les équations II-79 et II-81 permettant de réduire le nombre de paramètre de 4 à 2, la procédure qui consiste à recomposer la charge de surface est allégée. Connaissant la valeur de σ_0, il est alors possible de recalculer les isothermes ou taux de recouvrement θ_i. Compte tenu de ces valeurs de θ_i recalculées, il est alors possible d'établir la spéciation des sites de surface.

II.F. Conclusion

L'ensemble de ces modèles théoriques fait l'objet de nombreuses utilisations et applications. On distingue alors deux grandes familles qui sont les méthodes utilisant des codes de calculs d'une part, et les méthodes d'interpolation ou d'extrapolation d'autre part.

Les méthodes d'extrapolation ou de double extrapolation (extrapolations successives) permettent de déterminer graphiquement les constantes d'équilibres. De telles méthodes ont été utilisées par JAMES et DAVIS et DAVIS *et al.* (1978) sur les données de titrages potentiométriques. Elles permettent d'accéder aux constantes d'ionisation et de complexation sur des surfaces de latex aussi bien que pour des oxydes.

SPRYCHA et SZCZYPA (1984) ont développé une méthode similaire utilisant les propriétés électrocinétiques. L'apport de cette méthode réside dans le fait qu'elle permet de s'affranchir des effets de l'électrolyte (SPRYCHA 1986), alors que les résultats obtenus par DAVIS *et al.* (1978) étaient dépendants de la force ionique et de la densité de sites. Des raffinements successifs et l'application à différents objets ont été largement développés (JANUSZ 1991, JANUSZ et SZCZYPA 1999)

À l'inverse, les codes de calcul consistent en général à reproduire ou à simuler les données expérimentales de type titrage potentiométrique, adsorption de cations ou d'anions, ou mesure électrocinétique. Les programmes permettant la modélisation des données de titrages

potentiométriques par exemple sont très répandus : FITEQL, GEOCHEM, SURFEQL (SPANOS *et al.* 1995), ... Le plus connu et probablement le plus utilisé est le code de calcul FITEQL développé par WESTALL et ses collaborateurs (1982 a et b).

L'utilisation de tel ou tel programme de simulation et la validation des modèles qui y sont rattachés reposent essentiellement sur la précision des données expérimentales. Or, on constate que de nombreuses approches sont validées à partir de courbes très "pauvres en points". Il est indispensable de disposer de données expérimentales nombreuses et de "qualité".

La démarche adoptée dans ce travail repose essentiellement sur les résultats expérimentaux ainsi que sur les analyses de toutes les informations obtenues par chacune des techniques utilisées.

Les théories de la double couche électrochimique ont montré que l'interface solide/électrolyte peut être modélisée par différents plans successifs. D'un point de vue électrique, le modèle dit de la triple couche (Figure II.5) est celui retenu dans ce travail. Il présente 3 plans caractérisés chacun par une densité de charge σ et un potentiel ψ, liés entre eux par un jeu d'équations dépendant du modèle choisi et détaillé au paragraphe II.E. et en Annexe C.

Le plan de la surface est le reflet direct des propriétés et caractéristiques intrinsèques du solide ainsi que de son histoire (faces cristallines, défauts et substitutions chimiques, défauts cristallographiques, altération et présence de défauts superficiels). Les ions déterminant le potentiel de surface (IDP) sont généralement les protons et les hydroxyles (H^+ et OH^-). La complexation des ions autres que les IDP affecte la surface ou le plan interne de HELMHOLTZ suivant la nature du complexe formé, respectivement complexe de sphère interne ou de sphère externe. Enfin, le plan externe de HELMHOLTZ, le plus éloigné de la surface (environ 10 Å), est le lieu des attractions ou des répulsions interparticulaires.

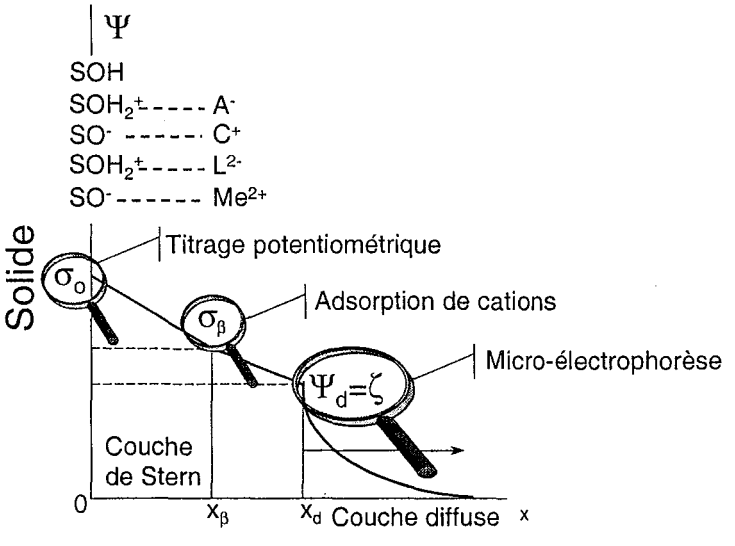


Figure II.6 : Méthodes de caractérisation de l'interface solide/électrolyte (cas de complexes de sphère externe).

Les caractéristiques (σ et ψ) de chacun de ces plans sont la résultante des interactions entre la surface du solide et le milieu environnant. Leurs propriétés sont alors liées à l'adsorption de protons et d'hydroxyles, à l'adsorption des co-ions et des contre-ions de l'électrolyte, ainsi qu'à l'adsorption d'autres espèces comme ici les cations métalliques. La démarche adoptée dans ce travail consiste à modifier les propriétés du solide à l'aide des adsorbats cités ci-dessus. Ceux-ci sont alors employés comme sondes de la surface du solide et des plans de HELMHOLTZ interne ou externe. Les trois chapitres qui suivent présentent la description expérimentale de l'interface solide/électrolyte au moyen de différentes sondes et de différentes techniques examinant la surface de proche en proche.

Pour chacun des plans, il existe une voire plusieurs méthodes expérimentales pour accéder soit à son potentiel soit à sa densité de charge (Figure II.6). La micro-électrophorèse (Chapitre III), l'adsorption de métaux dosés par mesures radio-isotopiques (Chapitre IV) et le titrage potentiométrique (Chapitre V) sont utilisés pour accéder au potentiel du plan de coupure hydrodynamique ($\psi_d = \zeta$), à la densité de charge sur le plan interne de HELMHOLTZ (σ_β) et à la densité de charge de surface (σ_o).

Chapitre III

Caractérisation des Propriétés Électrocinétiques

III. CARACTÉRISATION DES PROPRIÉTÉS ÉLECTROCINÉTIQUES

Le plan externe de Helmholtz (σ_d et ψ_d) définit le début de la couche diffuse. Il est classiquement admis que le plan de coupure hydrodynamique au niveau duquel s'établit le potentiel zêta est confondu avec le plan correspondant au début de la couche diffuse. On considère alors, par convention, que $\zeta = \psi_d$.

C'est à partir du modèle de la double couche diffuse que la théorie DLVO (DERJAGUIN et LANDAU 1941, VERWEY et OVERBEEK 1948) a été établie. Elle consiste à sommer d'une part l'énergie d'interaction répulsive due aux doubles couches électriques, et d'autre part l'interaction attractive due aux forces de Van der Waals. Contrairement au profil de l'énergie d'attraction de Van der Waals qui reste constant quelle que soit la charge ionique du milieu, l'énergie répulsive de la double couche varie suivant les conditions du milieu : pH, force ionique, nature de l'électrolyte. Lorsque la force ionique augmente, la répulsion des doubles couches diminue, pouvant entraîner l'agrégation ou la coagulation des particules. Plus que la mesure de la charge de surface, la mesure du potentiel zêta permet alors d'évaluer ces interactions interparticulaires.

III.A. LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES

Le potentiel zêta est le potentiel qui s'établit à l'interface solide/liquide au sein de la double couche électrochimique, lors du mouvement relatif de la phase continue et de la phase dispersée (Figure III.1).

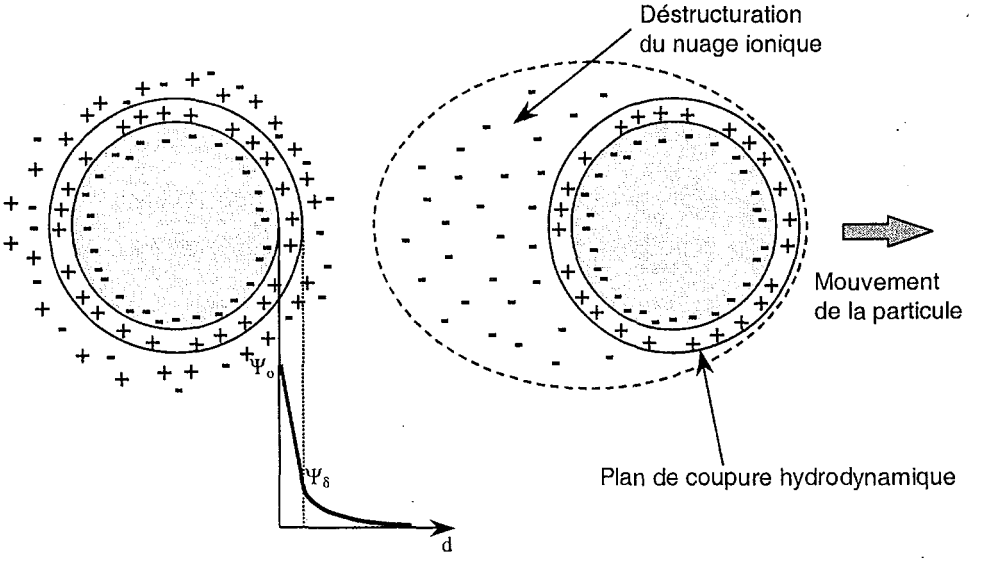


Figure III.1 : Principe de la mesure du potentiel au plan de coupure hydrodynamique.

En fonction de la taille des particules et de la façon dont ce mouvement relatif est provoqué, on distingue différents types de phénomènes électrocinétiques répertoriés dans le Tableau III.1 (HUNTER 1988). De nombreuses techniques permettent ainsi la mesure des propriétés électrocinétiques d'une surface : électrophorèse, électro-osmose, potentiel d'écoulement, potentiel de sédimentation, acoustophorèse (voir détails en Annexe D). Chacune de ces techniques donne lieu à l'étude de systèmes très divers (latex, argiles, bactéries, milieu non aqueux).

Nature du gradient / Élément mis en mouvement	**Électrique**	**Mécanique**	**Acoustique**
Déplacement des Particules (colloïdes de 0.1 à 10 µm)	Application d'un champ électrique et mesure du déplacement des particules : ***Électrophorèse***	Application d'un champ de gravité et mesure du déplacement des particules : ***Potentiel de sédimentation***	Application d'un voltage alternatif et mesure de l'onde sonore générée par le mouvement des particules : ***Acoustophorèse***
Déplacement de la Solution (bouchon poreux de grosses particules de taille >100 µm)	Application d'un champ électrique et mesure du déplacement du liquide : ***Électro-osmose***	Application d'un gradient de pression dans un bouchon, et mesure de la tension résultante : ***Potentiel d'écoulement***	

Tableau III.1 : Méthodes de mesure des phénomènes électrocinétiques.

Dans le cas des suspensions colloïdales, l'électrophorèse (ou micro-électrophorèse) et le potentiel de sédimentation sont généralement employés. Dans cette étude, les propriétés électrocinétiques ont été déterminées par micro-électrophorèse. Les principes et corollaires de cette technique sont détaillés ci-dessous, et l'appareil utilisé (Zêtaphorémètre III CAD) est décrit au paragraphe III.C.1.

III.B. LA MICRO-ÉLECTROPHORÈSE : PRINCIPES ET COROLLAIRES

III.B.1. Principe de la mesure

La charge résiduelle d'une particule (part de la charge de surface non compensée par la couche de Stern) détermine directement sa mobilité électrocinétique au sein d'un électrolyte. Soumise à un champ électrique, la particule se déplace à une vitesse caractéristique de sa charge électrique et proportionnelle à l'intensité du champ. Lors de son déplacement, la particule chargée entraîne avec elle les ions de la couche de Stern. Le nuage ionique se déstructure et se déplace dans le sens opposé (Figure III.1). L'interface {couche de Stern/couche diffuse} correspond au plan de coupure hydrodynamique. Le potentiel qui apparaît à cette interface est appelé potentiel zêta, noté ζ. Il correspond au potentiel de la partie mobile de la double couche.

La micro-électrophorèse consiste à mesurer la vitesse de migration électrophorétique des particules en suspension dans un capillaire lors de leur déplacement dans un champ électrique. Dans cette étude, la mesure de la mobilité électrophorétique est réalisée à partir de l'analyse des trajectoires des particules à l'aide d'un microscope et d'un logiciel d'analyse d'images.

III.B.2. Plans stationnaires et électro-osmose

La vitesse de migration est généralement mesurée dans un capillaire en quartz. L'un des problèmes inhérents à cette technique est le phénomène d'électro-osmose. Les parois de la cellule portent une charge propre (négative dans le cas présent) et l'application du champ électrique provoque le mouvement du fluide à proximité de ces parois. Dans une cellule fermée, il en résulte un retour du fluide dans l'autre sens et au milieu de la cellule. Pour le fluide, le profil des vitesses résultant prend alors la forme d'une parabole. Il existe 2 plans dans la cellule pour lesquels la vitesse du flux osmotique s'annule (KOMAGATA 1933). Ce sont les plans dits stationnaires au niveau desquels le profil des vitesses n'est plus influencé par les parois (Figure III.2). Leur position dépend de la géométrie du capillaire et des propriétés électriques et chimiques des matériaux (DOREN *et al.* 1989). La mesure de la mobilité électrophorétique est généralement faite au niveau de l'un ou l'autre de ces plans.

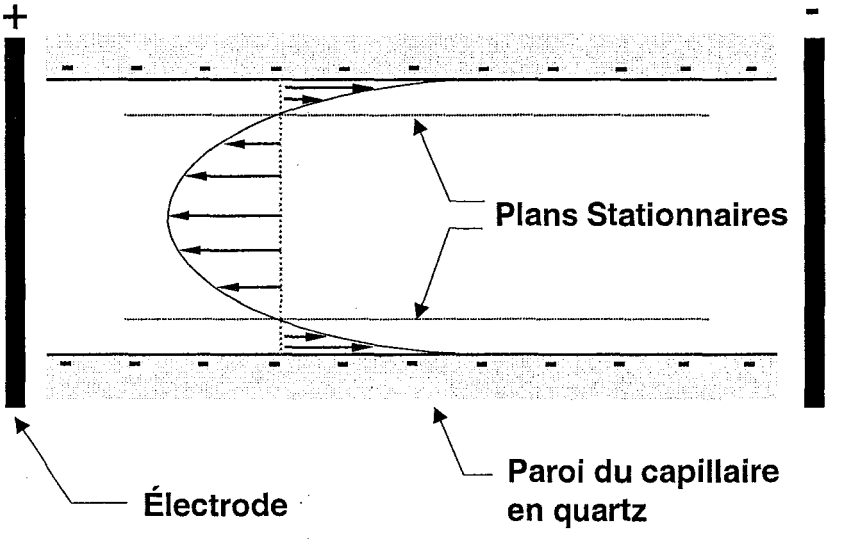


Figure III.2 : Illustration du phénomène d'électro-osmose : Profil de vitesse du liquide dans la cellule de mesure.

Étant donné le profil de vitesse à l'intérieur de la cellule (Figure III.2), ce réglage est d'une importance capitale pour les mesures, notamment lorsque des particules se collent sur les parois. Pour les suspensions qui donnent des profils symétriques à savoir quand il n'y pas de sédimentation des particules au fond de la cellule, la mobilité peut être déterminée par une seule mesure sur le plan stationnaire supérieur (ou le plan stationnaire inférieur). L'asymétrie d'un profil est liée à l'adhésion des particules sur les murs de la cellule en raison des attractions électrostatiques, aux effets de la gravité ou à la différence chimique ou structurale des parois (DOREN *et al.* 1989). Les plans

stationnaires existent aussi dans les cas asymétriques, mais leurs positions ne sont pas équivalentes. Il est alors préférable de dresser le profil de mobilité complet (KOSMULSKI et MATIJEVIC 1992 a). Dans ce travail, la mobilité électrophorétique des particules est évaluée au plan stationnaire supérieur.

III.B.3. Conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta

Dans le cas présent, le résultat brut de la mesure est la mobilité électrophorétique. Avec cet appareil et cette technique, elle est obtenue en faisant le rapport entre la moyenne des vitesses électrophorétiques des particules et le champ électrique appliqué au niveau des électrodes.

Pour le calcul du potentiel zêta, les approches les plus classiques sont les suivantes : VON SMOLUCHOWSKI *(1918)*, HÜCKEL *(1924)*, HENRY *(1931)*, O'BRIEN (1978) (Tableau III.2). Les différentes conditions d'application (ou domaines de validité) des formules sont exposées sur la Figure III.3. Le facteur de sélection des différentes approches est généralement le produit κ.a où a est le rayon des particules et κ^{-1} est la longueur de Debye (appelée aussi abusivement épaisseur de la double couche). κ est fonction de la force ionique du milieu et est calculée à partir de la formule :

$$\kappa = \frac{e^2 \sum C_i . z_i^2}{\varepsilon k T} \qquad \text{(voir calculs en Annexe C)}$$

Appellation	Formule	Condition d'application
VON SMOLUCHOWSKI	$\mu = (4\pi\varepsilon_o)\frac{D\zeta}{4\pi\eta} = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta}$	κ.a >> 1
HÜCKEL	$\mu = (4\pi\varepsilon_o)\frac{D\zeta}{6\pi\eta} = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta}$	κ.a << 1
HENRY	$\mu = (4\pi\varepsilon_o)\frac{D\zeta}{6\pi\eta} f_1(\kappa a) = \frac{2\varepsilon\zeta}{3\eta} f_1(\kappa a)$	Différentes formulations de f_1(κ.a). Voir ci-dessous.
O'BRIEN	Tracé de $E = \frac{6\pi\eta e}{\varepsilon k T}\mu$ en fonction de $y = \frac{e\zeta}{kT}$	Pas de restriction suivant $\tilde{\kappa}$a Les courbes (*y*, *E*) sont construites pour toutes les valeurs de $\tilde{\kappa}$a.

Tableau III.2 : Formules de conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta.

L'appareil Zêtaphorémètre III utilise la fonction de Henry f_1. Cette fonction prend des valeurs différentes selon les valeurs de κ.a :

Pour κa >> 1, on a : $f_1(\kappa a) = \frac{3}{2} - \frac{9}{2\kappa a} + \frac{75}{2\kappa^2 a^2} - \frac{330}{\kappa^3 a^3}$ et pour κa << 1, on a

$$f_1(\kappa a) = 1 + \frac{(\kappa a)^2}{16} - \frac{5(\kappa a)^3}{48} - \frac{(\kappa a)^4}{96} + \frac{(\kappa a)^5}{96} - \left[\frac{(\kappa a)^4}{8} - \frac{(\kappa a)^6}{96}\right] e^{\kappa a} \int_{\infty}^{\kappa a} \frac{e^{-t}}{t} dt$$

La signification de l'ensemble des notations ainsi que leurs unités est donnée dans la "Liste des Symboles et Abréviations".

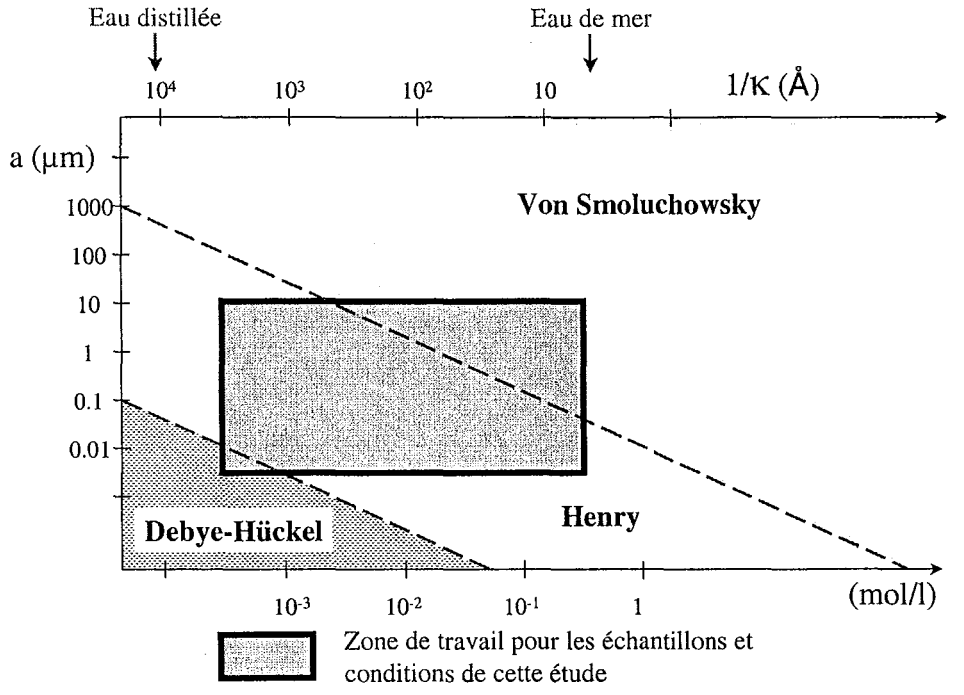


Figure III.3 : Domaines de validité des différentes formules de conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta.

La démarche de O'BRIEN et WHITE (1978) est l'une des seules qui permettent d'effectuer numériquement la conversion mobilité-potentiel zêta sans restriction sur la valeur du potentiel, sur le produit κa ou sur la valence de l'électrolyte. D'autre part, différentes démarches ont été adoptées récemment par d'autres auteurs suivant les conditions particulières du milieu, par exemple les concentrations extrêmes en électrolyte (ZUKOSKI et SAVILLE 1986 a et b), ou bien les suspensions concentrées ou semi diluées en particules et où l'on tient compte de la fraction volumique (OHSHIMA 1997, ENNIS et WHITE 1997). On peut aussi considérer les caractéristiques des solides comme pour les particules dites molles qui sont un intermédiaire entre les sphères rigides et les polyélectrolytes, en suspension concentrée ou non (OHSHIMA 1995 et OHSHIMA 2000). L'un des phénomènes désormais fréquemment pris en considération est celui de la conductivité de surface et de la polarisation de la double couche (LEE *et al.* 1999, GROSSE et SHILOV 1999). Pour plus de détails, les travaux de RUSSEL (1999) retracent l'histoire récente des mesures électrocinétiques.

Compte tenu des hypothèses et approximations encore importantes et du caractère polémique de ce sujet (GONZALEZ-CABALLERO et DELGADO 2000), il a été décidé d'exprimer les résultats expérimentaux sous forme de mobilité électrophorétique (µm/s/V/cm).

III.C. La mesure de la mobilité électrophorétique

III.C.1. L'appareillage : le Zêtaphorémètre III

Les mesures de mobilité électrophorétique ont été réalisées sur le zêtaphorémètre ZIII de la société SEPHY-CAD Instrumentations. L'appareil consiste en un microscope optique muni d'un laser et surmonté d'une caméra vidéo (Figure III.4).

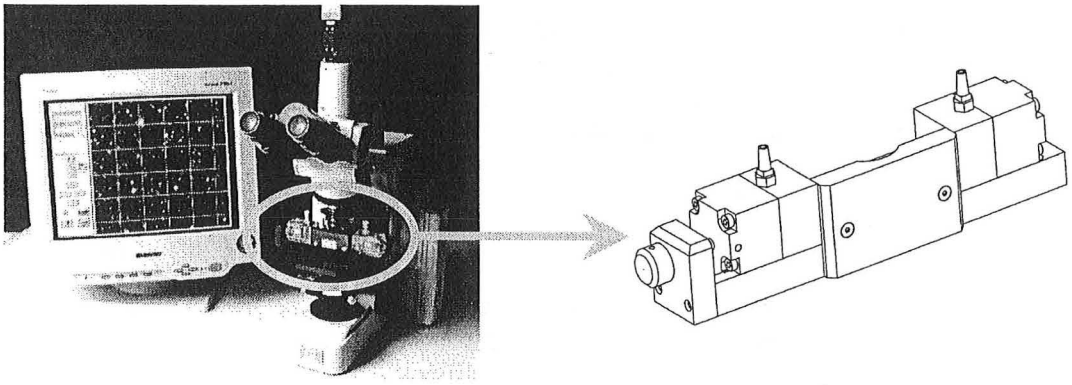


Figure III.4 : Photographie du zêtaphorémètre et schéma de la cellule de mesure.

Sur la platine du microscope est disposée la cellule de mesure dans laquelle est placée la suspension colloïdale à analyser. Le zêtaphorémètre ZIII utilise une cellule en quartz Suprasil de dimensions 2 x 5 x 7.5 mm. Le tube capillaire comporte à chacune de ses extrémités une cuve contenant une électrode hémisphérique de cuivre recouverte d'un film de palladium. Sans compter les volumes morts de la seringue et des tubes, le volume nécessaire pour la cellule est de l'ordre de 6 ml. Dans le capillaire, les particules sont éclairées à 90° par un laser HeNe 2 mV. Elles sont ensuite mises en mouvement par l'application d'un champ électrique. Une caméra CCD (MINTRON) transmet à l'ordinateur les images des taches de diffusion des particules. Leur vitesse de déplacement est déterminée par analyse d'images des clichés instantanés pris lors du mouvement des particules.

III.C.2. Mode opératoire pour la mesure

Trois étalonnages préalables sont nécessaires : le calibrage de la température, de la conductivité ainsi que le positionnement du plan stationnaire supérieur. Pour le Zêtaphorémètre III, les plans stationnaires sont les plans de focalisation du microscope. La position du plan stationnaire supérieur est déterminé à partir de la localisation de la paroi supérieure de la cellule (KOMAGATA 1933). La suspension à étudier est injectée dans la cellule par l'une des extrémités via une seringue et des tubes en Tygon (R3603). Le voltage appliqué est de 80 V. L'application de voltages trop élevés risquerait de créer, par effet Joule, des turbulences néfastes pour la mesure. L'appareil réalise ensuite une série de clichés toutes les 0.5 secondes (10 mesures dans un sens, inversion du champ électrique,

puis 10 mesures dans l'autre sens). La reconstitution des trajectoires par le logiciel d'analyse d'images permet ensuite le calcul de la mobilité électrophorétique des particules à partir de la norme du vecteur vitesse. On effectue alors une sélection des points expérimentaux qui consiste à éliminer les trajectoires aberrantes liées aux erreurs de l'analyse d'images (problèmes de résolution du microscope ou de particules incohérentes). Environ 80% des 200 à 300 trajectoires calculées sont conservées. Cette sélection permet de maintenir une certaine cohérence des résultats. Le logiciel calcule ensuite la mobilité moyenne des particules.

III.D. PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX

III.D.1. Préparation des solutions

Les solutions ($NaClO_4$, KCl ou NaCl) sont préparées à partir d'eau MilliQ (conductivité de 18MΩ) et du sel utilisé ($NaClO_4$ Aldrich, KCl Analypur Labosi ou NaCl Prolabo). Le pH est ajusté avec l'acide ou la base correspondant au sel de l'électrolyte : par exemple pour $NaClO_4$, $HClO_4$ (Aldrich) et NaOH (Prolabo Normadose), et pour KCl, HCl (Prolabo Normapur) et KOH (Prolabo Normadose). Pour l'adsorption des cations métalliques Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+}, les produits utilisés sont les suivants : $Cd(ClO_4)_2$ (Alfa), $Cu(ClO_4)_2$ (Aldrich), $Pb(ClO_4)_2$ (Alfa).

Afin de considérer que les résultats ont été obtenus à force ionique constante, les intervalles de pH ont été limités aux valeurs représentées dans le Tableau III.3. Ainsi, à chaque force ionique correspond un pH minimum et un pH maximum. Les calculs menant à ces valeurs sont détaillés en Annexe E. Pour les expériences d'adsorption de cations, les mesures ont été réalisées dans $NaClO_4$ 10^{-2}M ajusté à pH 5.

Concentration de l'électrolyte 1:1	Limites de pH
10^{-1}M	**2** < pH < **12**
10^{-2}M	**3** < pH < **11**
10^{-3}M	**4** < pH < **10**
10^{-4}M	**4.5** < pH < **9.5**

Tableau III.3 : Limites des intervalles de pH pour lesquels la force ionique reste quasi-constante.

III.D.2. Préparation des suspensions

Des tests sur l'influence du rapport solide/liquide ont montré que le potentiel zêta est indépendant de la quantité de solide (KOSMULSKI *et al.* 1999 a). Cependant la mesure par analyse d'images impose un nombre optimal de particules analysées. Or, la valeur du potentiel zêta détermine l'état de dispersion des particules et la stabilité du colloïde dans la mesure où ce potentiel zêta est directement à l'origine des répulsions ou des attirances des particules entre elles. À l'approche du PIE

(Point Isoélectrique = pH où le potentiel zêta s'annule) ou à force ionique élevée, celles-ci ont tendance à s'agréger et le nombre d'objets analysés (particules + agrégats) chute très fortement. Les rapports solide/liquide ont donc été déterminés de manière à avoir suffisamment de particules pour une statistique satisfaisante, sans atteindre les limites de calcul de l'appareil. Pour l'étude de l'influence du pH, ils ont été fixés à : 1 à 2 g/l, 100 à 200 mg/l et 10 à 50 mg/l, suivant la force ionique, respectivement pour la silice AE380, l'anatase PICA et la goethite BASF. Pour les expériences d'adsorption de cations métalliques (dans $NaClO_4$ 10^{-2}M), les rapports solide/liquide sont les suivants : 1g/l pour la silice AE380, 100 mg/l pour l'anatase PICA et 20 mg/l pour la goethite BASF.

La suspension est d'abord placée dans un bécher sous flux d'azote et l'agitation par un barreau magnétique est maintenue pendant au moins 2 heures à température ambiante. Le pH et/ou la concentration en métal sont modifiés sur des prélèvements de 50 ou 80 ml. Environ 25 ml de suspension sont introduits dans la cellule et la mobilité électrophorétique est mesurée. Par souci de clarté, les protocoles spécifiques relatifs à l'étude de l'influence du pH et de l'influence de la présence du métal, sont détaillés respectivement dans les paragraphes III.E.1.1 et III.E.2.1.

Les tests de reproductibilité des mesures étant probants, notamment pour la détermination du point isoélectrique, une seule mesure a été effectuée pour chaque point de pH. Dans le cas contraire, l'effet joule appliqué sur l'échantillon plusieurs fois de suite modifie les propriétés de la suspension. L'erreur moyenne sur le résultat de mobilité électrophorétique est de ± 0.15 µm/s/V/cm.

III.E. RÉSULTATS

Pour un électrolyte simple, le potentiel zêta des oxydes est positif à pH acide et négatif à pH basique. Le pH particulier pour lequel le potentiel zêta s'annule est appelé point isoélectrique ou PIE (voir détails supplémentaires au paragraphe V.A.2). Il correspond en général au point de concours des différentes forces ioniques. La valeur du point isoélectrique dépend essentiellement de la nature de l'oxyde et des ions spécifiquement adsorbés (PARKS 1965). Il convient donc d'étudier l'influence du pH, de la force ionique et de comparer les valeurs de PIE et de mobilités électrophorétiques en fonction des électrolytes utilisés.

III.E.1. Influence du pH et de la force ionique

III.E.1.1. Protocole expérimental

Pour l'étude de l'influence du pH sur la mobilité électrophorétique, on prélève un aliquote de 80 ml environ. Le pH de cette solution est ajusté à la valeur souhaitée par l'acide ou la base correspondant à l'électrolyte utilisé. L'influence du pH et de la force ionique a été étudiée sur les trois solides, silice AE380, anatase PICA et goethite BASF.

III.E.1.2. Silice AE380

La Figure III.5 représente l'évolution de la mobilité électrophorétique pour la silice AE380 dans $NaClO_4$. Le point de concours des 3 forces ioniques n'est pas nettement défini. Le point isoélectrique est situé entre pH 4.2 et pH 4.5.

Les données reportées dans la littérature (Tableau III.4) situent le point isoélectrique de silices correspondant à différents procédés de synthèse, en deçà de pH 4. D'une part le potentiel au plan de coupure hydrodynamique est négatif dès pH 4, et d'autre part, la surface de la silice est chargée négativement quel que soit le pH (voir paragraphe V.D.1.2). L'écart entre les différentes valeurs de la littérature est généralement justifié par les variations de cristallinité, de préparation des échantillons, le conditionnement, les impuretés ...

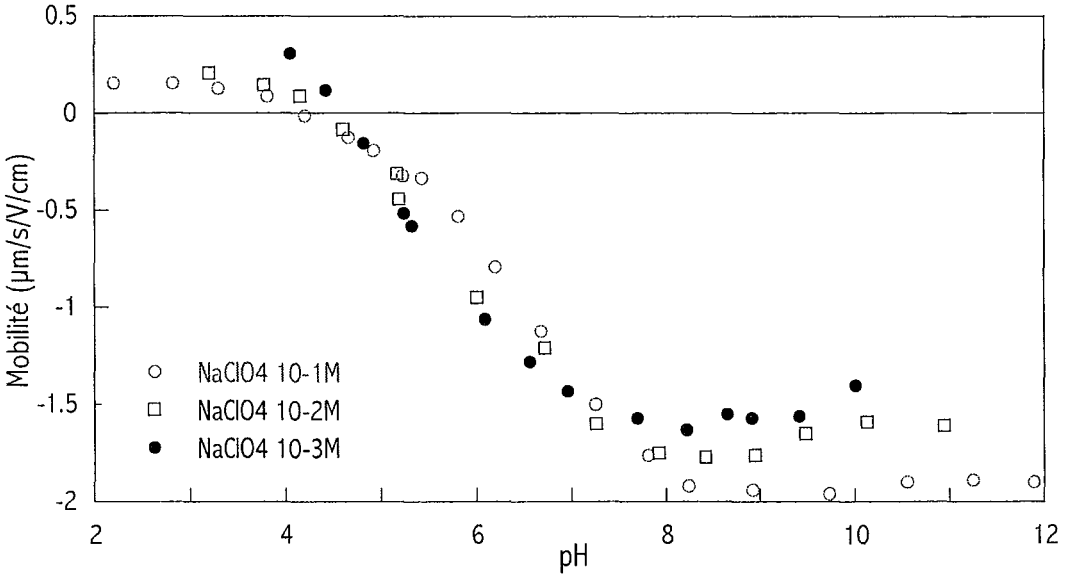


Figure III.5 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la silice AE 380 dans $NaClO_4$.

PIE	Fond ionique	Référence
PIE = 2	NaCl	SMIT *et al.* (1978)
PIE = 2.5	$NaNO_3$	HARTLEY *et al.* (1997)
PIE = 2.8	KCl	SCALES *et al.* (1992)
PIE = 2.9	NaCl	MONTICONE *et al.* (2000)
PIE = 3.8	NaCl	RUDZINSKI (1999 a)
PIE <4	$NaNO_3$	KOSMULSKI *et al.* (1999 a)
PIE = 4	KCl	KOSMULSKI et MATIJEVIC (1992 b)

Tableau III.4 : Valeurs de PIE pour SiO_2. Données de la littérature.

L'influence de la force ionique de l'électrolyte présente un comportement particulier :

Jusqu'à pH 7, l'influence de la force ionique suit l'évolution ci-dessous :

$$|\mu(0.1M)| < |\mu(0.01M)| < |\mu(0.001M)|$$

On observe bien la tendance attendue d'écrantage de la charge superficielle par l'adsorption des contre-ions. D'une part, plus la force ionique est grande, plus la surface est chargée (ParagrapheV.D.1.1). D'autre part, les contre-ions, plus nombreux, viennent écranter la charge de surface et le potentiel résiduel au niveau du plan de coupure hydrodynamique est amoindri ou amorti. On constate alors une diminution de la mobilité électrophorétique avec l'augmentation de la force ionique.

A partir de pH 7, la tendance s'inverse, et on observe un croisement des courbes vers pH 7.5 :

$$|\mu(0.1M)| > |\mu(0.01M)| > |\mu(0.001M)|$$

Cette évolution est contraire aux tendances observées ci-dessus. À titre de confirmation et de comparaison, la silice OX50 (CHAMEROIS 2000), une silice de même nature mais ayant une surface spécifique de 43 m^2/g et une densité de sites plus faible (1.1 silanols/nm^2), a été étudiée dans KCl (Figure III.6). Même si la mobilité électrophorétique de la silice AE380 est moins sensible à la force ionique comparativement à la silice OX50, ce comportement d'inversion vis-à-vis de la force ionique est similaire pour les 2 silices étudiées.

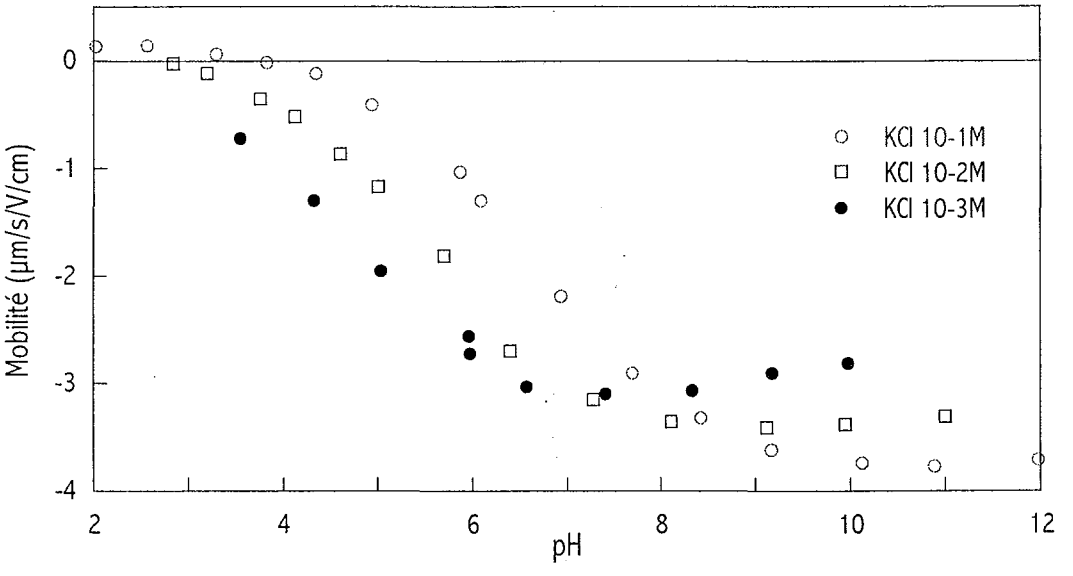


Figure III.6 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la silice OX50 dans KCl.

Une telle inversion ne peut pas être attribuée à de simples phénomènes de complexation-dissociation en surface. Il se produit nécessairement une altération de l'interface vers pH 7.5. Cette altération ne met pas en jeu des quantités mesurables d'ions en solution puisque la conductivité ne varie pas. D'autre part, la surface ne semble pas modifiée puisque les spectres IR en réflexion diffuse à

pH naturel et pH 12 (conditionnement 72 h puis séchage à l'étuve) sont identiques. Il est connu que les silices subissent un début de dissolution aux pH basiques (DREES *et al.* 1989). La dynamique du processus de dissolution est toutefois différente pour les silices pyrogénées étudiée ici. La finesse des particules et leur caractère amorphe conduisent à la formation rapide de solutions sursaturées (INFORMATION DEGUSSA 1995) et on peut vraisemblablement considérer que dès pH 7, la silice subit une dissolution. Cette dissolution modifie à la fois les propriétés de la surface du solide, de la solution et de l'interface.

Il est possible que la dissolution crée à l'interface une couche identique à celle développée par les polyélectrolytes appelée "*hairy layer*". Cette couche s'apparenterait à un gel et pourrait entraîner une modification de la conductivité et de la mobilité des ions au sein de la couche de Stern. Elle conduirait alors à l'inversion de l'influence de la force ionique. Dans les conditions présentes, la dépendance du potentiel zêta avec la force ionique irait dans le sens attendu : la dissolution est favorisée aux forces ioniques basses, où l'activité en solution est la plus élevée. Il est d'autre part possible que, par reprécipitation, des phases silicates de sodium ou silicates de potassium se forment en surface et modifient alors les propriétés électrocinétiques.

III.E.1.3. Anatase PICA

L'influence du pH et de la force ionique sur l'anatase PICA a été mesurée dans $NaClO_4$ et dans KCl (Figures III.7 et III.8). Les points isoélectriques prennent les valeurs suivantes PIE = 6.7 ± 0.1 dans $NaClO_4$ et PIE = 6.9 ± 0.1 dans KCl. Dans $NaClO_4$, le point de concours des courbes des 3 forces ioniques n'est pas très bien défini. Néanmoins, pour les forces ioniques 10^{-1}M et 10^{-3}M, le point de concours coïncide clairement avec le point pour lequel la mobilité s'annule. Le léger décalage de la courbe correspondant à la force ionique 10^{-2}M pourrait être lié à un problème d'étalonnage.

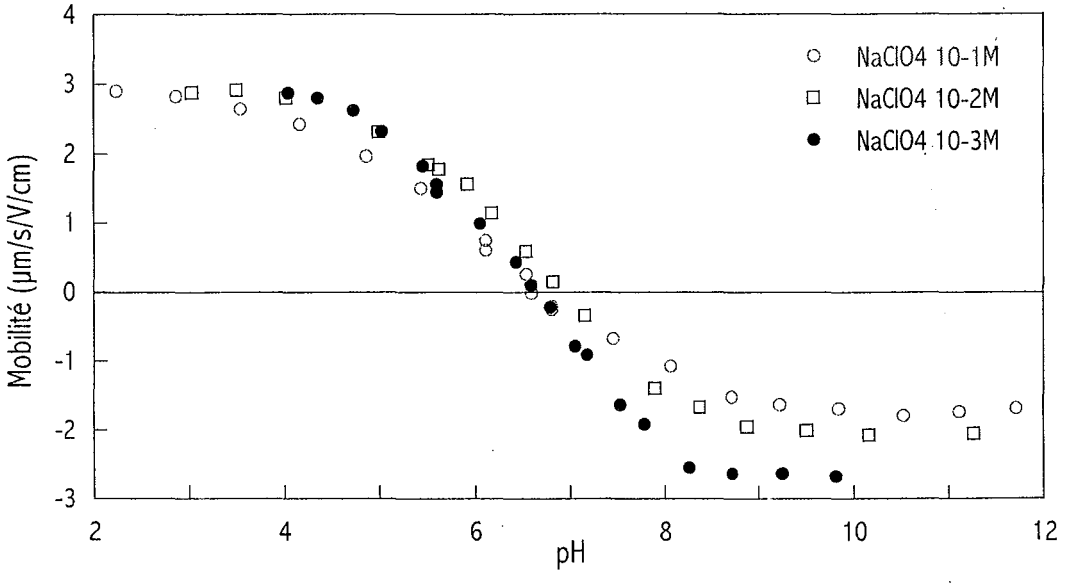


Figure III.7 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour l'anatase PICA dans $NaClO_4$.

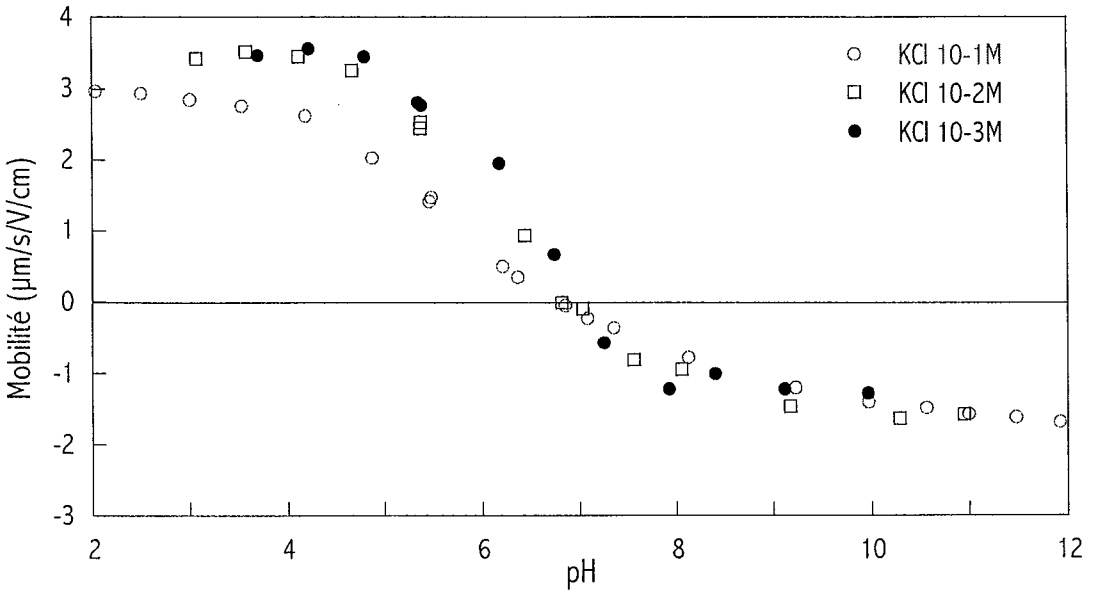


Figure III.8 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour l'anatase PICA dans KCl.

L'influence de la force ionique ($|\mu(0.1M)| < |\mu(0.01M)| < |\mu(0.001M)|$)est expliquée par l'effet d'écran exercé par les contre-ions de l'électrolyte.

Le Tableau III.5 donne les valeurs de PIE couramment répertoriées dans la littérature. Ces valeurs sont généralement situées vers pH 6. Les valeurs relativement basses des PIE déterminés par BISCAN *et al.* et KALLAY *et al.* (1986) sont liées soit aux traitements (thermiques ou chimiques), soit aux impuretés (en solution, à l'interface ou au sein des cristallites). KALLAY *et al.* (1986) trouvent un point isoélectrique (PIE = 4.4) beaucoup plus bas que le point de charge nulle (PCN = 6.5)[PCN = point pour lequel la charge de surface σ_0 s'annule, voir paragraphe V.A.2]. Ils attribuent cet écart à des impuretés anioniques. Inversement, CORNELL *et al.* 1975 obtiennent un PCN et un PIE confondus après avoir éliminé les impuretés du système. D'après BARRINGER et BOWEN (1985), le caractère plus ou moins amorphe de l'échantillon est déterminant sur la valeur du PIE. Les propriétés de surface apparaissent donc très sensibles aux méthodes de préparation, de traitement de l'échantillon, à la composition du liquide ; il convient de prendre garde à contrôler l'ensemble de ces paramètres. D'autre part, il est important de signaler qu'à pH inférieur à 6, l'anatase adhère fortement aux surfaces en verre, c'est à dire lorsque les charges électriques de ces matériaux sont de signe opposé. Ce phénomène pourrait éventuellement interférer lors des mesures de pH si les particules se collent sur la membrane de verre de l'électrode.

KOSMULSKI et ROSENHOLM (1996) ont étudié l'influence des ions de l'électrolyte. Ils ont déterminé que pour un même anion, l'influence du cation sur les propriétés électrocinétiques suit l'évolution $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$, alors que pour un même cation, on a $I^- > Br^- > ClO_4^- > NO_3^- > Cl^- > CH_3COO^-$ (série de Hofmeister). Pour les électrolytes étudiés ici, KCl et $NaClO_4$, on couple les effets du cation et

de l'anion. Le point isoélectrique dans KCl est supérieur au PIE mesuré dans $NaClO_4$. On note d'autre part qu'à pH donné et pour une force ionique donnée la mobilité électrophorétique mesurée dans KCl est plus grande que celle mesurée dans $NaClO_4$. Il apparaît donc que les effets superposés de K^+ et Cl^- sont plus importants que ceux de Na^+ et ClO_4^-.

PIE	Fond ionique	Référence
PIE = 3.5	NaCl et CH_3COONH_4	BISCAN *et al.* (1993)
PIE = 4.4 (anatase)	$NaNO_3$	KALLAY *et al.* (1986)
PIE = 5.8 (anatase)	$NaNO_3$	KOSMULSKI *et al.* (1999 b)
PIE = PCN = 5.5 ou 6 (rutile) suivant mode de synthèse	KNO_3	CORNELL *et al.* (1975)
PIE = 6 (anatase) PIE = 5.5 (anatase)	NaBr KNO_3	KOSMULSKI et ROSENHOLM (1996)
PIE = PCN = 6.0 (rutile)	KCl, KNO_3, $KClO_4$ LiCl, KCl, CsCl	KALLAY *et al.* (1994)
PIE = 6.8 (anatase)	KCl	KOSMULSKI et MATIJEVIC (1992 a)

Tableau III.5 : Valeurs de PIE pour TiO_2. Données de la littérature.

III.E.1.4. Goethite BASF

Les Figures III.9, III.10 et III.11 représentent l'évolution de la mobilité électrophorétique de la goethite BASF en fonction du pH et de la force ionique, avec respectivement les 3 fonds ioniques $NaClO_4$, NaCl et KCl.

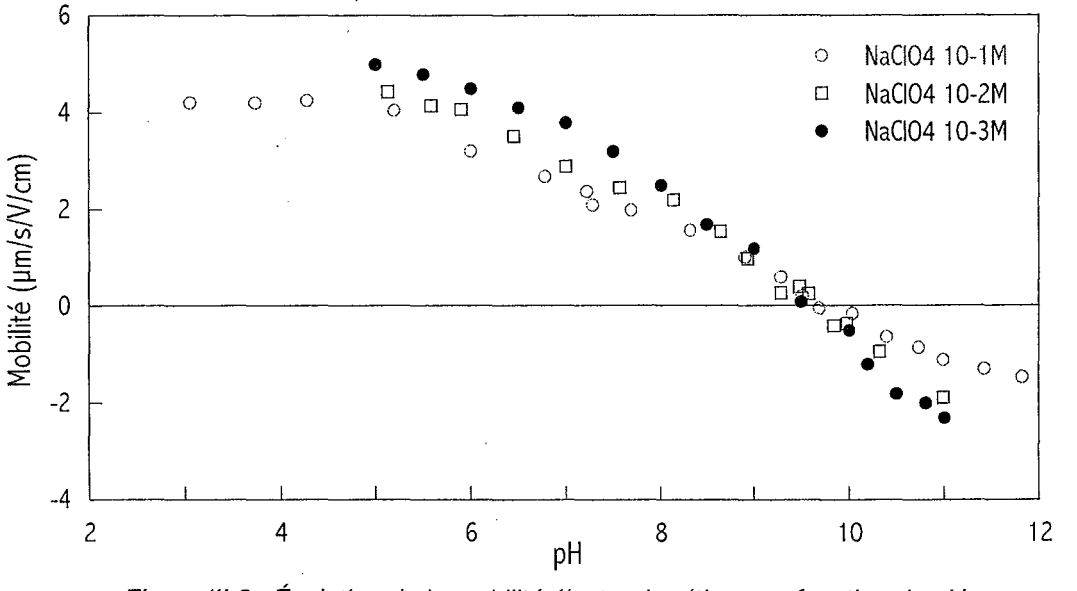


Figure III.9 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la goethite BASF dans $NaClO_4$.

Dans $NaClO_4$ et KCl, le point de concours des 3 forces ioniques est assez bien défini et les points isoélectriques observés sont les suivants : 9.6 ± 0.1 dans $NaClO_4$ et 10.0 ± 0.05 dans KCl. Pour NaCl, le point de concours pour les forces ioniques de 10^{-1}M et 10^{-2}M coïncide avec le point où s'annule la mobilité électrophorétique. La courbe représentant la force ionique 10^{-3}M est décalée de 0.5 unité pH vers le coté basique. Si on ne considère que les deux plus grandes forces ioniques, le PIE est situé à pH 8.5. En considérant les 3 forces ioniques, on trouve un PIE à pH 8.7 ± 0.3 dans NaCl. L'effet d'écran exercé par les contre-ions de l'électrolyte est confirmé par l'évolution habituelle de la mobilité électrophorétique avec la force ionique : $|\mu(0.1M)| < |\mu(0.01M)| < |\mu(0.001M)|$.

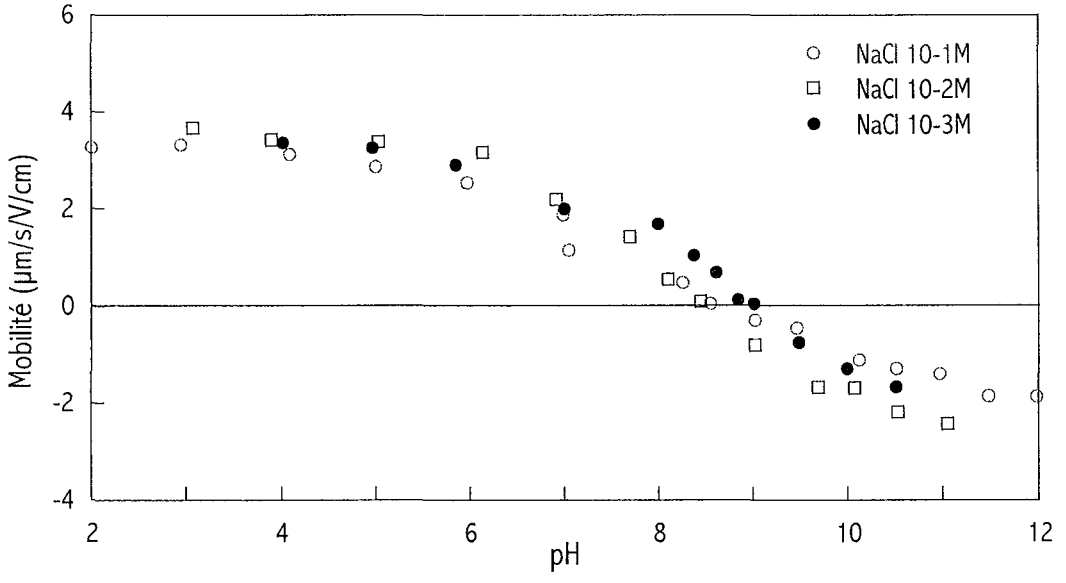


Figure III.10 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la goethite BASF dans NaCl.

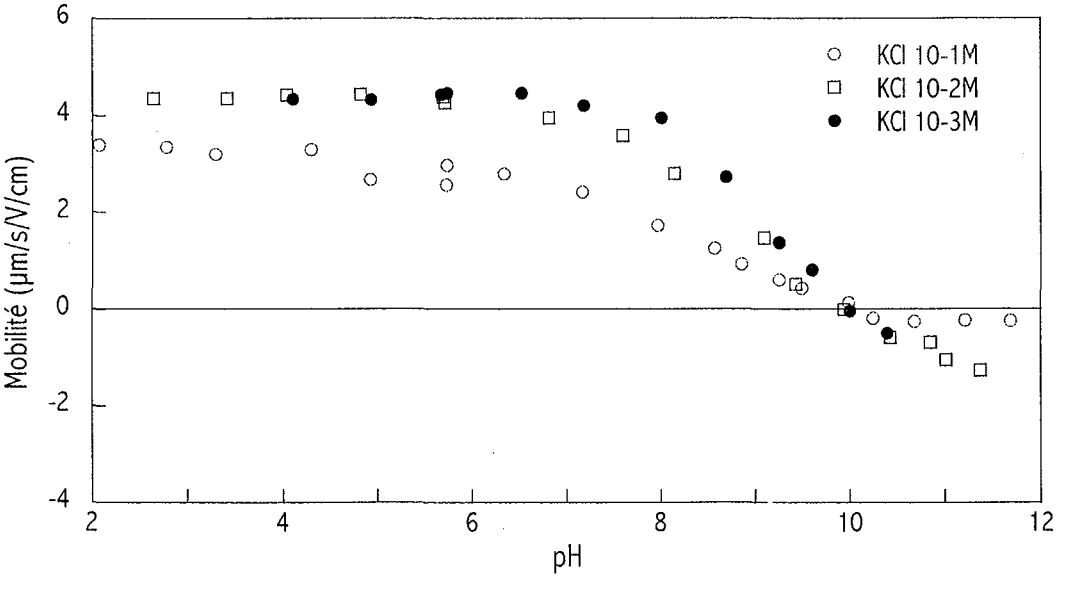


Figure III.11 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la goethite BASF dans KCl.

La comparaison des figures III.9 et III.10 d'une part, puis celle des figures III.10 et III.11 d'autre part, permet d'observer les effets de l'anion ou du cation. Le point isoélectrique dans NaCl est plus bas que dans $NaClO_4$. Ceci confirme le caractère complexant des chlorures par rapport aux perchlorates. De même, l'adsorption spécifique du potassium par rapport au sodium est mise en évidence. Les données de la littérature confirme ces résultats (HABIB et BOCKRIS 1984).

PIE	Fond ionique	Référence
PIE = 8.0 ± 0.3	KNO_3	KAVANAGH *et al.* (1977)
PIE = 8.4	NaCl	CERPA *et al.* (1999)
PIES = 8.0 PIEP = 8.8	KNO_3	BLESA *et al.* (1997)
PIE = 8.9 ± 0.2	$NaNO_3$	HSI et LANGMUIR (1985)
PIE = 9.7 ± 0.2	$NaClO_4$, $NaNO_3$	ZELTNER et ANDERSON (1988)

Tableau III.6 : Valeurs de PIE pour α-FeOOH. Données de la littérature.

Les valeurs de points isoélectriques relevées dans la littérature pour la goethite (α-FeOOH) (Tableau III.6) se situent dans une gamme assez large : entre pH 8 (KAVANAGH *et al.* 1977) et pH 9.7 (ZELTNER et ANDERSON 1988). Les valeurs obtenues dans ce travail sont relativement élevées comparativement à celles de la littérature. L'hypothèse de la présence d'éventuelles pollutions ne semble pas expliquer de telles disparités. En effet, d'après ZELTNER et ANDERSON (1988), la présence de carbonates sur des goethites, phénomène fréquent pour les goethites de synthèse, ne semble pas perturber de façon significative la mesure du point isoélectrique. Les valeurs élevées de la mobilité électrophorétique de la goethite BASF sont discutées plus en détail ultérieurement, notamment en comparaison avec la densité de charge (Paragraphe V.D.1.4).

III.E.1.5. Discussion, Conclusion

La mesure de la mobilité électrophorétique (ou du potentiel zêta) en fonction du pH et de la force ionique permet d'obtenir différents types d'informations. D'une part, la détermination du point isoélectrique est une indication importante lors de l'étude des interactions interparticulaires. De part et d'autre du PIE, les particules chargées se repoussent mutuellement. Les forces répulsives sont minimums au niveau du PIE, et il est possible de corréler la valeur du PIE avec le maximum de viscosité (CERPA *et al.* 1999) ou avec des données concernant le comportement rhéologique précis du système étudié (KOSMULSKI *et al.* 1999 b et c). Par ailleurs, l'écart entre le PIE et le PCN renseigne sur l'existence d'adsorption spécifique (voir Chapitre V). Pour les trois échantillons de cette étude, on remarque que plus l'échantillon est hydrophobe, plus le point isoélectrique est basique. La comparaison des différents ioniques utilisés permet aussi de déterminer le caractère plus ou moins complexant des anions ou cations de l'électrolyte (série de Hofmeister).

À l'aide des modèles adéquats, la compilation des données de potentiel zêta en fonction du pH permet de déterminer les constantes des réactions de protonation-déprotonation et de complexation (SPRYCHA et SZCZYPA 1984). Il est dans ce cas nécessaire de connaître la valeur du potentiel zêta et se pose alors le problème de la conversion du résultat de la mesure (ici la mobilité électrophorétique) en valeur de potentiel zêta. L'un des paramètres de ce calcul est la mobilité des ions dans la couche de Stern qui reste encore une question complètement ouverte (GONZALEZ-CABALLERO et DELGADO 2000).

L'adsorption des protons modifie la mobilité électrophorétique sur au moins 2 unités de pH de part et d'autre du PIE. Cependant, l'information obtenue à partir de ces courbes est globale. Les réactions avec les protons et les hydroxyles sont certes révélatrices des propriétés véritables de la surface, mais la mesure correspond au plan de coupure hydrodynamique et ce dernier peut être considéré comme trop éloigné de la surface. Il y a probablement écrantage et perte des informations. En particulier, les renseignements relatifs à l'éventuelle hétérogénéité de surface sont masqués par l'effet d'écran des contre-ions, par l'eau structurée... L'information ainsi obtenue doit être complétée par d'autres sondes ou d'autres techniques.

III.E.2. Influence de la concentration en cation métallique

Il est possible d'étudier l'influence de cations métalliques (Me^{2+}) sur le potentiel au plan de coupure hydrodynamique. Dans la littérature, l'expérience consiste généralement à adsorber une quantité initiale de cations et à étudier ensuite la mobilité électrophorétique en fonction du pH. Cette méthode permet l'étude du phénomène appelé "*charge reversal*". Ce point particulier des courbes (noté CR sur la Figure III.12) correspond au point où l'évolution du potentiel zêta s'inverse en présence de cations métalliques. Cependant, les comportements observés sont alors liés simultanément aux propriétés de la surface (influence du pH et du cation métallique vis à vis de la surface), à la spéciation du cation métallique utilisé en solution et en surface, et aux phénomènes d'hydrolyse/précipitation.

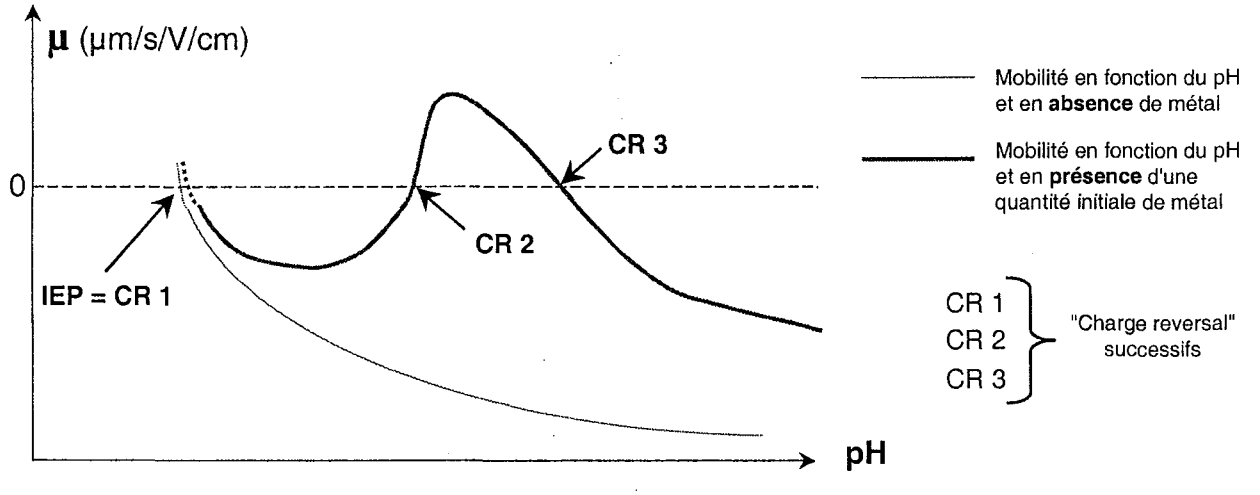


Figure III.12 : Illustration des points de "charge reversal" : Représentation schématique de la mobilité électrophorétique en absence et en présence d'ions hydrolysables d'après JAMES et HEALY (1972 b).

Afin de n'étudier qu'une partie de ces phénomènes, il a été choisi dans ce travail d'examiner le système de manière différente. La démarche adoptée a été d'utiliser, à un pH où l'espèce non hydrolysée est prédominante, des quantités croissantes de cation métallique (Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+}). Ce dernier se comporte alors comme une sonde de la surface, et son influence est mesurée à pH donné par micro-électrophorèse.

III.E.2.1. Protocoles expérimentaux

Dans cette étude, l'influence de la concentration en cation métallique, de 10^{-7}M à 10^{-2}M à pH donné a été mesurée. Étant données les zones de pH pour lesquelles les trois cations étudiés (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}) sont stables (Paragraphe V.D.3.1 et Annexe F), le pH de ces expériences a été fixé à 5.

Les mesures ont été réalisées dans $NaClO_4$ 10^{-2}M ajusté à pH 5. Les rapports solide/liquide sont les suivants : 1 g/l pour la silice AE380, 100 mg/l pour l'anatase PICA et 20 mg/l pour la goethite BASF. Des gammes de solutions de $Cd(ClO_4)_2$, $Cu(ClO_4)_2$ et $Pb(ClO_4)_2$ de 10^{-1}M à 10^{-4}M sont préparées. On prépare ensuite des mélanges de suspension initiale et de $Me(ClO_4)_2$ de manière à obtenir 50 ml de suspension dont la concentration initiale en métal varie de 10^{-7}M à 10^{-2}M. L'agitation de la suspension est ensuite maintenue pendant 2 heures. Les effets de dilution sont considérés comme négligeables.

Deux protocoles différents ont été mis en œuvre. Pour le protocole qualifié de "*pH libre*", on procède au mélange de la suspension à pH 5 et de la solution de $Me(ClO_4)_2$ elle-même ajustée à pH 5. Les variations de pH consécutives au mélange ne résultent alors que des phénomènes de libération ou de consommation de protons dans le système. Cette méthode présente l'inconvénient de multiplier les paramètres qui changent. Les variations de mobilité électrophorétique sont en effet liées à l'adsorption de cations métalliques, à la modification du pH, ... Ces variations doivent donc être utilisées avec prudence.

Le deuxième mode opératoire dit à "*pH contrôlé*" consiste à maintenir le pH de la suspension contenant le cation métallique à 5 : un volume de 50 ml de suspension à pH 5 est mélangé à la solution de $Me(ClO_4)_2$ à pH naturel. Le pH est ensuite ajusté à 5. Les variations de mobilité électrophorétique observées sont alors exclusivement dues à l'influence de cation métallique dans le système.

Les résultats ont été exprimés en variation de mobilité électrophorétique ($\Delta\mu$) afin de ne pas répercuter les erreurs liées à la reproductibilité des points initiaux. La stabilité de la mesure est vérifiée à l'aide d'un témoin au début et à la fin de chaque série de mesure. Sur les figures III.13 à III.18 est représentée cette valeur témoin ainsi que la barre d'erreur de ± 0.15 µm/s/V/cm. Dans un premier temps, les résultats du protocole où le pH est libre seront étudiés pour les 3 solides, puis l'analyse portera sur le protocole de pH contrôlé sur les 3 solides.

III.E.2.2. Résultats pour la méthode à pH libre

Les Figures III.13 à III.15 représentent l'évolution du pH (courbes a) et la variation de la mobilité électrophorétique (courbes b) pour le mode opératoire avec pH libre. L'évolution qualitative de chacun des 9 couples adsorbat/adsorbant est synthétisée dans le Tableau III.7.

Cation métallique	Silice AE380	Anatase PICA	Goethite BASF
Cd^{2+}	=	=	=
Cu^{2+}	↗	↘	↗
Pb^{2+}	=	↘	=

Tableau III.7 : Analyse de l'évolution du pH lors du mélange de la solution de $Me(ClO_4)_2$ et de la suspension de silice, d'anatase ou de goethite à pH initial = 5 (méthode du pH libre).

III.E.2.2.1. Silice AE380

Pour les 3 cations métalliques, les variations de pH sont globalement comprises dans un intervalle de 0.4 unités pH autour de pH 5 (Figure III.13). À pH 5 la surface de la silice est très légèrement négative (Paragraphe V.D.1.2). Les sites de surface sont donc théoriquement soit des sites $Si\text{-}O^-$, soit des sites Si-OH. En présence de cadmium et de plomb, le pH reste constant (± 0.1). L'absence de variation du pH suggère que si les cations sont fixés à la surface, ils n'échangent pas de protons ou d'hydroxyles. S'il y a sorption, il s'agirait alors d'interactions purement électrostatiques. En présence de cuivre, le pH croît de 4.79 à 5.24 avec l'augmentation de la concentration. On constate donc la libération d'hydroxyles (ou la consommation de protons). Étant donnée la nature des sites de surface à pH 5 ($Si\text{-}O^-$ ou Si-OH), une libération d'OH^- ou une consommation supplémentaire de H^+ est peu probable. En revanche, il est possible qu'au départ, le cuivre soit déjà sous sa forme partiellement hydrolysée, et la libération d'hydroxyles OH- (ou consommation de H^+) correspondrait alors à une "hydrolyse acide" du cuivre.

Pour les trois cations, l'évolution de la mobilité électrophorétique oscille entre -0.35 et -0.1 µm/s/V/cm, c'est à dire à l'intérieur de l'intervalle d'erreur. Il apparaît donc assez délicat de commenter cette "quasi-stabilité". S'il y a effectivement sorption des cations métalliques, le complexe ou le précipité éventuellement formé ne modifie pas le potentiel du plan de coupure hydrodynamique. L'évolution (ou la stabilité) de la mobilité électrophorétique est la même quel que soit le cation métallique, mais l'évolution du pH est différente pour le cuivre d'une part, et pour le cadmium et le plomb d'autre part.

III.E.2.2.2. Anatase PICA

Dans le cas de l'anatase PICA (Figure III.14), les comportements sont beaucoup plus tranchés. Dans cette gamme de pH, la surface de l'anatase est positive (paragraphe V.D.1.3). Pour le cadmium, le pH reste stable (± 0.1). Comme pour la silice, il n'y a pas d'échange entre les sites de surface et le cadmium. S'il y a sorption des cations, la même hypothèse d'interactions électrostatiques est probable.

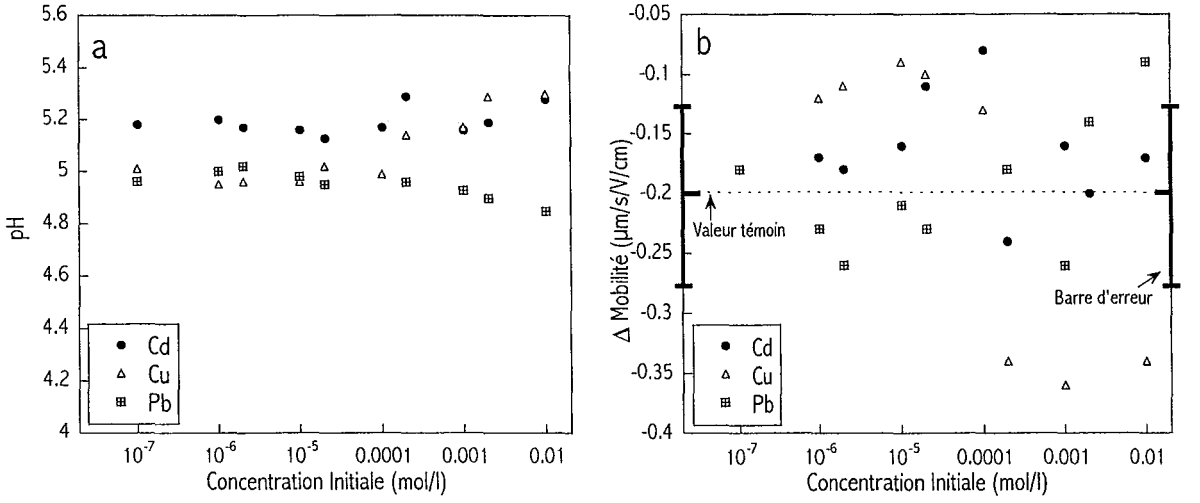


Figure III.13 : Évolution du pH (a) et variation de la mobilité électrophorétique (b) en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour la silice AE380 dans $NaClO_4$. Méthode du pH libre.

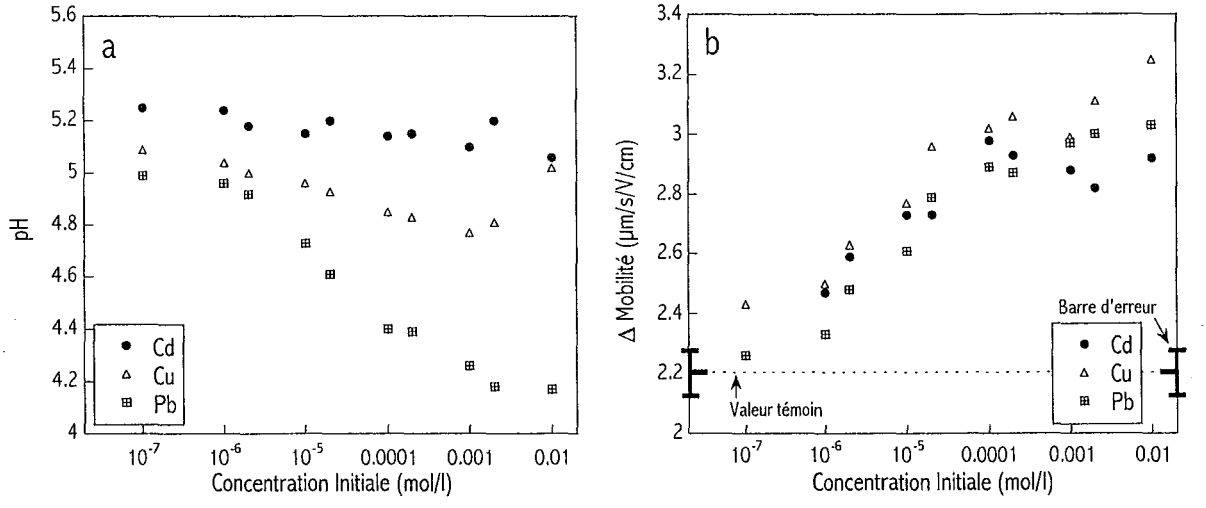


Figure III.14 : Évolution du pH (a) et variation de la mobilité électrophorétique (b) en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour l'anatase PICA dans $NaClO_4$. Méthode du pH libre.

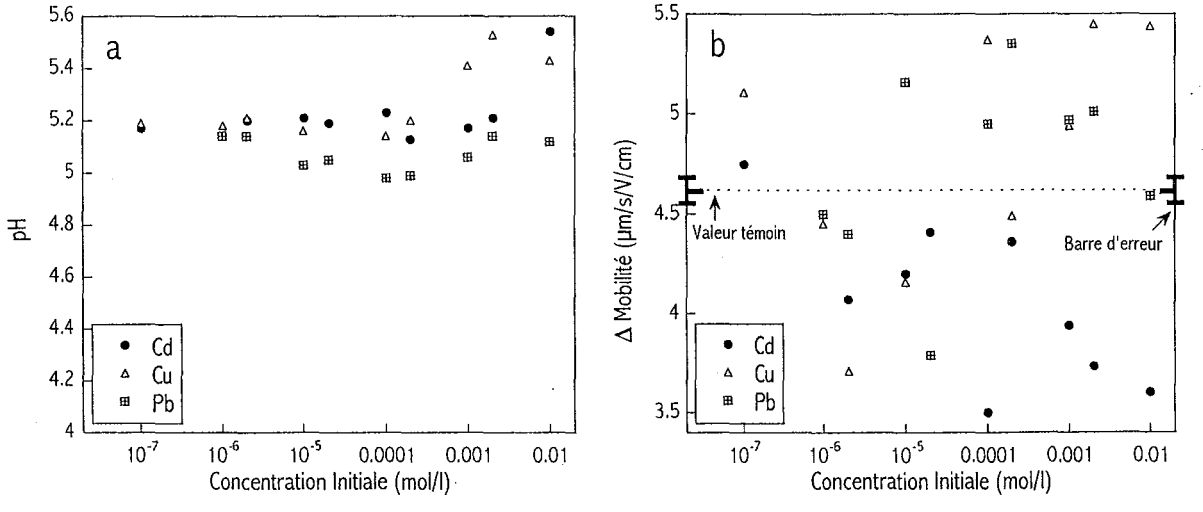


Figure III.15 : Évolution du pH (a) et variation de la mobilité électrophorétique (b) en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour la goethite BASF dans $NaClO_4$. Méthode du pH libre.

Pour le cuivre et pour le plomb, le pH décroît (légèrement pour le cuivre de 5.09 à 4.81, et fortement pour le plomb de 4.99 à 4.18). Il y a donc consommation d'hydroxyles ou libération de protons. La première hypothèse suggère une hydrolyse du cation. En revanche, la libération de protons évoque un échange entre les protons des sites $Ti\text{-}OH_2^+$ ou Ti-OH et les cations métalliques. Le phénomène est plus prononcé pour le plomb, suggérant des quantités concernées plus importantes.

L'influence de la mobilité électrophorétique est similaire pour les trois cations. On observe une augmentation de 2.2 à 3.2 µm/s/V/cm. L'évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH (Figure III.7) montre qu'une modification du pH 0.8 unités (augmentation maximum dans le cas du plomb) ne provoque autour de pH 5 qu'une faible variation de la mobilité. Cette observation suggère que l'augmentation de la mobilité n'est pas seulement due à la variation de pH, mais en partie à la variation de pH et en partie à la présence de cations métalliques en solution et à l'interface. D'autre part, l'observation des variations de pH a montré des comportements différents pour chacun des trois cations. À l'inverse, la mobilité présente des évolutions similaires. Il apparaît donc que les mécanismes concernant le cadmium d'une part, et le cuivre et le plomb d'autre part, sont différents.

III.E.2.2.3. Goethite BASF

La Figure III.15 montre les résultats pour la goethite BASF. Il convient de préciser qu'à ce pH, la surface de la goethite est fortement positive (paragraphe V.D.1.4). Pour le cadmium (à l'exception du dernier point) et pour le plomb, le pH reste relativement stable autour d'une valeur moyenne (± 0.1). Pour ces 2 métaux, il n'y a ni libération ni consommation de protons. En revanche, pour le cuivre, on note une augmentation du pH avec les quantités croissantes de cation métallique. Il pourrait s'agir, comme pour la silice, d'une hydrolyse acide du cuivre.

Pour les trois cations, les valeurs de mobilité électrophorétique sont fortement dispersées dans l'intervalle [3.5 - 5.5 µm/s/V/cm] et il est pratiquement impossible de décrire une tendance globale pour leur évolution. Finalement, pour les trois solides, étant données les incertitudes sur les résultats, il n'apparaît pas rigoureux de dresser des calculs en termes de consommation de protons (ou d'hydroxyles) rapportée à la quantité de cation.

III.E.2.3. Résultats pour la méthode à pH contrôlé

La variation de mobilité électrophorétique pour le mode opératoire avec pH contrôlé est donnée pour les 3 solides sur les Figures III.16 à III.18. Le pH est maintenu dans un intervalle de 4.98 à 5.04. On considère qu'il est fixe à pH 5 ± 0.04. Les variations de mobilité sont alors exclusivement liées à la présence du cation métallique dans le système. L'analyse qualitative des courbes est synthétisée dans le Tableau III.8.

Cation métallique	Silice AE380	Anatase PICA	Goethite BASF
Cd^{2+}	=	↗	↗
Cu^{2+}	=	↗	↗
Pb^{2+}	↗	↗	↗

Tableau III.8 : Analyse de l'évolution de la mobilité électrophorétique avec des quantités croissantes de Me^{2+} dans système, pour la silice, l'anatase ou la goethite (méthode du pH contrôlé).

III.E.2.3.1. Silice AE380

Pour le cadmium et le cuivre, la mobilité présente une très légère décroissance de -0.2 et -0.3 µm/s/V/cm (Figure III.16). Étant donnée l'erreur expérimentale, on peut considérer que la mobilité est quasiment constante. La présence de cuivre et de cadmium dans le système a une faible influence sur le pH (voir paragraphe III.E.2.2.1), et est donc sans effet sur la mobilité. De ces observations découlent 2 hypothèses : soit les complexes formés sont tels qu'ils ne modifient pas le potentiel au plan de coupure hydrodynamique (échanges d'ions), soit le cadmium et le cuivre ne sont pas adsorbés.

À l'inverse, on constate pour le plomb que la mobilité augmente de -0.2 à + 0.2 µm/s/V/cm entre [Pb] = 10^{-7}M et [Pb] = 10^{-2}M. Il n'est pas possible que cette variation soit due à un effet de force ionique puisque ce comportement n'est pas observé pour le cadmium et le cuivre. Cette augmentation est donc probablement liée à la réaction du plomb avec la surface. Même s'il n'y a pas échange entre les protons et le plomb (voir paragraphe III.E.2.2.1), la présence de plomb dans le système modifie le potentiel au plan de coupure par formation de complexe sans consommation (ou partielle) de protons. Les complexes formés entre la surface et le plomb augmentent la charge du plan de coupure.

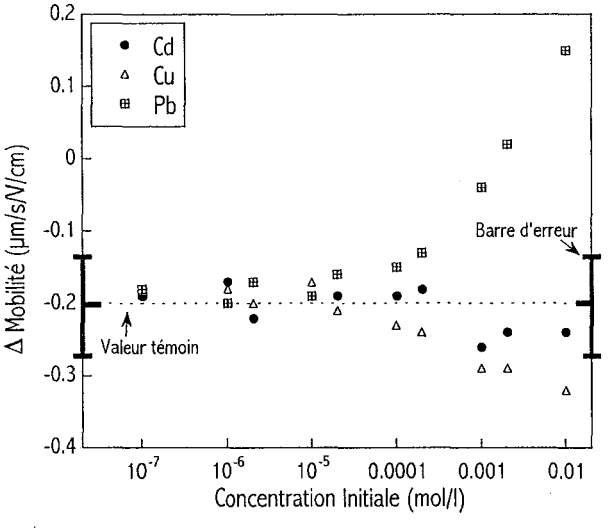


Figure III.16 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour la silice AE380 dans $NaClO_4$. Méthode du pH contrôlé.

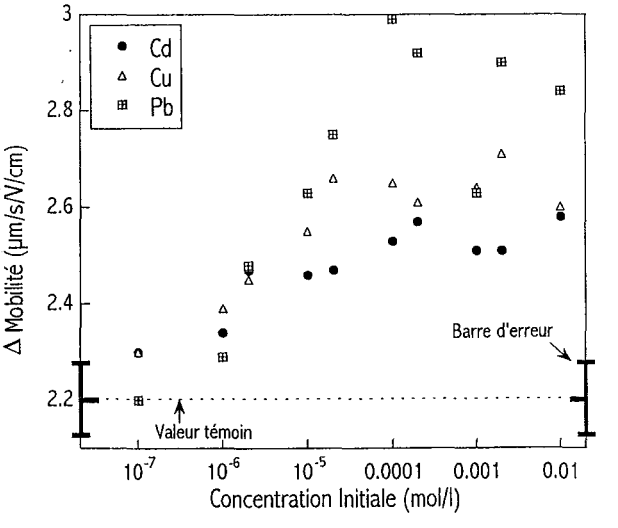


Figure III.17 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour l'anatase PICA dans $NaClO_4$. Méthode du pH contrôlé.

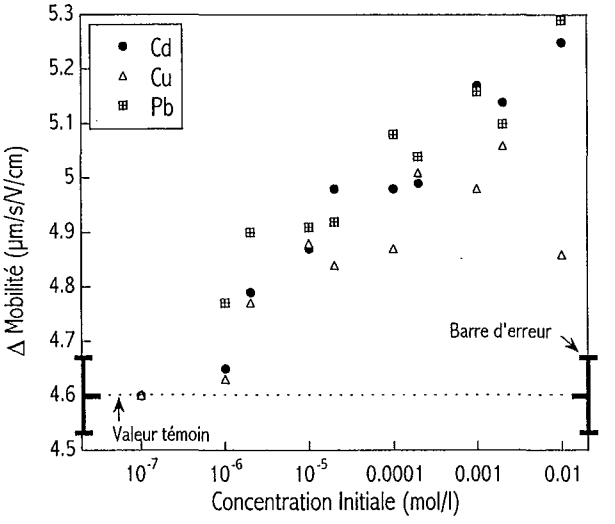


Figure III.18 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour la goethite BASF dans $NaClO_4$. Méthode du pH contrôlé.

III.E.2.3.2. Anatase PICA

Pour les trois cations métalliques, on observe une nette augmentation de la mobilité (Figure III.17). Cette augmentation est plus accentuée pour le plomb (de 2.2 à 3 µm/s/V/cm) alors que pour le cadmium et le cuivre les maxima atteints sont respectivement de 2.6 et 2.7 µm/s/V/cm. Les observations à pH libre ont montré une libération de protons probablement liée à un échange proton/métal. L'augmentation de la mobilité électrophorétique et la diminution du pH mettent en évidence l'augmentation de la charge du fait de la modification de la surface par complexation avec les cations métalliques.

III.E.2.3.3. Goethite BASF

Pour les trois cations, on observe aussi une nette augmentation de la mobilité, de 4.6 à 5.3 µm/s/V/cm pour le cadmium et le plomb et de 4.6 à 5.1 µm/s/V/cm pour le cuivre (Figure III.18). Parallèlement, la méthode de pH libre n'a pas montré de libération de protons pour le cadmium et le plomb. Dans le cas du cuivre, on assiste à une consommation de protons. Il apparaît difficile de corréler ces résultats concernant le pH avec les variations de mobilité électrophorétique. L'augmentation de mobilité électrophorétique est liée à l'augmentation de la charge par fixation de Me^{2+} à la surface.

III.E.2.4. Discussion, Conclusion

Telle qu'elle a été utilisée ici, la micro-électrophorèse, associée à deux protocoles complémentaires, apporte des renseignements de façon indirecte sur la nature des complexes formés. Compte tenu des variations, ou de la stabilité, d'une part du pH et d'autre part de la mobilité

électrophorétique, on peut envisager différents types de réactions selon les couples adsorbat/adsorbant considérés.

Par exemple, la dépendance de la mobilité électrophorétique en présence de cation suggère une modification du potentiel sur le plan de coupure. D'autre part, la variation du pH résulte d'une réaction impliquant la libération ou la consommation de protons ou d'hydroxyles.

Le Tableau III.9 donne un récapitulatif complet des variations observées pour les trois solides et les trois cations, pour les deux protocoles.

Cation	Silice AE380		Anatase PICA		Goethite BASF	
Type de variation	*pH*	*Mobilité*	*pH*	*Mobilité*	*pH*	*Mobilité*
Cd^{2+}	=	=	=	↗	=	↗
Cu^{2+}	↗	=	↘	↗	↗	↗
Pb^{2+}	=	↗	↘	↗	=	↗

Tableau III.9 : Récapitulatif des évolutions du pH et de la mobilité électrophorétique des quantités croissantes de Me^{2+} dans système, pour la silice AE380, l'anatase PICA ou la goethite BASF. Colonne "pH" = méthode pH libre, colonne "Mobilité" = méthode pH contrôlé.

Suivant les cinq tendances observées, on distingue différents types de comportements. Quelques exemples des réactions envisageables sont présentés ici :

• Stabilité du pH et augmentation de la mobilité électrophorétique (cas de la silice avec le plomb, de l'anatase avec le cadmium, et de la goethite avec le cadmium et le plomb)

- formation de liaisons H

$$\equiv SOH^{\delta+} + Me^{2+} \cdot nH_2O \longleftrightarrow \equiv SOH^{\delta+} \cdots H_2OMe^{2+}$$

- interactions électrostatiques

$$\equiv SOH^{\delta} + Me^{2+} \longleftrightarrow \equiv SOHMe^{2+\delta}$$

$$\equiv SO^{\delta-} + Me^{2+} \longleftrightarrow \equiv SO \cdots Me^{2-\delta}$$

$$2 \equiv SO^{\delta-} + Me^{2+} \longleftrightarrow (\equiv SO)_2 \cdots Me^{2(1-\delta)}$$

• Diminution du pH et augmentation de la mobilité électrophorétique (cas de l'anatase PICA avec le cuivre et le plomb)

- complexe monodentate

$$\equiv SOH^{\delta} + Me^{2+} \longleftrightarrow SOMe^{1+\delta} + H^{+}$$

- complexe bidentate

$$2 \equiv SOH^{\delta+} + Me^{2+} \longleftrightarrow (\equiv SO)_2 Me^{2\delta+} + 2H^{+}$$

• Augmentation du pH et augmentation de la mobilité (cas de la goethite BASF avec le cuivre) (réaction de type échange de ligands)

$$\equiv SOH^{\delta} + Me(OH)_n \longleftrightarrow \equiv SOMe(OH)^{\delta}_{n-1} + H_2O$$

• Augmentation du pH et stabilité de la mobilité (cas de la silice AE380 avec le cuivre)

Pas de réaction en surface, et uniquement hydrolyse acide du cuivre:

$$Me(OH)_n + H^+ \longleftrightarrow Me(OH)^+_{n-1} + H_2O$$

• Stabilité du pH et stabilité de la mobilité (cas du cadmium sur la silice AE380)

L'absence totale de manifestations sur le pH ou sur la mobilité laisse supposer l'absence de réactions.

La combinaison des deux protocoles permet de dresser des hypothèses concernant les mécanismes d'interactions entre les cations, les protons et les surfaces réactives. Il apparaît cependant que ces mesures, si elles apportent des indications globales, ne permettent pas de trancher catégoriquement et de proposer des résultats univoques. Il est nécessaire de coupler ces informations avec des données concernant les quantités adsorbées d'une part, et l'influence des protons et hydroxyles dans le système d'autre part.

III.F. Propriétés électrocinétiques et hétérogénéité énergétique : Conclusions

La mesure de la mobilité électrophorétique et la détermination du PIE par micro-électrophorèse apparaissent comme une caractérisation de l'interface solide/électrolyte relativement facile à mettre en œuvre comparativement au titrage potentiométrique (voir Chapitre V). Cependant, même si la sensibilité permet l'observation de phénomènes assez ponctuels ou peu étendus, les résultats restent imprécis. Certaines difficultés liées à la technique en batch, à l'éventuelle carbonatation, à la mauvaise représentativité de l'échantillon et de l'échantillonnage, ou à la mauvaise statistique liée au faible nombre de points expérimentaux, ont été rencontrées.

Les mesures réalisées sont relatives au plan de coupure hydrodynamique. D'une part les mesures sont faites à une certaine distance de la surface, et d'autre part les propriétés de la surface elle-même sont partiellement écrantées, et donc homogénéisées, par les co-ions, les contre-ions, les molécules d'eau plus ou moins structurée... Il apparaît donc que la mesure de la mobilité électrophorétique, si elle apporte une information globale relative à l'adsorption spécifique ou aux interactions interparticulaires, ne permet pas à elle seule d'obtenir suffisamment de données et de précision concernant la surface et l'hétérogénéité de cette surface.

Chapitre IV

Seuils d'Adsorption de Cations Métalliques

IV. SEUILS D'ADSORPTION DE CATIONS MÉTALLIQUES

Les mesures de l'influence de la force ionique, du pH et de cations métalliques sur la mobilité électrophorétique ont mis en évidence que les sondes utilisées modifient les propriétés du plan de coupure hydrodynamique. L'influence des cations métalliques résulte de phénomènes combinant les interactions de ces cations avec les hydroxyles de la solution et avec la surface. Il convient alors de préciser ces phénomènes en estimant les quantités réellement adsorbées sur les surfaces.

Dans ce but, des mesures de seuils d'adsorption ont été réalisées. La réalisation de seuils d'adsorption est une technique courante en chimie environnementale (STUMM et MORGAN 1981). Leur mesure permet d'étudier l'influence du pH sur la répartition des cations entre la solution et la surface. Comparativement aux isothermes d'adsorption de cations réalisées à pH constant, les seuils d'adsorption permettent d'étudier le système de façon transversale. La quantité de métal est fixe, et l'influence du pH est analysée.

IV.A. DÉTERMINATION DES SEUILS D'ADSORPTION

IV.A.1. Principe de la mesure et protocole expérimental

Les seuils d'adsorption sont les mesures de l'adsorption du cation étudié en fonction du pH. La méthode utilisée est une technique en batch, pour laquelle, après adsorption du cation métallique, le pH de chaque suspension est modifié. Pour chaque pH, correspondant à une suspension différente, la quantité adsorbée Q_{ads} est déterminée par la méthode des restes, après dosage par adsorption atomique. La méthode des restes est définie par l'équation : $Q_{ads} = \frac{(C_i - C_f) \times V}{m \cdot S}$, où C_i et C_f sont respectivement les concentrations en cation métallique initiale et à l'équilibre [mol/l], V est le volume du réacteur [ml], m la masse [g] et S la surface spécifique [m^2/g]. Le pourcentage d'adsorption représenté sur les graphiques est donné par la quantité adsorbée, rapportée à la quantité adsorbée maximale, soit Q_{ads}/Q_{max}. Pour des raisons d'interférences lors du dosage par adsorption atomique, les mesures ont été réalisées dans $NaNO_3$.

Le rapport solide/liquide de la suspension est fixée 10 g/l de solide dans $NaNO_3$ 10^{-2}M, pour une concentration initiale en métal (Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+}) de 10^{-3}M. Les produits utilisés sont $NaNO_3$ (Baker), $Cd(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ et $Pb(NO_3)_2$ (Aldrich).

La suspension {électrolyte + solide + cation métallique} est conditionnée pendant 2 heures. Le pH de chaque prélèvement de 50 ml est ensuite modifié par addition de HNO_3 ou NaOH afin de travailler sur un intervalle de pH 3 à pH 9. Les suspensions sont agitées pendant 12 heures, puis centrifugées à 5000 rpm pendant 15 minutes. Le surnageant de centrifugation est filtré (Papier

Whatmann 42) afin de s'assurer de l'absence totale de particules. La réalisation d'un blanc permet de vérifier l'absence d'adsorption de cation métallique sur le filtre ou les parois. On procède ensuite au dosage des cations Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+} dans le surnageant filtré, par absorption atomique. Les analyses sont réalisées au service de Pétrologie du Département des Sciences de la Terre (Université Henry Poincaré), sur un spectrophotomètre mono-faisceau 1100 B (PERKIN-ELMER).

IV.A.2. Résultats

Dans le Tableau IV.1 sont reportées les valeurs de pH_{10}, pH_{50}, pH_{90} et ΔpH. Les dénominations pH_{10}, pH_{50} et pH_{90} correspondent aux valeurs de pH pour lesquelles respectivement 10%, 50% et 90% de Me^{2+} ne sont plus en solution. ΔpH représente la différence $pH_{90} - pH_{10}$.

IV.A.2.1. Comparaison des cations

L'adsorption des 3 cations est comparée pour chacun des 3 solides, la silice AE380, l'anatase PICA et la goethite BASF sur la Figure IV.1.

Pour la silice AE380 (Figure IV.1.a), le cuivre et le plomb ont un comportement similaire. Ils présentent le même ΔpH et leur pH_{50} sont très proches. À l'inverse, le cadmium présente un seuil à pH beaucoup plus haut avec un ΔpH plus élevé. On a donc l'évolution : $pH_{50}(Pb) \approx pH_{50}(Cu) < pH_{50}(Cd)$. Cette tendance est la même pour de ΔpH.

Pour l'anatase PICA (Figure IV.1.b), les 3 cations ont des comportements bien distincts. L'influence des cations suit la progression suivante : $pH_{50}(Pb) << pH_{50}(Cu) < pH_{50}(Cd)$. Le pH_{10} et par conséquent le ΔpH pour le plomb n'ont pas pu être déterminés étant donnée la très forte affinité du plomb pour la surface de l'anatase. On remarque cependant que le ΔpH du cadmium et du cuivre sont assez proches.

Pour la goethite BASF (Figure IV.1.c), le cuivre et le plomb présentent des évolutions comparables, avec des pH_{50} de 5 et 5.5. Leurs ΔpH sont très proches. Le cadmium se distingue à nouveau des 2 autres cations, en présentant un pH_{50} plus élevé et un large ΔpH. La tendance peut être décrite par : $pH_{50}(Cu) < pH_{50}(Pb) << pH_{50}(Cd)$, et l'évolution est identique pour le ΔpH.

Solide	**Silice AE380**			**Anatase PICA**			**Goethite BASF**		
Métal	*Cd*	*Cu*	*Pb*	*Cu*	*Cd*	*Pb*	*Cd*	*Cu*	*Pb*
pH_{10}	4	5,3	5,2	3,8	3,3	ND	4,4	3,9	4
pH_{50}	7,4	5,9	5,8	5,1	4,3	3	8	5	5,5
pH_{90}	8,3	6,4	6,3	6	5,1	3,7	9,4	6,4	6,7
ΔpH	4,3	1,1	1,1	2,2	1,8	ND	5	2,5	2,7

Tableau IV.1 : Valeurs de pH_{10}, pH_{50}, pH_{90} et ΔpH sur les seuils d'adsorption de Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+} (ND : Non déterminé).

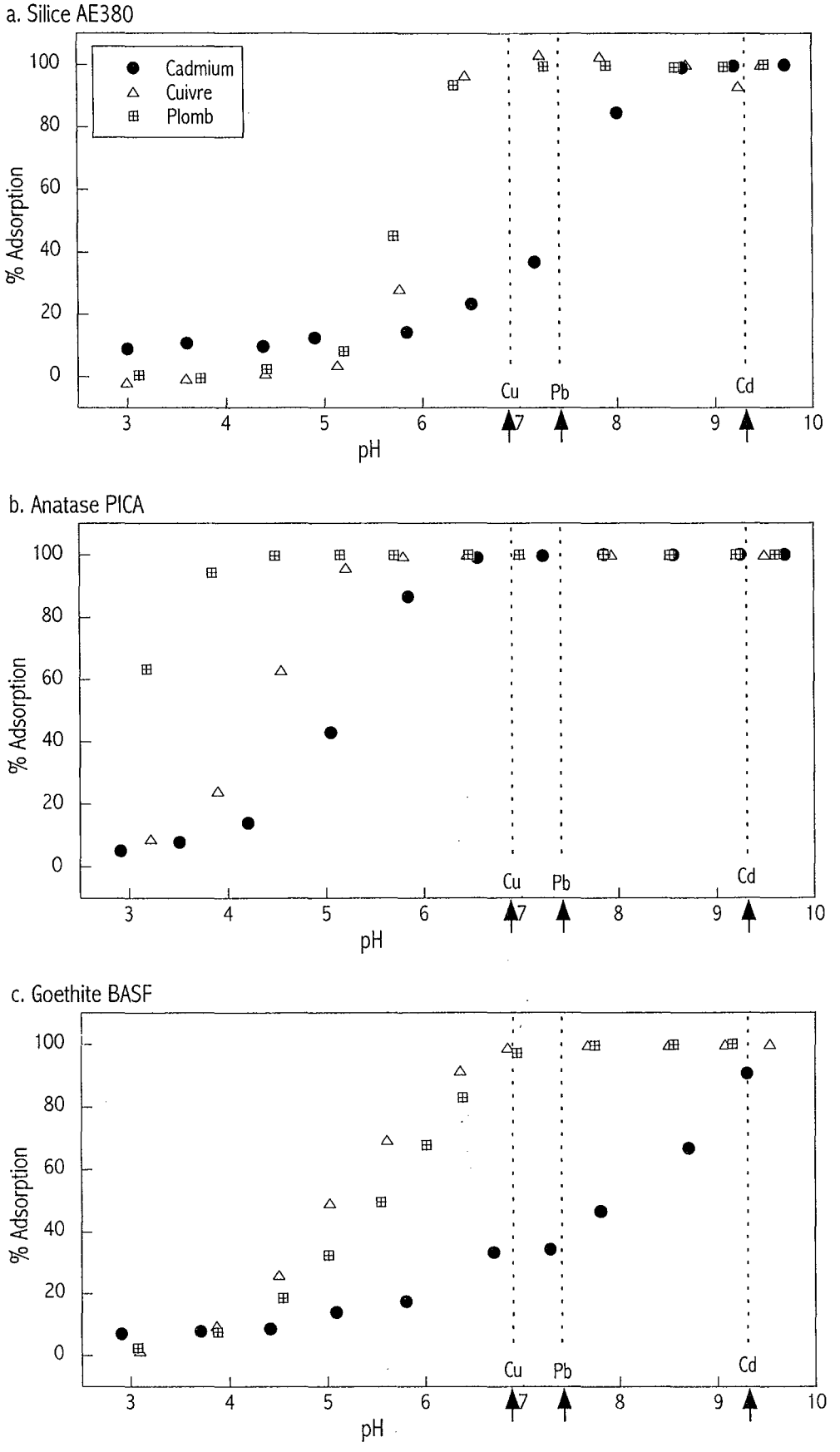


Figure IV.1 : Seuils d'adsorption de Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+} avec $[Me^{2+}] = 10^{-3}M$, dans $NaNO_3$ $10^{-2}M$ pour la silice AE380, l'anatase PICA et la goethite BASF. Les flèches indiquent le pH d'hydrolyse.

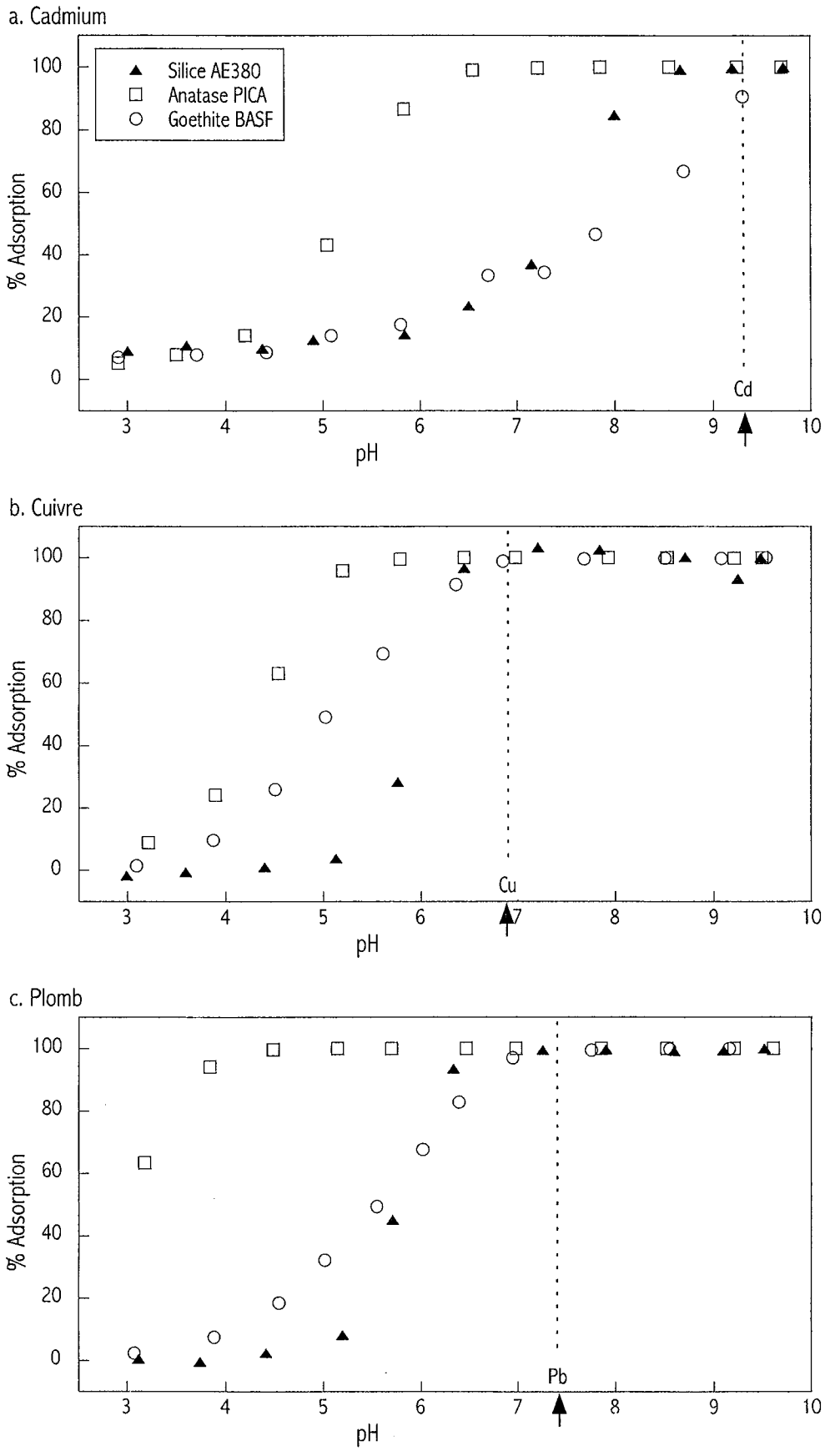


Figure IV.2 : Seuil d'adsorption sur la silice AE380, l'anatase PICA et la goethite BASF avec [Me^{2+}] = 10^{-3}M, dans $NaNO_3$ 10^{-2}M pour Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+}. Les flèches indiquent le pH d'hydrolyse.

IV.A.2.2. Comparaison des solides

L'affinité d'un même cation sur les 3 solides est comparée sur la Figure IV.2.

Pour le cadmium (Figure IV.2.a), on observe que l'anatase présente un seuil à bas pH, et un faible ΔpH. En revanche, la silice et la goethite ont des comportements comparables, avec un seuil est plus élevé, et un ΔpH beaucoup plus important. La progression est alors pH_{50} PICA << pH_{50} AE380 < pH_{50} BASF.

Pour le cuivre (Figure IV.2.b), on note une progression régulière, suivant pH_{50} PICA < pH_{50} BASF < pH_{50} AE380, avec des ΔpH dispersés. Pour le plomb (Figure IV.2.c), l'évolution est semblable à celle observée pour le cuivre, à savoir : pH_{50} PICA << pH_{50} BASF < pH_{50} AE380.

IV.A.3. Discussion, Conclusion

Pour chacun des solides, on constate que les seuils d'adsorption et l'influence des différents cations sont comparables à ceux répertoriés dans la littérature. Pour les silices, SCHINDLER *et al.* (1976) ont mis en évidence sur une silice de même nature (AE200 Degussa), les mêmes évolutions pour les seuils d'adsorption du cadmium, du cuivre et du plomb. Pour l'anatase, LUDWIG et SCHINDLER (1995) ont montré un seuil à pH_{50} à 4.8, pour un ΔpH de 2.3 (concentration initiale en Cu(II) 0.8 10^{-3}M, dans KNO_3 10^{-1}M). Ces valeurs sont comparables à celles obtenues ici. Pour les oxyhydroxydes de fer amorphe, BENJAMIN et LECKIE (1981) ont observé les mêmes tendances que dans ce travail.

Il est plus délicat de comparer rigoureusement, pour un même cation métallique, les différents solides, dans la mesure où les particularités du solide (surface spécifique, porosité, impuretés de surface, ...) semblent influencer fortement les caractéristiques de l'adsorption. Pour la silice et la goethite, les comportements semblent standards. À l'inverse, l'anatase se distingue largement des 2 autres et présente une affinité très importante quel que soit le cation métallique.

Les faibles ΔpH correspondant à des courbes sigmoïdes, pour lesquelles le pourcentage d'adsorption présente un brusque saut. L'adsorption se produit sur un intervalle de pH réduit. Le cuivre et le plomb, surtout sur la silice et l'anatase, présentent un tel comportement. À l'inverse, les forts ΔpH correspondent à des courbes de pente beaucoup moins marquée. Un tel cas est observé pour le cadmium quel que soit le solide concerné. L'étendue de l'adsorption sur un large intervalle de pH suggère la superposition de plusieurs phénomènes.

Les valeurs de pH d'hydrolyse des cations métalliques pour une concentration de 10^{-3}M (Paragraphe V.D.3.1 et Annexe F) sont reportées en pointillé sur l'ensemble des graphes. Quel que soit le solide et quel que soit le cation, l'adsorption (pH_{50}) semble se produire avant l'hydrolyse en solution. Il n'est pas possible ici de spécifier la nature exacte des espèces adsorbées ou retenues en surface. Seules sont connues les valeurs globales de quantités adsorbées et il n'est pas envisageable de préciser si ce qui est considéré comme quantité adsorbée n'est pas plutôt liée à l'hydrolyse et à la précipitation.

La position du seuil par rapport à l'hydrolyse permet néanmoins de vérifier le lien entre la quantité fixée (% Adsorption) et la précipitation due à l'hydrolyse.

Ainsi, pour l'anatase (Figure IV.1.b), le plomb semble s'adsorber à un pH beaucoup plus bas que le pH d'hydrolyse. En revanche, pour le cuivre (Figure IV.2.b) avec la silice AE380 ou la goethite BASF, le maximum d'adsorption est atteint à un pH très proche du pH d'hydrolyse. Il n'est alors pas possible de trancher entre l'adsorption sur la surface, la précipitation, la précipitation en surface. Enfin, les pH d'hydrolyse sont déterminés en solution, et dans l'état actuel des connaissances, il est peu aisé d'estimer clairement le rôle de la surface sur le processus d'hydrolyse.

IV.B. Étude du couple cadmium/silice AE380

La silice présente l'avantage d'avoir une surface négativement chargée sur une large gamme de pH (V.D.1.2). D'autre part, le cadmium est celui des 3 cations métalliques étudiés qui présente l'hydrolyse au pH le plus élevé. Ces propriétés facilitent une étude plus détaillée du couple adsorbant/adsorbat de la silice AE380 et du cadmium. Les mesures de seuils d'adsorption ont été réalisées par mesures radio-isotopiques en collaboration avec W. Janusz du Département de Radiochimie de l'Université Marie Curie-Sklodowska de Lublin, Pologne.

IV.B.1. Principe de la mesure et Protocole expérimental

La méthode consiste en un titrage potentiométrique classique en continu, en présence d'une quantité initiale de cadmium marqué (^{109}Cd) et au cours duquel des prélèvements à différents pH sont analysés par dosage isotopique. Le titrage potentiométrique et l'étude de la charge de surface faisant l'objet d'un chapitre spécifique (chapitre V), seuls les résultats concernant l'adsorption du cadmium sont exposés dans ce paragraphe. Cependant, le protocole de titrage utilisé étant légèrement différent, il est détaillé dans sa totalité.

IV.B.1.1. Titrage potentiométrique

La charge de surface de la silice AE380 est déterminée par titrage potentiométrique d'une suspension (10 g/l) et de l'électrolyte seul. Ces titrages sont réalisés dans le sens acide-base, dans un réacteur en téflon thermostaté à 25 °C et sous atmosphère d'azote.

Les mesures de pH sont effectuées par un *PHM240 (Radiometer)* avec une électrode de verre *G-201-8G* et une électrode de référence au calomel *REF-451* avec double jonction électrolytique. L'ensemble des appareils est connecté à un ordinateur chargé de gérer l'acquisition des données. Le titrant est ajouté à partir d'une burette automatique Metrohm 655 Dosimat. Le code de calcul gère l'acquisition avec une consigne de dérive de pH inférieure à 0.002 unité pH/minute.

IV.B.1.2. Adsorption des ions

Les mesures d'adsorption de cadmium sont réalisées avec le même équipement que pour les titrages potentiométriques. Le pH initial de la solution $NaClO_4$ (50 ml) est ajusté à pH ≈ 3 par addition d'acide $HClO_4$ 0.1 M. L'élimination du dioxyde de carbone est ensuite assurée par un flux continu d'azote. Le radio-isotope ^{109}Cd (DuPont) est ajouté de manière à obtenir la quantité initiale en cadmium désirée. Le cas échéant, on complète cet apport en ^{109}Cd par addition de solution $Cd(ClO_4)_2$ à 0.05 M. Après addition de 500 mg de silice AE380, la stabilisation est attendue pendant environ 30 minutes. Après équilibre, 0.5 ml de suspension sont prélevés puis ultracentrifugés. La réactivité du surnageant de chaque échantillon est analysée par un compteur à liquide de scintillation BECKMAN 5000TD. La densité d'adsorption des cations marqués ainsi mesurée permet de calculer la quantité adsorbée à l'aide des formules suivantes :

$$C_r = C_o \frac{N_r - N_t}{N_o - N_t}$$

avec C_o la concentration initiale de Cd (II) et C_r la concentration d'équilibre en Cd (II) [mole/dm^3], N_o le taux de comptage avant adsorption, N_r le taux de comptage après adsorption et N_t le bruit de fond du comptage [cpm]. L'adsorption d'ions est alors donnée par la méthode des restes :

$$A = \frac{V_{el}(C_o - C_r)}{m\,S}$$

où m est la masse de l'adsorbant [g], V_{el}, le volume dans le réacteur [dm^3] et S la surface spécifique de l'adsorbat [m^2/g].

Ces expériences de seuils d'adsorption ont été réalisées dans $NaClO_4$ à différentes forces ioniques (10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3} M) avec différentes quantités initiales de Cd^{2+} (de 3.10^{-8} M à 10^{-3} M). Le Tableau IV.2 récapitule l'ensemble des expériences réalisées.

[Cd^{2+}] initiale	10^{-3} M	10^{-4} M	10^{-5} M	10^{-6} M	3.10^{-7} M	10^{-7} M	3.10^{-8} M
Force ionique	10^{-1} M	10^{-1} M 10^{-3} M	10^{-1} M 10^{-3} M	10^{-1} M 10^{-2} M 10^{-3} M	10^{-1} M 10^{-3} M	10^{-1} M 10^{-2} M 10^{-3} M	10^{-1} M 10^{-3} M

Tableau IV.2 : Récapitulatif des expériences de seuils d'adsorption pour le couple silice AE380/cadmium.

IV.B.2. Résultats

IV.B.2.1. Influence de la force ionique

Les courbes ci-dessous (Figure IV.3 et Figure IV.4) représentent les seuils d'adsorption du cadmium sur la silice AE380 avec une concentration initiale en Cd^{2+} respectivement de 10^{-6} et 10^{-7} M.

À pH donné, les quantités adsorbées augmentent lorsque la force ionique diminue. La Figure IV.5 montre d'autre part l'évolution des paramètres pH_{50} et ΔpH en fonction de la force ionique. Il apparaît que, quelle que soit la concentration en cation métallique, l'augmentation de la force ionique provoque l'augmentation du pH_{50} et la diminution du ΔpH (Figure IV.5). Le seuil est déplacé vers des pH plus basiques, de 5.8 à 7.4 ou 7.5 lorsque la force ionique augmente. La diminution du ΔpH (de 2.2 ou 2.1 à 1.6) correspond quant à lui à des sauts de pH plus brusques, c'est à dire à des courbes de pentes plus accentuées.

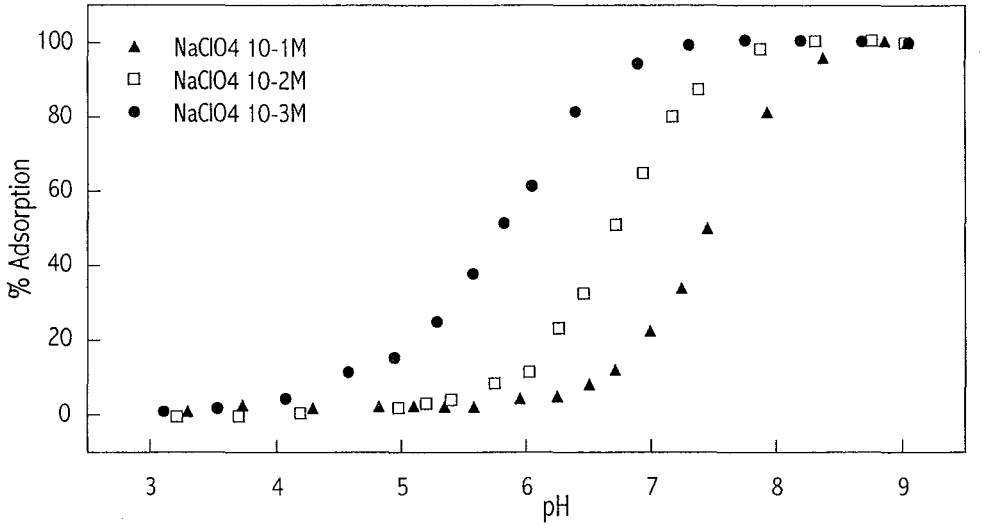


Figure IV.3 : Seuil d'adsorption du Cadmium sur la silice AE380. Influence de la force ionique pour une concentration initiale en cadmium de 10^{-6}M.

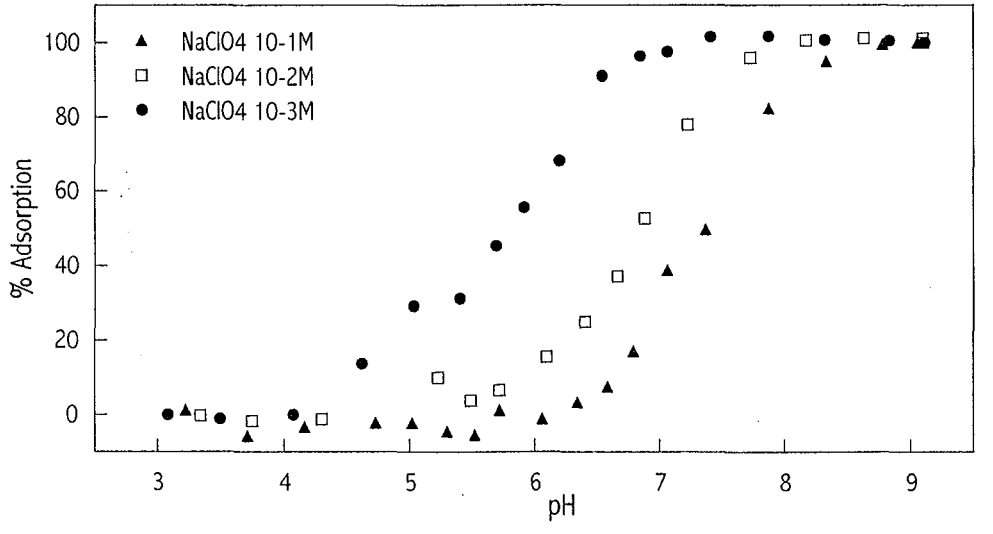


Figure IV.4 : Seuil d'adsorption du Cadmium sur la silice AE380. Influence de la force ionique pour une concentration initiale en cadmium de 10^{-7}M.

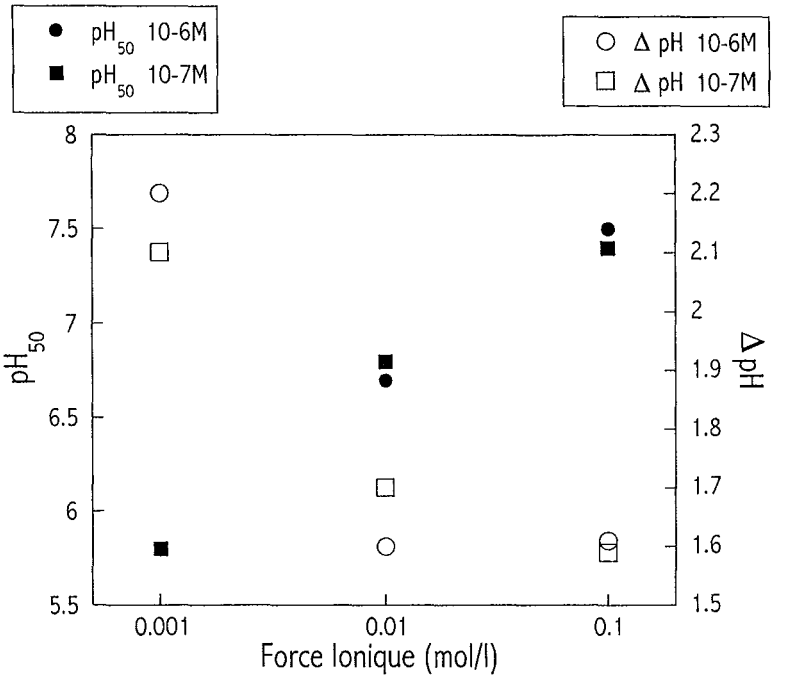


Figure IV.5 : Influence de la force ionique sur les valeurs de pH_{50} et ΔpH.

IV.B.2.2. Influence de la concentration initiale en cadmium

La Figure IV.7 représente les seuils d'adsorption du cadmium sur la silice AE380à différentes concentrations initiales, pour 3 forces ioniques en $NaClO_4$. Pour chaque force ionique, on peut alors comparer l'influence de concentration initiale en cadmium. Pour les forces ioniques de 10^{-1}M et 10^{-2}M, toutes les courbes sont resserrées autour d'une courbe moyenne. Pour la force ionique $NaClO_4$ 10^{-3}M, les seuils d'adsorption correspondant aux différentes concentrations initiales sont bien différenciés. Les évolutions en terme de pH_{50} et de ΔpH pour la force ionique 10^{-1}M et 10^{-3}M sont représentées sur la Figure IV.6.

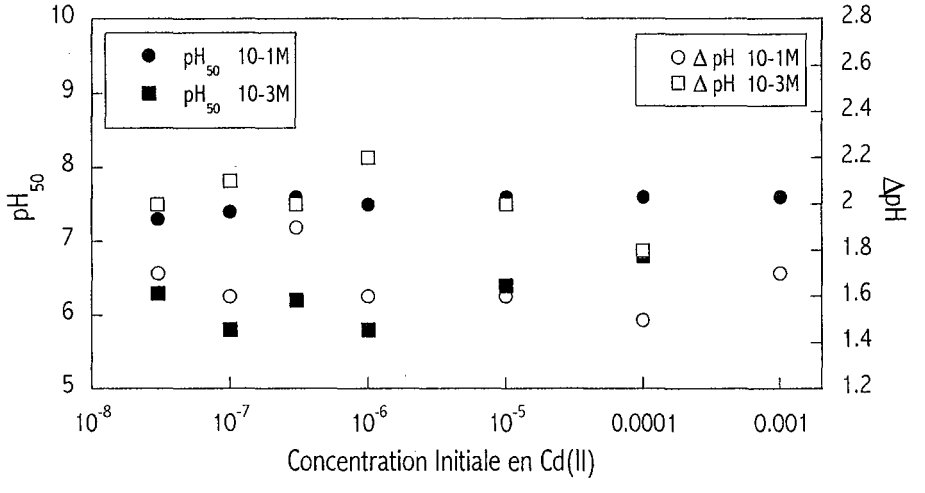


Figure IV.6 : Influence de la concentration initiale en cadmium sur les valeurs de pH_{50} et ΔpH.

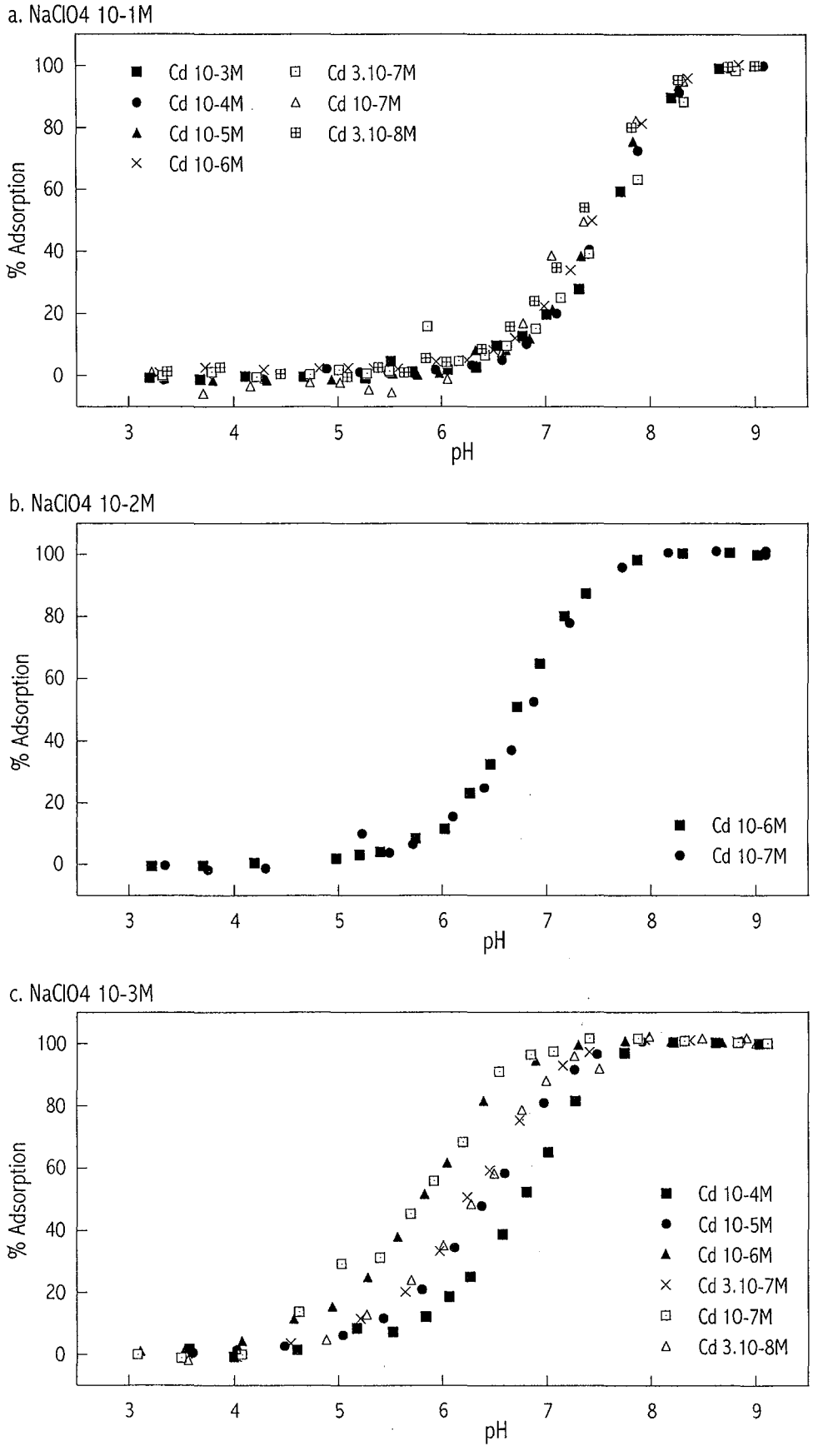


Figure IV.7 : Seuil d'adsorption du Cadmium sur la silice AE380. Influence de la concentration initiale pour une force ionique $NaClO_4$ de 10^{-1}M (a), de 10^{-2}M (b) et de 10^{-3}M (c).

Les valeurs de pH_{50} pour la force ionique 10^{-1}M sont stables, entre 7.3 et 7.6, alors que celles correspondant à la force ionique 10^{-3}M augmentent légèrement, de 5.8 à 6.8 lorsque la concentration initiale en cadmium augmente. En ce qui concerne le ΔpH qui représente le caractère plus ou moins accentué et brusque de l'adsorption, il est difficile d'observer une tendance globale. Il convient de préciser ici que ces mesures ont été réalisées en 2 séries. Ceci pourrait justifier l'irrégularité de certains points dans les figures IV.5 et IV.6.

Le nombre de points expérimentaux pour les différentes concentrations initiales permet d'interpoler les données de concentrations à l'équilibre et de quantités adsorbées à pH donné. Il est alors possible de déterminer l'isotherme d'adsorption pour différents pH ou différentes forces ioniques. En termes d'influence de la force ionique ou de la concentration initiale, le format habituel de tracé des isothermes (Qads = f(Ceq)) n'apporte pas d'informations supplémentaires à celles obtenues par le tracé des seuils. En revanche, le tracé en log-log pour différentes conditions (pH et force ionique)(Figure IV.8) montre l'existence de droites de pentes comprises entre 0.84 et 0.96.

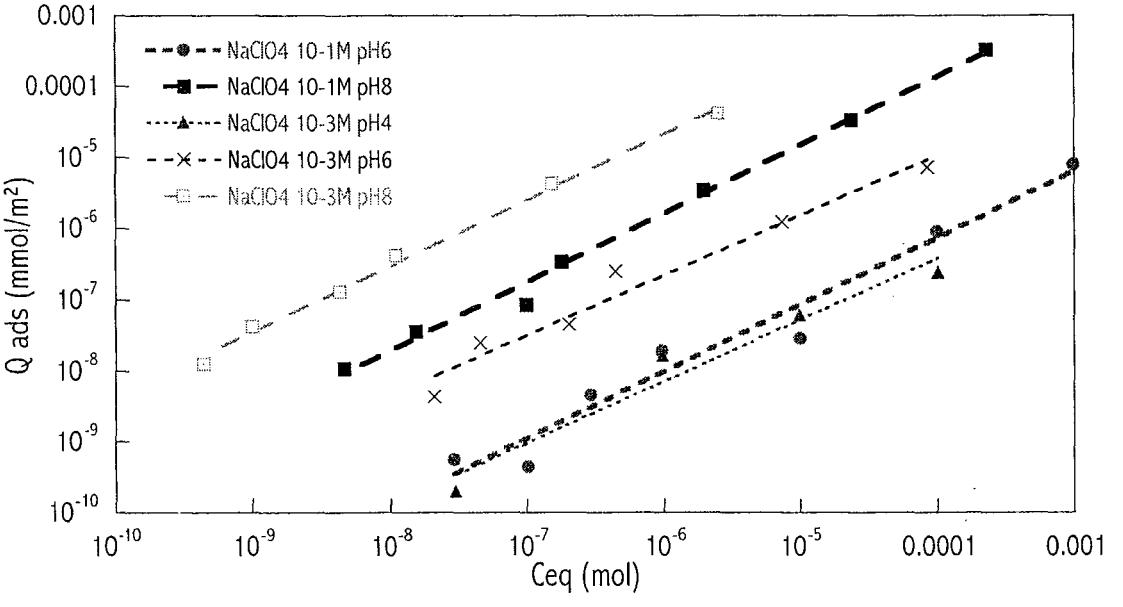


Figure IV.8 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur la silice AE380 : Influence du pH et de la force ionique.

IV.B.3. Discussion, Conclusion

L'augmentation de la quantité adsorbée lorsque la force ionique diminue montre que l'effet d'écran (Paragraphe V.D.1.1) de l'électrolyte est moindre lorsque la force ionique est plus basse. Ceci permet alors une diffusion plus facile des cations à proximité de la surface, et leur adsorption est alors facilitée. La diminution du pH_{50} et du ΔpH qui accompagne la diminution de la force ionique montre que l'adsorption se produit à pH plus acide, et sur un intervalle de pH plus réduit. D'autre part, l'effet de l'augmentation de la force ionique se traduit une compétition plus accentuée entre le cadmium et les

ions de l'électrolyte vis-à-vis de la surface. Lorsque la force ionique augmente, les quantités plus élevées de sodium sur la surface sont plus difficiles à déplacer.

La stabilité de pH_{50} pour $NaClO_4$ 10^{-1}M, ainsi que pour $NaClO_4$ 10^{-2}M, montre que la force ionique est un facteur limitant à l'adsorption. Quelle que soit la concentration initiale en cadmium, l'adsorption se produit aux mêmes pH.

L'obtention de droites dans un tracé log-log met en évidence une adsorption de type Freundlich pour laquelle l'équation de l'isotherme d'adsorption est donnée par $Q_{ads} = k \times C_{eq}^{n}$. Les pentes [0.84-0.96] sont plus élevées que celles observées par BENJAMIN et LECKIE (1981) par adsorption de cadmium sur des oxy-hydroxydes de fer amorphe (0.66). Du fait de l'interpolation employée afin d'obtenir les données, les points sont dispersés et la détermination des pentes est entachée d'une erreur minimum de ± 0.06. Il n'est actuellement pas possible d'étudier l'influence du pH ou de la force ionique par ce moyen.

IV.C. CONCLUSION

La détermination des seuils d'adsorption a permis de mettre en évidence les quantités retenues en surface en fonction de la concentration en protons H^+ (ou en hydroxyles OH^-) dans le système. Dans le cas précis de la silice AE380 et du cadmium, l'influence de la force ionique et celle de la quantité initiale de cation métallique ont pu être étudiées. Compte tenu du phénomène d'hydrolyse, la détermination des seuils doit davantage être considérée comme l'étude globale des espèces précipitées, fixées et adsorbées.

L'influence du pH lors de la sorption des cations métalliques est encore sujette à polémique. Certaines approches considèrent désormais comme essentielle l'étude de l'échange entre le cation et le proton (ROBERTSON et LECKIE 1998). D'autres auteurs (FOKKINK *et al.* 1987) définissent un rapport de coadsorption qui est le nombre de OH^- coadsorbé avec chaque ion métallique adsorbé à un pH donné. Ce rapport r_{OH} est utilisé comme une donnée importante lors de la modélisation.

Des tracés d'isothermes ont été réalisés par interpolation des données de seuil d'adsorption à pH donné. Cependant, le nombre de points expérimentaux pour chaque isotherme est insuffisant. Des essais d'adsorption de cadmium, cuivre et plomb à l'aide d'électrodes spécifiques ont d'ores et déjà été mis en œuvre. Dans l'état actuel des travaux, les difficultés techniques rencontrées ne permettent actuellement pas d'utiliser ces résultats.

Les observations des espèces formées à la surface lors de l'adsorption de cations métalliques (et de la coadsorption d'OH^-) font l'objet de nombreuses études spectroscopiques, notamment en EXAFS (ROE *et al.* 1991, SPADINI *et al.* 1994, O'DAY *et al.* 1996, BARGAR *et al.* 1999, RANDALL *et al.* 1999). Cependant, les observations sont parfois limitées en raisons des restrictions en terme de limite de détection par exemple. D'autres part, les observations sont généralement réalisées sur poudre sèche. La préparation des échantillons est alors soumise à une étape de séchage des produits, étape qui

est fréquemment à l'origine d'artéfact. Il convient alors de développer des spectroscopies permettant des observations in situ et en présence d'eau (spectroscopie Raman in situ, spectroscopie infrarouge en réflexion totale atténuée (ATR)).

Les mesures telles qu'elles ont été réalisées ici permettent essentiellement de déterminer les phénomènes en solution. L'hydrolyse des cations métalliques n'est pas indépendante de la phase solide qui se trouve dans le réacteur. L'étude de l'adsorption d'hydroxyles (titrage potentiométrique) en présence de cations métalliques pourra renseigner plus précisément sur les interactions entre les phases en présence, notamment en terme de modification de la surface.

Chapitre V

Caractérisation de la Charge de Surface

V. CARACTÉRISATION DE LA CHARGE DE SURFACE

Le dernier chapitre consacré à l'étude expérimentale de l'interface solide/électrolyte concerne la charge de surface analysée par titrage potentiométrique. Le titrage potentiométrique est une technique fréquemment utilisée en solution pour déterminer les acidités ou les constantes de dissociation (pK) des espèces en solution. Les premières applications du titrage aux surfaces de solides en suspension datent des années 60 (PARKS et DE BRUYN 1962, ONODA et De BRUYN 1966). Les diverses méthodes présentées ci-dessous sont appliquées à des surfaces de nature très différentes : surfaces minérales (oxydes, sulfures), surfaces organiques (latex, micelles de surfactant) ou surfaces biologiques (bactéries, champignons).

Dans un premier temps, le principe du titrage potentiométrique adapté à l'étude de l'interface solide-liquide est redéfini, notamment en terme de détermination du point de charge nulle et de calcul de la densité de charge de surface.

Dans ce travail, les titrages potentiométriques ont aussi été employés suivant l'objectif de la détermination de point de charge nulle et de charge de surface. Mais l'objectif général étant l'étude de l'hétérogénéité, et les résultats de mobilité électrophorétique et de seuils d'adsorption n'apportant pas les informations recherchées, le proton associé au titrage potentiométrique a été utilisé comme sonde de cette hétérogénéité superficielle. Les mêmes résultats expérimentaux seront utilisés en tant qu'isothermes d'adsorption de protons ou d'hydroxyles suivant la procédure *DIS* appliquée à l'interface solide/électrolyte (Chapitre VI). Cette démarche nécessite de disposer de courbes à forte densité de points permettant d'exploiter les moindres modulations et fluctuations des courbes expérimentales. Pour ces raisons, un titrateur haute-résolution a été mis au point. Les étapes du développement de l'appareil et de la mise au point d'un protocole précis et rigoureux sont exposées.

Enfin, les résultats obtenus sur les 3 solides étudiés, la silice AE380, l'anatase PICA et la goethite BASF, sont examinés. L'influence de différents paramètres a alors été étudiée : pH et force ionique, fond ionique, température et présence de cations métalliques.

V.A. DÉTERMINATION DE LA CHARGE DE SURFACE

V.A.1. Principe du titrage potentiométrique

Le titrage potentiométrique consiste à suivre l'évolution du pH d'une solution ou d'une suspension (électrolyte + particules solides) en fonction de la quantité de titrant (acide ou base) ajoutée. La courbe brute tracée est pH = f(volume titrant ajouté). Pour un solide, le titrage potentiométrique correspond à l'adsorption de protons ou d'hydroxyles sur les sites de surface. Les protons H^+ et hydroxyles OH^- sont appelés les ions déterminant le potentiel (IDP ou *PDI = potential determining ions*). Dans le cas d'une suspension, afin d'avoir accès à l'information relative uniquement

à la surface, il est nécessaire de soustraire à la courbe totale, qui correspond à l'ensemble {solide + électrolyte}, la contribution des espèces en solution (Figure V.1). Le choix de la courbe de référence utilisée pour la cette soustraction est discuté au paragraphe V.C.2.

L'une des techniques classiques de titrage potentiométrique est la méthode dite en "batchs". Elle consiste à ajouter à différentes suspensions de même pH initial (pH naturel) des volumes donnés croissants de titrant. On représente ensuite pour chaque suspension (ou chaque batch), la variation de pH consécutive à l'addition de titrant. Chaque point de la courbe correspond alors à une suspension différente. Cette technique présente le risque d'apparition de discontinuités dans la courbe (problèmes d'échantillonnage par exemple) et les courbes sont limitées en nombre de points du fait de la lourdeur du protocole expérimental et de la consommation en solide. En revanche, dans la technique du titrage en réacteur et en continu, des volumes de titrant sont ajoutés progressivement à une seule et même suspension. L'ensemble de la courbe est obtenu à partir de la même suspension, et il est possible d'obtenir de façon plus continue et plus régulière un grand nombre de points de mesure.

Les résultats expérimentaux sont utilisés de 2 manières différentes : soit l'on cherche uniquement le point particulier où la charge de surface s'annule (PCN ou point de charge nulle, voir paragraphe V.A.2), soit la courbe complète σ_0 en fonction du pH est calculée puis compilée lors de phases de modélisation afin d'obtenir les caractéristiques de l'interface (paramètres relatifs aux propriétés électriques de la double couche et constantes thermodynamiques de réactions d'ionisation et de complexation).

V.A.2. Le point de charge nulle

V.A.2.1. Détermination expérimentale

V.A.2.1.1. Définitions

Suivant les différents types de charges que l'on examine (charge liée aux protons, liée aux ions adsorbés, charge structurale ...) de nombreux termes définissant les "*Zero Point*" sont utilisés dans la chimie des sols et des colloïdes (Tableau V.1).

Sigle français	Signification abréviation	Sigle anglais	Signification abréviation
PCN	Point de charge nulle	*PZC*	Point of zero charge
PCNN	Point de charge nette nulle	*PZNC*	Point of zero net charge
PCNPN	Point de charge nette de proton nulle	*PZNPC*	Point of zero net proton charge
PCNP	Point de charge nulle primitif	*PPZC*	Pristine point of zero charge
PESN	Point d'effet de sel nul	*PZSE*	Point of zero salt effect
PTN	Point de titrage nul	*ZPT*	Zero point of titration
PIE	Point isoélectrique	*IEP*	Isoelectric point

Tableau V.1 : Définitions des points de charge nulle. Correspondance des termes français et anglais.

PARKER *et al.* (1979), estimant les termes classiques tels que point de charge nulle (PCN) ou point isoélectrique (PIE) beaucoup trop vagues, suggèrent les appellations telles que "point d'effet de sel nul" (PESN) et "point de charge nette nulle" (PCNN). SPOSITO (1981, 1998) propose à son tour le terme de "point de charge nette de proton nulle" (PCNPN). BOWDEN *et al.* (1977) ont utilisé les expressions "point isoélectrique du solide" (PIES) et "point de charge nulle primitif" (PCNP). HENDERSHOT (1978) utilise d'autre part le "point de titrage nul" (PTN ou ZPT) ...

Ainsi, la littérature montre que selon les auteurs, il n'y a pas toujours équivalence entre les termes et les définitions. En effet, un même point de la courbe expérimentale correspond à plusieurs appellations ou significations suivant les auteurs, et inversement, une même appellation n'a pas forcément le même sens d'un point de vue expérimental. Chacun de ces points correspond à la fois à un plan particulier de l'interface et à une méthode de mesure spécifique.

Dans cette étude, les définitions suivantes sont utilisées. Le point de charge nulle ou PCN est le point où la densité de charge de surface notée σ_0 s'annule. Pour rappel, le point isoélectrique ou PIE est le point pour lequel le potentiel zêta (ζ) (ou la mobilité électrophorétique) s'annule. Ces points correspondent ou non au point de concours des courbes réalisées à différentes ioniques (voir description des résultats expérimentaux).

V.A.2.1.2. Protocoles expérimentaux

Le "point de charge nulle" peut être déterminé à partir du titrage potentiométrique de la surface lors du calcul simultané de la densité de charge de surface σ_0 pour différentes forces ioniques. D'autres méthodes plus simples à mettre en œuvre ont été développées pour ne déterminer que la valeur du PCN, soit expérimentalement, soit à partir de considérations théoriques (Paragraphe V.A.2.2).

À cet égard, la méthode dite du "pH drift" a été utilisée sous des formes très différentes. Elle consiste à modifier les paramètres de la suspension (force ionique, rapport solide-liquide) de manière à trouver par ajustements successifs les conditions pour lesquelles le pH reste stable malgré les modifications du milieu. Le pH final obtenu est considéré comme le PCN. Pour AHMED (1966) puis TEWARI et CAMPBELL (1976), la méthode consiste à ajouter dans des solutions de pH initial différent une quantité donnée d'oxyde, et ce jusqu'à trouver le pH où l'addition d'oxyde ne modifie pas le pH. NOH et SCHWARZ (1989) puis ZALAC et KALLAY (1992) développent une technique appelée "*mass titration*". Elle consiste à titrer la surface en ajoutant des quantités croissantes d'oxydes. La suspension atteint alors un pH stationnaire qui détermine le PCN. Un titrage potentiométrique classique (pH = f(volume ajouté)) sur une suspension de rapport solide/liquide déterminé par la *mass titration* vient confirmer les données. KOSMULSKI *et al.* (1994) ont mis au point une technique dite de titrage par

l'électrolyte support qui consiste à trouver le pH pour lequel des ajouts successifs de solution saturée en sel n'entraînent pas de variations du pH.

V.A.2.2. Détermination théorique

Diverses théories ont été développées pour déterminer le PCN à partir de données cristallographiques, cristallochimiques ou électrostatiques. PARKS et DE BRUYN (1962) trouvent qu'il est possible d'estimer le PCN des oxydes à partir de la connaissance du minimum de solubilité du solide et du PIE de la solution d'hydroxo-complexe du même métal. Avant même l'utilisation du principe de valence électrostatique de PAULING, PARKS (1967) donne l'expression de la valeur théorique du PIE en fonction de la charge du cation et de la somme des rayons du cation et de l'oxygène. Le principe de PAULING est ensuite employé par de nombreux auteurs (YOON *et al.* 1979, BLEAM 1993). La valence de liaison, calculée à partir de la charge formelle divisée par le nombre de coordination, ainsi que des données cristallographiques comme la distance métal/hydrogène ou métal/oxygène, permettent de calculer le PCN ou le point de charge nette de proton nulle (PCNPN). SVERJENSKY (1994) introduit aussi des notions concernant la théorie de solvatation électrostatique. Il détermine une relation qui donne une estimation du PCNP en fonction de la constante diélectrique du solide et du rapport entre la force de la liaison électrostatique et la longueur de la liaison cation/hydroxyle.

Une corrélation entre le point de charge primitif (PCNP) et l'électronégativité du métal peut aussi être établie (BUTLER et GINLEY 1978, GONZALES et SARAIVA 1994). Cette corrélation est valable dans les cas des oxydes, mais aussi dans le cas du PIE des sulfures (BEBIE *et al.* 1998) bien que l'oxydation de surface altère la qualité des résultats expérimentaux et que l'intervalle couvert par les PIE des sulfures est beaucoup plus restreint ($0 < PIE < 4$).

Les premières formules établies étaient valables pour des oxydes simples. Pour les mélanges d'oxydes, il a été admis pendant longtemps que le PCN moyen d'un mélange d'oxydes était la somme pondérée (par rapport au pourcentage atomique) des PCN (PARKS 1967). Cette hypothèse est de plus en plus remise en cause d'un point de vue théorique comme d'un point de vue expérimental, notamment du fait des interactions qui peuvent exister entre les différents types de sites (SHEN *et al.* 1999). Certaines de formules citées ci-dessus ont cependant été établies afin d'être applicables à des oxydes complexes (YOON *et al.* 1979).

Il apparaît cependant impossible de définir un "vrai" PCN (KOSMULSKI 1997). La littérature donne un ordre de grandeur des valeurs standards des PCN obtenues pour un même oxyde (PARKS 1967). Suivant les oxydes concernés, l'intervalle des valeurs observées est plus ou moins grand et dépend fortement des conditions expérimentales (conditionnement, mesure, ...), du mode de synthèse, de la nature du fond ionique, du taux de pureté, du polytype, de la cristallinité des échantillons

V.A.3. Calcul de la densité de charge de surface

La Figure V.1 montre un exemple de courbe pH = f(V) avec l'ensemble des points expérimentaux. Le nombre de points expérimentaux varie de 100 à 400 suivant la nature du système (suspension ou solution), la force ionique ou la procédure utilisée.

À partir des données expérimentales de titrage potentiométrique, différentes méthodes de calcul de la densité de charge de surface (σ_o) sont présentées dans la littérature. La définition de base fréquemment citée en référence est celle utilisée par BÉRUBÉ et DE BRUYN (1968). Ils considèrent que la densité d'adsorption est donnée par la formule suivante :

$$\sigma_o = F \cdot \left(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} \right) \qquad \text{Eq. V-1}$$

avec F la constante de Faraday. L'expression de Γ_{H+}-Γ_{OH-} est donnée ci-dessous.

$$\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-} = \frac{1}{m \cdot S} \cdot \left[\Delta M - \left[V_2 \cdot \left(C_{H^+} - C_{OH^-} \right)_2 - V_1 \cdot \left(C_{H^+} - C_{OH^-} \right)_1 \right] \right] \qquad \text{Eq. V-2}$$

où S et m sont respectivement la surface spécifique de l'échantillon et la masse de solide, ΔM est la quantité de titrant (acide ou base) ajoutée, V représente le volume de solution, et C_{H+} (ou C_{OH-}) donne la concentration de H^+ (ou OH^-) en solution. Les indices 1 et 2 font référence aux concentrations avant et après l'addition de titrant. Cette équation considère implicitement que l'adsorption du CO_2 atmosphérique et la dissolution du solide sont négligeables.

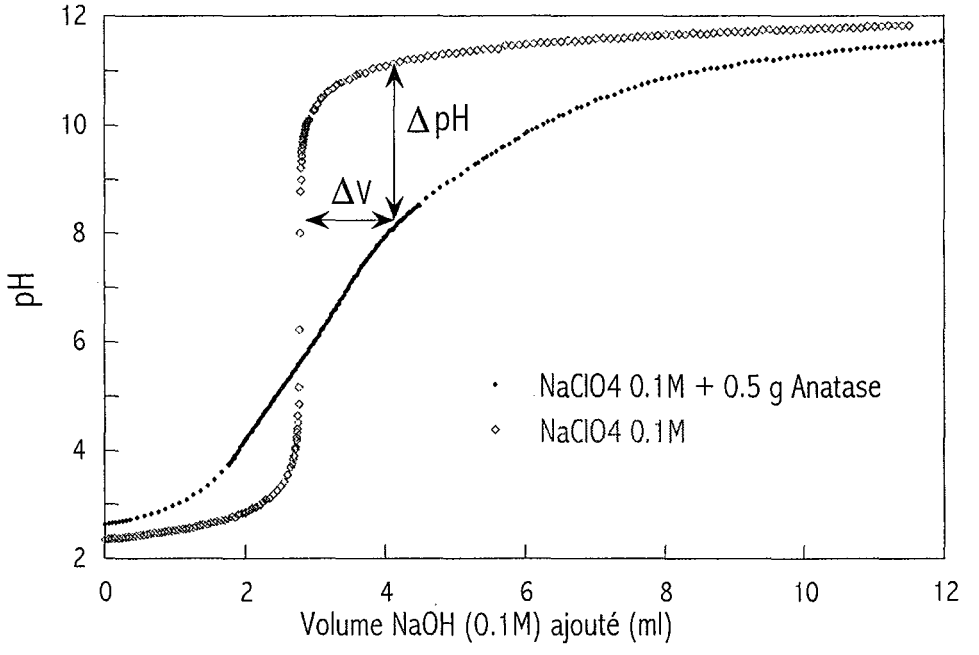


Figure V.1 : Exemple d'évolution du pH en fonction du volume de titrant ajouté, avec ou sans solide (Anatase PICA).

L'équation V-2 est souvent simplifiée par :

$$\sigma_o = \frac{F \cdot \left(C_A - C_B + [OH^-] - [H^+]\right)}{A} \qquad \text{Eq. V-3}$$

où A est la surface de solide dans le réacteur, C_A et C_B sont les concentrations d'acide ou de base après addition de titrant. Dans ce travail, l'équation employée est l'une des formules simplifiées données par JANUSZ (1999) :

$$\sigma_o = \frac{F \cdot C \cdot \Delta V}{m \cdot S} \qquad \text{Eq. V-4}$$

avec ΔV la différence entre le volume de titrant ajouté à la référence (V_e) et celui ajouté à la suspension (V_s), pour atteindre un même pH ($\Delta V = V_s - V_e$), F la constante de Faraday, C la concentration de la base, S et m respectivement la surface spécifique de l'échantillon et la masse de solide. En comparant les variations de concentration de H^+ ou OH^-, pour un volume donné d'acide ou de base, la charge de surface peut aussi être calculée suivant l'équation ci-dessous :

$$\sigma_o = \frac{V_{el} \cdot \left(10^{pH_e} - 10^{-pH_s} - 10^{-14+pH_e} + 10^{-14+pH_s}\right)}{S \cdot m} \qquad \text{Eq. V-5}$$

où pH_e est le pH de l'électrolyte de référence, pH_s est le pH de la suspension après addition d'un volume ΔV d'acide ou de base.

Le choix de la valeur de la surface spécifique est sujet à polémique. Les travaux de LÜTZENKIRCHEN (1996)(Annexe H) montrent que les surfaces obtenues par différentes techniques présentent d'importantes disparités. Les valeurs les plus couramment utilisées sont celles données par la méthode BET appliquée aux isothermes d'adsorption d'azote. Il a cependant été établi que la méthode BET ignore une partie du domaine microporeux (Paragraphe III.E.3 et III.F.3). D'autre part, l'utilisation des isothermes d'adsorption d'azote fausse les paramètres relatifs à l'interface solide/eau. Les résultats diffèrent en effet selon l'affinité de l'eau pour la surface. Cependant, afin de comparer les résultats de ce travail avec ceux de la littérature, les calculs ont été menés avec l'estimation de la surface BET azote.

V.A.4. Développements expérimentaux récents

Une grande partie des modèles moléculaires concernant l'interface solide/électrolyte a été obtenue et établie à partir d'observations macroscopiques, de manière empirique et globale. De nombreuses améliorations techniques récentes (microscopies, spectroscopies) tendent à développer des méthodes expérimentales qui permettraient des observations plus directes et plus localisées des phénomènes de surface.

Les spectroscopies permettent d'étudier les statuts des sites de surface. DOBSON, CONNOR et leurs collaborateurs (1997 et 1999) ont observé la surface par spectroscopie IR en réflexion interne, en parallèle avec une technique dite de titrage de surface sur un échantillon sous forme de film de TiO_2.

Cette technique permet de suivre l'évolution des bandes d'élongation et de vibration des sites de surface lors de l'adsorption de perchlorate de tétraméthylammonium ou de chlorure de sodium à différents pH. EGGLESTON *et al.* (1998) ont couplé 2 techniques d'observations in situ (*STM* et *ATR*) afin d'étudier la complexation de sulfate à la surface d'hématite : il est alors possible d'observer la nature du complexe formé (sphère interne/sphère externe, complexe mono- ou bidentate) ainsi que sa localisation et sa mobilité sur la surface.

La théorie DLVO (DERJAGIN et LANDAU 1941, VERWEY et OVERBEEK 1948) appliquée à la microscopie et à la mesure de forces permet de nombreuses observations in situ. CHOI *et al.* (1999) mesurent les forces d'adhésion de deux surfaces, et relient cette force au nombre d'OH de surface. EGGLESTON et JORDAN (1998) ont travaillé in situ par *SFM* afin de déterminer le PCN à partir de mesure de forces de contact en fonction du pH et de la distance pointe/surface. Selon eux, il n'est pas envisageable que toutes les faces aient le même PCN. Une telle technique, actuellement encore en développement, *permettrait de mesurer les contributions spécifiques à une face cristallographique, et non de procéder à une mesure moyennée telle que les titrages potentiométriques le permettent généralement.* MIYATAMI *et al.* (1998) pratiquent une forme particulière de l'*AFM*, dite *PFM* (*Pulsed Force Mode*). Avec une pointe de Si_3N_4, il est possible de cartographier l'échantillon de quartz recouvert d'alumine et de rendre compte de l'hétérogénéité en terme de PIE ou de PCN.

L'idéal est d'avoir la possibilité d'associer des méthodes expérimentales globales et locales, couplant ainsi plusieurs échelles d'approche : les titrages potentiométriques, les clichés types SFM et l'approche atomistique (BRADY *et al.* 1996).

Le titrage potentiométrique apparaît donc comme une technique classique et relativement "ancienne". De nombreux travaux ont été réalisés en vue de déterminer le ou les PCN ainsi que le calcul de la densité de charge de surface. L'obtention du PCN est une information globale et limitée dans la mesure où il renseigne uniquement sur le point de changement de signe de la surface. L'acquisition des courbes complètes de densité de charge de surface est source d'informations supplémentaires. Via l'utilisation de modèles tel qu'il a été expliqué dans le chapitre II, ces données de σ_0 permettent par exemple d'évaluer le potentiel de surface ψ_0, les constantes de réaction, les paramètres de la double couche ... Le titrateur développé au cours de cette étude, spécifiquement adapté aux besoins spécifiques de ce travail, remplira deux objectifs. D'une part l'obtention des valeurs de PCN et de σ_0 fournira une caractérisation qualitative et globale de l'interface solide/électrolyte. D'autre part, l'approche particulière développée dans le chapitre VI permettra d'analyser les fluctuations de la réactivité du proton ou de l'hydroxyle vis-à-vis de la surface. Ces fluctuations seront alors interprétées comme l'expression de la réactivité des différentes sites de surface.

V.B. DÉVELOPPEMENT D'UN TITRATEUR HAUTE RÉSOLUTION

Le principal objectif de cette étude est d'examiner l'ensemble des informations fournies par les titrages potentiométriques considérés aussi comme des isothermes d'adsorption de protons ou d'hydroxyles. La méthode en batch ne peut être utilisée ici puisque l'on cherche à obtenir des courbes définies de façon continue. L'approche développée dans ce travail nécessite de disposer de courbes de titrage dites haute résolution, à savoir avec un grand nombre de points expérimentaux. De nombreux titrateurs standards sont commercialisés, cependant il est indispensable de pouvoir gérer un grand nombre de paramètres (méthode de titrage, vitesse d'ajout, régulation automatique...) au cours du titrage. Un titrateur semi-automatique haute résolution a donc été développé en collaboration avec Christian MUSTIN du Centre de Pédologie-Biologie de Vandoeuvre-lès-Nancy (MUSTIN *et al.* 2001).

V.B.1. Objectifs et cahier des charges

L'objectif de cet appareil est d'obtenir une courbe de titrage pH = f(volume de titrant) à température constante avec un minimum de 100 points également répartis sur tout l'intervalle de travail. On distingue dans les courbes de titrage (Figure V.1) d'une part les zones tampon où de grands incréments provoquent de faibles variations de pH, et d'autre part les zones sensibles et/ou instables, où de faibles incréments provoquent de brusques sauts de pH. Ceci implique une dynamique du titrage différente pour ces 2 zones. Afin d'obtenir une répartition régulière des points le long de la courbe, une régulation automatique a été mise en place, et le nombre de points par unité de pH a été choisi comme consigne de régulation du système.

Il est d'autre part nécessaire de pouvoir choisir entre le titrage en continu avec régulation sur la vitesse d'ajout ou le titrage incrémentiel avec régulation sur le volume de l'ajout de titrant (à vitesse d'ajout fixe). D'autres paramètres comme le critère de stabilité du pH, le pH final, le maximum de points, le temps de stabilisation imposé entre 2 points (en mode incrémentiel) doivent pouvoir être pilotés. Enfin, le code de pilotage doit permettre d'intervenir à tout moment du titrage sur tous les paramètres.

Le développement de l'appareil s'est fondé d'une part sur le cahier des charges établi ci-dessus, d'autre part sur les appareils déjà existants et enfin sur les données fournies par la littérature (KINNIBURGH *et al.* 1995).

V.B.2. Montage expérimental

Les figures V.3 et V.4 montrent la représentation schématique et les photographies du montage. Le titrateur est composé des éléments suivants :

• Un réacteur thermostaté à double paroi. Le contrôle de la température est assuré par le thermocryostat (*Heto Lab Equipment*, HMT 200 et CBN 8-30) avec une erreur de ± 0.1°C. La

plupart des mesures ont été réalisées à 25°C (condition standard de la thermodynamique). Quelques essais ont été menés à 10 et 40°C. En ce qui concerne l'agitation dans le réacteur, les barreaux magnétiques recouverts de verre borosilicaté ont été préférés à ceux en téflon en raison des problèmes d'abrasion et de désagrégation du téflon. Un agitateur à pales est envisagé afin d'éviter les phénomènes d'attrition. Un flux d'azote est maintenu dans le réacteur afin d'empêcher l'éventuelle carbonatation des solutions et suspensions par le CO_2 atmosphérique.

• Un pHmètre-ionomètre (*Radiometer Copenhagen - Tacussel électronique, gamme Meterlab*, Ion Analyser PHM250) sur lequel il est possible d'adapter différents types d'électrodes : électrode de pH (combinée, de verre, de référence), électrode spécifique, sonde de température. Pour la mesure de pH qui est la donnée fondamentale de cette étude, les électrodes de pH combinées ont été choisies, et ce, malgré le risque posé par la fuite du liquide de remplissage. L'électrode combinée GK2041 (*Radiometer Copenhagen - Tacussel électronique)* à remplissage en KCl saturé est employée. D'autre part une sonde de température sur la gamme [-10, +105°C] (*Radiometer Copenhagen - Tacussel électronique,* T201) a été utilisée.

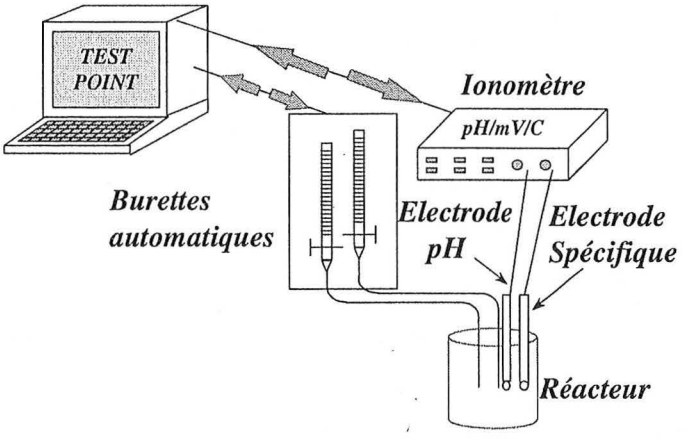


Figure V.2 : Représentation schématique du montage du titrateur.

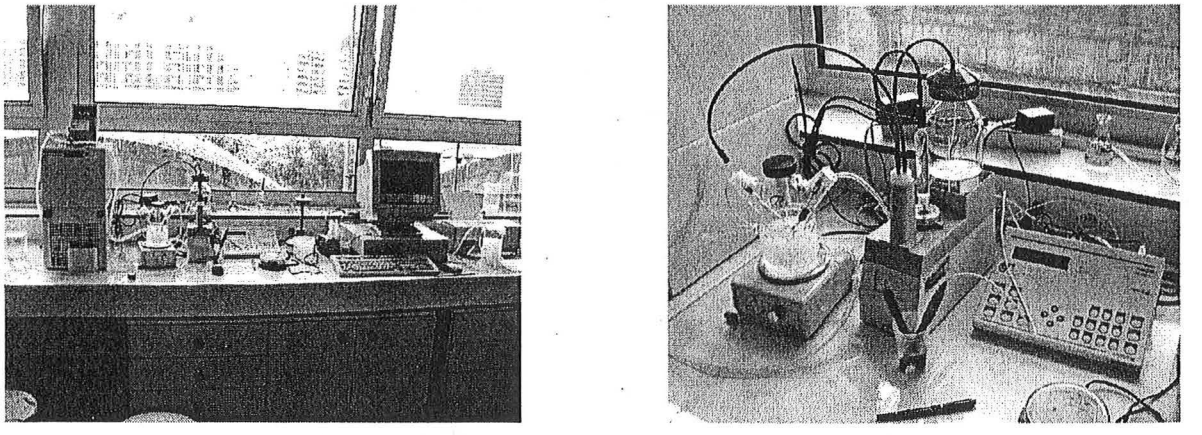


Figure V.3 : Photographies du montage du titrateur.

• Une autoburette (*Radiometer Copenhagen - Tacussel électronique*, ABU 901) sur laquelle un stand de 20 ml a été adapté. Il est possible de choisir entre 2 techniques d'ajout : la première pour laquelle le titrant est ajouté en continu à une vitesse donnée (méthode de quasi-équilibre), et la seconde où des incréments de volumes donnés sont ajoutés à la vitesse choisie (méthode incrémentielle). La vitesse d'ajout peut varier de 0.3 à 60% du volume de la burette par minute soit de 60 µl/min à 12 ml/min dans ce montage. La résolution de la burette est de 1/20 000ème du volume de la burette. L'incrément minimum techniquement possible pour l'appareil est alors de 1 µl, mais pour des raisons de diffusion et de perte de charge, le plus petit incrément est fixé à 5 µl.

Un ordinateur muni de cartes de communication spécifiques assure la gestion des appareils par l'intermédiaire d'un logiciel adapté aux besoins définis ci-dessus.

V.B.3. Programmation

La programmation du titrateur a été réalisée en collaboration avec Christian MUSTIN à partir du logiciel TestPoint™ (*Capital Equipment Corporation*, commercialisé par Keithley). Le paramètre clef de la boucle de programmation est le régulateur automatique. En fonction de la consigne du pas de pH (nombre de points expérimentaux par unité de pH), il détermine soit le volume de l'incrément en titrage incrémentiel, soit la vitesse d'ajout en titrage continu. Dans le cas de la méthode par incrément, après un temps de pause choisi par l'utilisateur, le pH est mesuré, le critère d'acceptabilité ou dérive étant fixé à 1 mV/min. La dérive du pH (point *n*) par rapport au point d'acquisition précédent (point *n-1*) est compilée dans un régulateur PID (proportionnel, intégral et dérivé). Le régulateur calcule alors, compte tenu de la consigne, le volume de l'incrément suivant (point *n+1*). En revanche, dans la méthode dite en continu, le PID régule la vitesse d'ajout.

Le caractère particulier de la mesure et de la régulation du pH ont déterminé le choix des paramètres P, I et D. Finalement, seul le paramètre P a été retenu, et sa valeur a été fixé à 20 %. La zone de liberté dite zone morte n'a pas été utilisée dans notre étude. D'autre part, dans la zone critique (3.5 < pH < 8.5), l'intervalle de réponse du PID a été plus fortement contraint (5 µl < volume de l'incrément < 15 µl). En dehors de la zone critique, les réponses minimum et maximum du PID sont respectivement 5 µl et 100 µl. D'autres études sont entreprises afin de déterminer les paramètres P, I et D optimaux afin que le système s'autorégule aussi bien dans les zones tampons que dans les zones de brusques sauts du pH.

Le programme calcule et trace en continu le pH, la réponse du PID, la dérivée expérimentale et la fonction de Gran en fonction du volume ajouté. La dérivée expérimentale est donnée par la formule ci dessous :

$$DpH = \frac{pH_2 - pH_1}{V_2 - V_1} \qquad \text{Eq. V-6}$$

alors que la fonction de GRAN (1952) est donnée par les expressions suivantes :

$$Fgran = Vtot \cdot 10^{-pH} \text{ pour } pH < 7 \text{ et } Fgran = Vtot \cdot 10^{pH-14} \text{ pour } pH > 7 \qquad \text{Eq. V-7}$$

Cette formulation particulière du titrage potentiométrique permet soit de déterminer les points d'équivalence et les volumes correspondants qui sont utilisés pour évaluer la qualité des courbes de référence ou pour estimer les acidités totales (LIU *et al.* 1999, DU *et al.* 1997), soit d'évaluer le E° de l'électrode de verre (MILIC et DURISIC 1996).

V.C. MISE AU POINT DU PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Les études bibliographiques montrent que la notion de charge de surface et/ou de PCN est très souvent citée et utilisée tant pour une simple description de la surface que pour les besoins de la modélisation. Cependant, seulement très peu de détails sont donnés concernant les appareils utilisés, les protocoles expérimentaux précis et les méthodes de traitement des données. Différentes vérifications ont donc été menées afin de cerner l'ensemble des paramètres à contrôler, tant d'un point de vue technique que concernant le protocole expérimental à mettre en œuvre. Les particularités techniques et pratiques ont tout d'abord été répertoriées, puis le sens du titrage et le choix de la courbe de référence ont été déterminés. Enfin un protocole précis a été mis en place. La majeure partie des expériences est réalisée avec l'électrolyte $NaClO_4$, c'est pourquoi cet électrolyte est généralement cité en tant qu'exemple.

V.C.1. Paramètres "techniques" à contrôler

V.C.1.1. Les solutions

Afin de limiter le nombre d'espèces en solution, d'éviter les interactions des différents cations et anions, entre eux et vis à vis de la surface et enfin de prévenir les risques d'artéfacts, les titrants sont choisis de même nature que l'électrolyte : par exemple pour l'électrolyte $NaClO_4$ le pH est modifié avec NaOH et $HClO_4$. Pour considérer que les courbes obtenues ont été tracées à force ionique constante, les intervalles de pH ont été limités aux valeurs représentées dans le Tableau III.3, présenté au paragraphe III.D.1, et dont les calculs sont détaillés en Annexe D.

Les solutions (électrolyte et titrant) ont été préparées avec de l'eau milliQ (résistivité 18 MΩ). Les réactifs utilisés sont : $NaClO_4$ Aldrich, NaOH Prolabo Normadose, $HClO_4$ Aldrich, KOH Prolabo Normadose, KNO_3 Prolabo Normapur, HNO_3 Prolabo Normapur.

Les titrants sont conservés à l'abri de la lumière et sont préservés de la carbonatation grâce à des granules de chaux sodée. Durant l'heure de stabilisation qui précède le titrage et pendant tout le titrage, le réacteur est maintenu sous un flux continu d'azote. La normalité (ou titre) des titrants a été déterminée à partir du titrage d'oxalate de potassium par NaOH, puis par titrage de NaOH par $HClO_4$.

V.C.1.2. Méthode de titrage

Les 2 méthodes, incrémentielle ou continue, permettent l'une et l'autre d'obtenir des informations complémentaires. La méthode par incrément est préconisée par CONTESCU *et al.* (1997) :

ils ont estimé que ce procédé, utilisé avec un bon critère de stabilité, est plus fiable comparativement à un titrage en continu qui risque de dénaturer les sites de surface et de provoquer les pertes d'informations. Notre choix s'est alors porté sur la méthode incrémentielle. Elle donne les meilleures garanties vis-à-vis de la cinétique de stabilisation, de la simplicité dans la mise en œuvre du protocole expérimental et du choix des paramètres.

Un autre procédé est en cours de développement. Il permet de suivre les variations du système au cours du temps de stabilisation qui suit chaque incrément. Des indications sur l'interface (topologie, topographie, structure dynamique) peuvent en effet être obtenues à partir de l'analyse des cinétiques de stabilisation, appelées aussi cinétiques de relaxation après un saut de pH (POPA *et al.* 1997).

V.C.1.3. Étalonnage du pHmètre

La courbe de calibration E = f(pH) de l'électrode combinée est établie par régression linéaire sur différents tampons pH, avec l'équation suivante :

$$pH = pH_{iso} - \frac{(E - E'^{o})}{|S_{25}|}\frac{T_{25}}{T} \qquad \text{Eq. V-8}$$

avec E = potentiel lu (mV), E'^{o} = potentiel isotherme correspondant à pH_{iso} (mV), pH_{iso} = pH isotherme, S_{25} = pente de la droite à 25°C (mV/pH), T = température d'étalonnage (K), T25 = 298 K. Le pH isotherme pH_{iso} correspond à l'intersection des droites d'étalonnages obtenues à différentes températures avec une même électrode.

L'étalonnage est réalisé quotidiennement avec 5 tampons pH (4 - 5 - 7 - 9 et 10) récent (moins d'une semaine). Les tampons 5 et 9 sont des solutions prêtes à l'emploi *Analyform* (*Labosi, Fischer Scientific*). Les tampons 4, 7 et 10 sont préparés à partir d'ampoules concentrées *Normadose* (*Prolabo*). L'intervalle limite d'acceptabilité de la pente est fixé entre 96% et 103%.

V.C.1.4. Temps de pause

Le temps de pause correspond à la stabilisation entre 2 incréments successifs. La cinétique d'adsorption des protons obéit à 2 régimes successifs (POPA *et al.* 1997 et BÉRUBÉ et DE BRUYN 1968 a). La première réaction, très rapide, est la réaction de protonation (ou déprotonation) de la surface. Une deuxième série de réactions correspond aux phénomènes comme des réarrangements à la surface, ou bien de diffusion à l'intérieur de la particule. L'équilibre de ce second régime est très long et difficilement atteint. Afin d'atteindre l'état de quasi-équilibre (réaction de protonation/déprotonation), le temps de pause entre 2 points a été fixé à 1 minute. La vitesse d'incrément est fixée à 10 ou 15 µl/sec.

Le rapport solide/liquide est déterminé par la surface disponible dans le réacteur, tout en évitant d'avoir une pulpe trop visqueuse. Il est également important de surveiller l'adhésion des particules sur les parois du réacteur et surtout sur le verre de l'électrode, phénomènes qui interfèrent dans la mesure du pH.

V.C.2. Sens de titrage et courbe de référence

V.C.2.1. Sens de titrage

Le titrage peut être conduit de différentes manières :

- du pH acide vers le pH basique en titrant avec NaOH (noté AB),
- du pH basique vers le pH acide en titrant avec $HClO_4$ (noté BA),
- à partir du pH naturel en titrant de part et d'autre avec NaOH et $HClO_4$ (noté NAB).

Les 3 possibilités ont été testées expérimentalement sur l'anatase PICA. Les courbes dans le sens BA présentent un risque de carbonatation très probable. Le sens NAB d'une part pose le problème de la jonction des courbes, et d'autre part il nécessite un temps d'expérience plus long. A l'inverse, le sens AB donne des résultats reproductibles. C'est pourquoi il a été choisi de réaliser les titrages dans le sens acide vers base, c'est à dire que les titrages réalisés sont des isothermes d'adsorption d'hydroxyles.

V.C.2.2. Courbe de référence

Afin de calculer la densité de charge de surface σ_0, il est nécessaire de réaliser une mesure sur une suspension (solide + électrolyte) puis de retrancher l'effet de la solution. On appelle cette opération la soustraction de la référence ou du blanc.

Dans les cas de systèmes plus complexes que les oxydes simples, le choix de la courbe de référence est source de nombreuses difficultés. L'utilisation du surnageant (obtenu par centrifugation ou par filtrage) en tant que référence facilite beaucoup la modélisation puisque l'on tient compte d'une part des impuretés présentes qui passent en solution et d'autres part des espèces dissoutes suites aux variations de pH. L'utilisation de la technique du titrage en batch laisse la possibilité de retitrer le surnageant (LU et SMITH 1996) ou de doser directement les ions passés en solution (TURNER *et al.* 1996). L'estimation du relargage des cations (Si, Al, ...) et de leur éventuelle reprécipitation, notamment dans le cas des systèmes argileux, est ensuite prise en compte lors de la modélisation des courbes de titrages.

SPRYCHA (1982) a développé une méthode intermédiaire où il réalise des titrages potentiométriques classiques pH = f(V) pour des rapports solide/liquide différents. La formule qu'il utilise permet ensuite de s'affranchir des problèmes de solubilité de l'oxyde.

SCHULTHESS et SPARKS (1986) ont comparé les techniques de titrage en réacteurs séparés (batchs) et en continu, ainsi que les différentes possibilités de courbes de référence. Pour le titrage en batch, un titrage de retour est effectué sur le surnageant de chaque point afin de contrebalancer le titrage des espèces dissoutes. Mais les exigences recherchées pour les données expérimentales n'autorisent pas les titrages en batch dans ce travail. Pour le titrage en continu, une courbe théorique, une courbe de l'électrolyte seul et une courbe du surnageant au point de titrage nul sont comparées. Il apparaît alors que le résultat du titrage global est pratiquement le même pour toutes ces références testées.

Dans ce travail, différents essais pour le choix de la courbe de référence ont été réalisés sur l'anatase PICA :

- électrolyte seul à la même force ionique,
- surnageant de la suspension séparé par ultracentrifugation (25000 rpm pendant 30 minutes),
- filtrat (papier filtre Whatmann 42 sans cendre, en linter de coton),
- surnageant de la suspension séparé par ultracentrifugation suivie d'une filtration.

La fonction de Gran est utilisée afin de vérifier la qualité du titrage (GRAN 1952, NAJA *et al.* 2001). La comparaison des courbes brutes et l'utilisation des fonctions de Gran associées montrent de nombreux artéfacts pour les milieux autres que l'électrolyte seul. Lors de la centrifugation, l'absence de particules dans le surnageant n'est jamais rigoureusement garantie. Lors de l'utilisation de filtres ou de membranes, les interactions entre électrolyte/particules/filtres sont souvent à l'origine de l'introduction d'impuretés dans le système.

Seule la prise en compte de l'électrolyte à même force ionique a permis d'obtenir les résultats les plus stables et non entachés d'artéfacts liés au traitement de la suspension (particules résiduelles, adsorption sur le filtre, relargage de fibres...). Dans la mesure où les échantillons de cette étude ne présentent qu'une solubilité négligeable aux pH acides, et conformément aux essais réalisés par SCHULTHESS et SPARKS (1986), l'électrolyte seul est utilisé comme référence.

V.C.3. Protocole général

La mesure de la densité de charge σ_0 a été réalisée sur les 3 solides, avec 2 fonds ioniques ($NaClO_4$ et KNO_3) à 3 forces ioniques différentes. Les acides et bases utilisés étaient $HClO_4$ et NaOH pour $NaClO_4$ et HNO_3 et KOH pour KNO_3. La normalité du titrant est adaptée à la taille du réacteur utilisé, à savoir 0.1M pour le réacteur de 50 ml, et 0.25M pour le réacteur de 250 ml. Les rapports solide-liquide adoptés sont les suivants : pour la silice AE380 et l'anatase PICA, 5 ou 10 g/l respectivement pour KNO_3 et $NaClO_4$, et 10 g/l pour la goethite BASF. Suivant le solide et le rapport solide-liquide utilisé, entre 9 et 200 m^2 sont donc présents dans le réacteur.

Solide	pH naturel	Force ionique	Volume et normalité de l'acide ajouté
Silice AE380	≈ 4.3	10^{-1}M	1.4 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-2}M	0.5 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-3}M	0.1 ml $HClO_4$ 0.2M
Anatase PICA	≈ 5.7	10^{-1}M	1.4 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-2}M	0.5 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-3}M	0.1 ml $HClO_4$ 0.2M
Goethite BASF	≈ 6.7	10^{-1}M	0.8 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-2}M	0.5 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-3}M	0.1 ml $HClO_4$ 0.2M

Tableau V.2 : Valeurs des quantités d'acide ajouté (exemple du réacteur de 50 ml).

La suspension et sa référence correspondante (électrolyte seul) sont titrés selon un protocole identique. Un volume donné d'acide (ou de base) est ajouté afin d'atteindre le point de départ choisi pour le titrage. La dose d'acide ajoutée dépend du pH naturel du solide et de la force ionique. Le Tableau V.2 donne un récapitulatif des valeurs utilisées pour les solides de cette étude.

La suspension est ensuite maintenue sous un flux d'azote pendant 2 heures, temps nécessaire à la dispersion du solide, à la stabilisation de la température et à la décarbonatation de l'atmosphère environnante dans le réacteur. Le mode opératoire complet est détaillé dans une fiche technique en Annexe G. La durée totale d'un titrage varie de 4 à 10 heures suivant les systèmes étudiés. Le pH final du titrage est stable et peut être considéré comme un pH d'équilibre.

V.D. RÉSULTATS

V.D.1. Influence du pH, de la force ionique, et du fond ionique

V.D.1.1. Description générale des courbes

Un exemple de courbe de densité de charge de surface en fonction du pH et pour différentes forces ioniques est donné sur la Figure V.4. La densité de charge σ_0 (exprimée ici en $\mu C/cm^2$) est positive à pH acide et négative à pH basique. Le pH pour lequel la charge s'annule est appelé point de charge nulle (PCN) s'il correspond au point d'intersection des différentes forces ioniques. Il convient ensuite de comparer la valeur du point de charge nulle et du point isoélectrique (PIE). Si le point d'intersection à différentes forces ioniques est différent du point d'annulation de la charge, ou si le PIE est différent du PCN, l'électrolyte est dit non indifférent en raison d'une adsorption spécifique des cations ou des anions qui composent l'électrolyte. La différence entre PIE et PCN peut aussi signifier que le système présente des impuretés (BÉRUBÉ et DE BRUYN 1968 b, LYKLEMA 1984).

De manière générale, l'influence de la force ionique est la suivante. À un pH fixé, la charge nette de surface augmente avec la concentration de l'électrolyte. Les ions de l'électrolyte qui s'accumulent sur les plans de Helmholtz et qui pénètrent plus ou moins loin dans la couche de Stern (cations si la charge est négative, anions si la charge est positive) écrantent d'une part les répulsions entre les sites chargés de surface, et d'autre part les répulsions entre la surface et les IDP (protons et hydroxyles). Ces derniers sont moins repoussés par la surface. Davantage de sites s'ionisent par addition d'électrolyte et la charge de surface croît.

Au point d'annulation de la charge, la concentration de l'électrolyte n'a aucun effet. C'est pourquoi les courbes présentent un point commun d'intersection qui matérialise le point d'effet de sel nul. Pour les systèmes étudiés ici, ce point d'intersection coïncide avec le point de charge nulle (PCN) et permet directement sa détermination expérimentale. Si l'électrolyte n'est pas indifférent, l'adsorption spécifique des cations déplace le point d'intersection vers les pH plus bas, celle de l'anion l'élève.

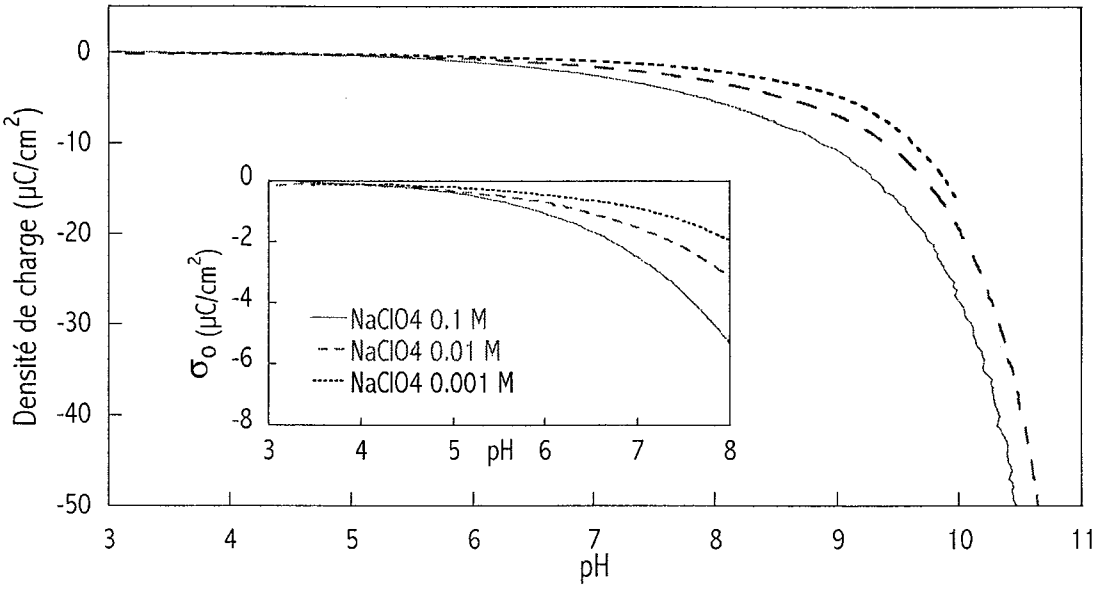


Figure V.4 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans $NaClO_4$.

Les courbes ne sont pas obligatoirement symétriques par rapport au PCN. L'asymétrie des courbes de charge de surface peut être due au fait que cations et anions ont des propriétés et des forces de complexation différentes au niveau de l'interface et pénètrent différemment dans cette interface (HIEMSTRA *et al.* 1999, BABIC *et al.* 1999). Ceci signifierait aussi que l'électrolyte n'est pas indifférent. Cette dissymétrie peut être liée à l'existence de plusieurs plans réactifs, chacun contribuant différemment à la charge de surface (HIEMSTRA *et al.* 1999).

Les interprétations des courbes de titrages sont parfois délicates et peuvent être erronées dans le cas de particules "réelles" pour lesquelles les ions peuvent pénétrer la structure interne sans pour autant affecter la valeur de σ_0 (KOSMULSKI 1993).

Il est intéressant de souligner que les courbes $\sigma_0 = f(pH)$ n'atteignent pas de plateaux à pH acide ou basique, alors que cette forme est fréquemment observée pour les courbes $\zeta = f(pH)$.

V.D.1.2. Silice AE380

Les titrages potentiométriques ont été réalisés sur la silice AE380 dans 2 fonds ioniques ($NaClO_4$ et KNO_3), ainsi que sur une autre silice de même nature mais de surface spécifique différente (43 m^2/g), la silice OX50 dans KNO_3. Ces résultats sont exprimés en densité de charge de surface σ_0 en $\mu C/cm^2$ sur les figures V.4, V.5 et V.6.

La charge de surface de la silice AE380 est négative quel que soit le pH de la solution. On pourrait noter un PCN vers pH 3-4, mais ce point ne correspond pas nettement au point de concours de 3 forces ioniques et les valeurs observées à ces pH restent très faiblement positives. D'autre part, il est délicat de parler de point de concours des différentes forces ioniques, dans la mesure où, à pH < 4, on ne peut plus considérer que la force ionique de 10^{-3}M est conservée.

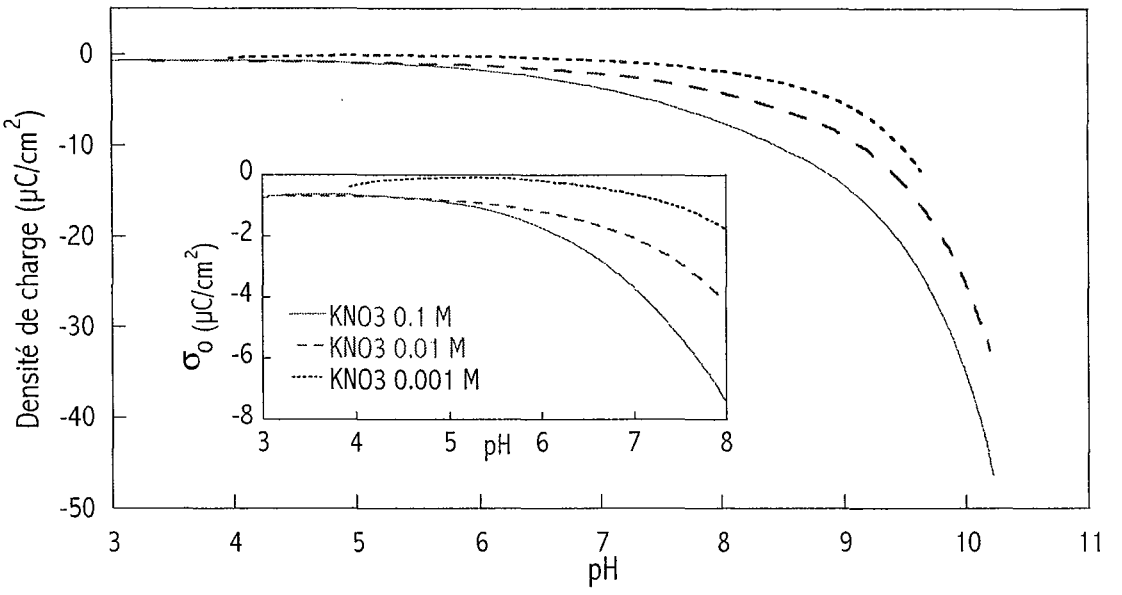


Figure V.5 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans KNO_3.

SONNEFELD et ses collaborateurs (1993 et 1995) ont étudié des silices similaires (AE300 et OX50) sur un intervalle de pH de 4 à 8. Pour ces 2 échantillons, il n'existe pas non plus de point de charge nulle dans la gamme de pH considérée et les valeurs de σ_0 sont comparables à celles obtenues ici. Sur cet intervalle de pH, la densité de charge est particulièrement faible et ne dépasse pas 10 $\mu C/cm^2$. Par ailleurs, les valeurs calculées par YOON *et al.* (1979) (Paragraphe V.A.2.2) confirment la charge négative des silices puisque leurs calculs thèoriques donnent une valeur de PCN = -1.85 pour SiO_2.

L'influence de la force ionique est la suivante : $\left|\sigma_o(0.1M)\right| > \left|\sigma_o(0.01M)\right| > \left|\sigma_o(0.001M)\right|$.

Cette évolution correspond au comportement classique d'écrantage décrit au paragraphe V.D.1.1.

À titre de comparaison, une autre silice de même nature a été utilisée. Cette même silice a été utilisée pour interpréter les courbes de mobilité électrophorétique (Paragraphe III.E.1.2). Les résultats obtenus pour la silice OX50 (Figure V.6) ont une allure semblable. Sur l'intervalle de pH [3-8], la charge de surface σ_0 atteint des valeurs plus fortes dans le cas de la silice OX50. Même si dès le départ σ_0 est plus négatif, cela ne justifie pas l'écart observé. Les impuretés de surface, la différence de surface spécifique, ... peuvent être à l'origine de ce décalage.

À pH basique, la courbe part en exponentielle et la charge σ_0 semble atteindre de très fortes valeurs. Il semble nécessaire d'ajouter une grande quantité de base pour modifier σ_0. Ce phénomène est en fait lié à la dissolution de la silice qui intervient probablement dès pH 8.5. Les hydroxyles ajoutés sont consommés d'une part pour la dissolution de SiO_2, d'autre part pour modifier la charge de la surface modifiée et enfin pour retitrer les nouvelles espèces en solution. Dans certaines études, cette difficulté est contournée en travaillant sur une gamme de pH plus restreinte ($4 < pH < 8$).

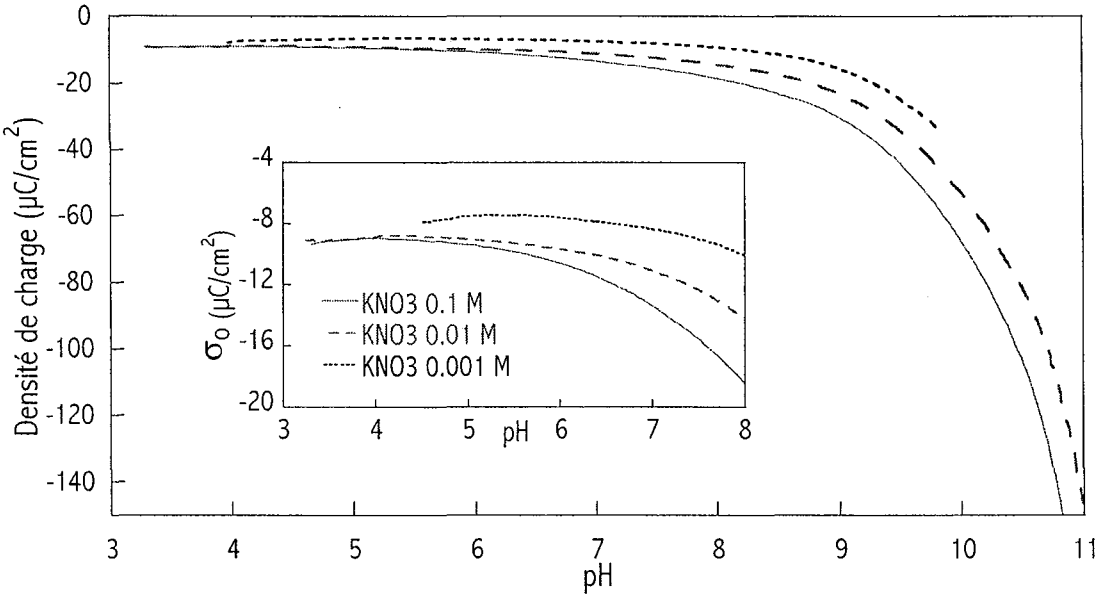


Figure V.6 : Densité de charge de surface de la silice OX50 dans KNO_3.

HOUSE et ORR (1992) ont étudié la dissolution du quartz en fonction du pH (4.5 à 10.5) et ont démontré la dépendance du taux de dissolution avec le pH et l'influence de ce phénomène sur l'allure des courbes de titrages. Malheureusement les mécanismes exacts de la dissolution sont encore mal connus et il serait nécessaire de vérifier in situ d'éventuelles reprécipitations en surface.

Les données obtenues dans KNO_3 (Figure V.5) présentent les mêmes caractéristiques, à savoir l'absence de point de charge nulle et le départ en exponentielle de la courbe à partir de pH 8.5. D'autre part, l'agrandissement effectué sur l'intervalle de pH 4-8 permet de constater que la charge de surface σ_0 est légèrement plus forte dans KNO_3 que dans $NaClO_4$. L'influence du cation alcalin de l'électrolyte sur la charge de surface a été largement étudiée afin de déterminer l'existence d'adsorption spécifique, et l'effet de la taille des ions hydratés. Dans cette étude, le cation et l'anion de l'électrolyte ont été modifiés simultanément, et il est alors délicat de comparer rigoureusement et séparément les 2 cations ou les 2 anions. Cependant, SONNEFELD *et al.* (1995) ont observé une augmentation de la charge de surface (en valeur absolue) conformément à la série suivante : $Li^+<Na^+<K^+<Rb^+<Cs^+$, ce qui est cohérent avec l'évolution globale observée ici.

Dans la mesure où le point isoélectrique (Paragraphe III.E.1.2) et le point de charge nulle de la silice sont difficilement identifiables, l'écart entre ces deux valeurs n'est pas analysé.

V.D.1.3. Anatase PICA

L'évolution de la densité de charge de surface sur l'anatase PICA dans $NaClO_4$ et dans de KNO_3 est représentée respectivement sur les Figure V.7 et Figure V.8. Les courbes obtenues pour les 3 forces ioniques présentent un point d'intersection commun. La densité de charge s'annule exactement en ce point. Le PCN ainsi défini est de 5.7 dans $NaClO_4$ et 5.6 dans KNO_3. Ces valeurs de PCN

correspondent avec les résultats de la littérature (Tableau V.3) pour lesquels les valeurs obtenues, pour le rutile comme pour l'anatase, sont comprises dans un intervalle restreint. Par des calculs théoriques, YOON *et al.* (1979) ont obtenu un PCN à pH 6.35 pour TiO_2, ce qui coïncide approximativement avec les résultats expérimentaux.

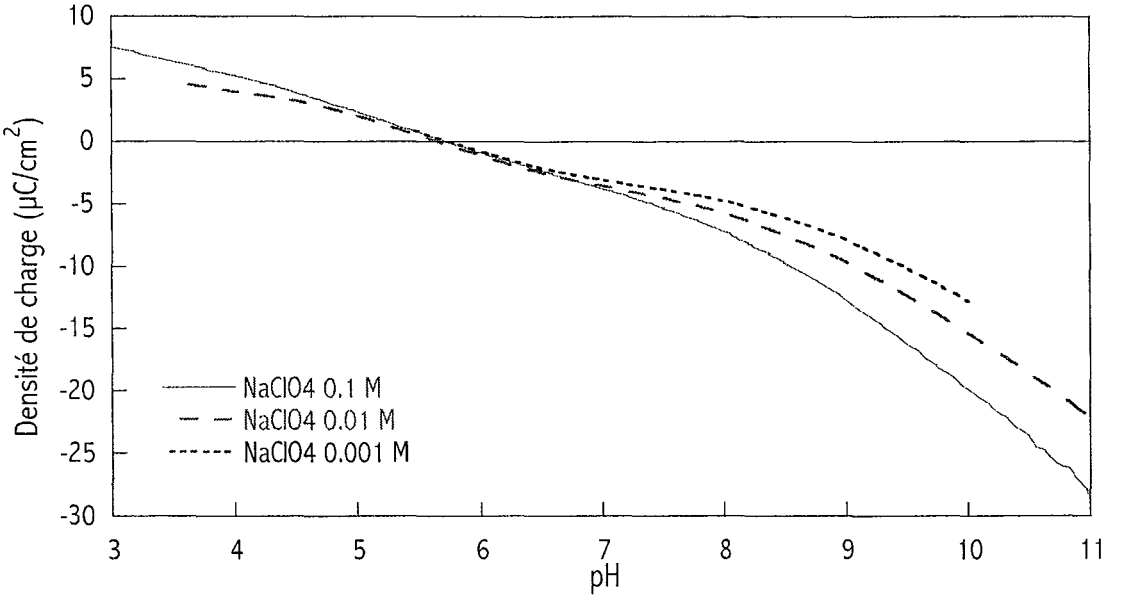


Figure V.7 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$.

PCN	Fond ionique	Référence
PCN = 5.7 (anatase)	$NaNO_3$, NaI	KOSMULSKI *et al.* (1999 b)
PCN = PIE = 6.0 (rutile)	KCl, KNO_3, $KClO_4$ LiCl, KCl, CsCl	KALLAY *et al.* (1994)
PCN = 6.0 (rutile)	KNO_3	CORNELL *et al.* (1975)
PCN = 6.0 (anatase)	KCl	KOSMULSKI et MATIJEVIC (1992 a)
PCN = 6.0 (anatase)	KCl, NaCl, CsCl, LiCl NaCl, NaBr et NaI	SPRYCHA (1984)
PCN = 6.0 (rutile)	$NaNO_3$	MACHESKY et ANDERSON (1986)
PCN = PIE = 6.2 (TiO_2 P25)	NaCl	FOISSY *et al.* (1982)
PCN = 6.2 (anatase) PCN = de 5.9 à 6.8 (PCI = 5.2)	NaCl CsCl	JANUSZ *et al.* (1997)
PCN = 6.5 (anatase)	KNO_3	KALLAY *et al.* (1986)
PCN = 6.5 (anatase)	NaCl	RUDZINSKY *et al.* (1999 b)

Tableau V.3 : Valeurs de PCN pour TiO_2. Données de la littérature.

L'influence de la force ionique est la suivante : $\left|\sigma_o(0.1M)\right| > \left|\sigma_o(0.01M)\right| > \left|\sigma_o(0.001M)\right|$.

Cette évolution est comparable à celle observée dans les cas standards (voir Paragraphe V.D.1.1).

La charge de surface est légèrement plus forte pour $NaClO_4$ que pour KNO_3. On pourrait écrire que l'on a simultanément les 2 relations suivantes : $Na^+ > K^+$ et $ClO_4^- > NO_3^-$. Comme pour la silice, il est difficile d'observer en même temps les effets conjoints du cation et de l'anion qui composent l'électrolyte. Cependant, cette évolution semble similaire aux observations de SPRYCHA (1984). L'étude de l'influence du cation ou de l'anion sur la charge de surface a en effet montré les relations suivantes : d'une part $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+$ et d'autre part $Cl^- \approx Br^- > I^-$. Les résultats obtenus par KALLAY *et al.* (1994) sont comparables avec ceux de SPRYCHA pour les cations, mais contradictoires avec les nôtres concernant l'anion. Ils trouvent en effet $Cl^- > NO_3^- > ClO_4^-$ pour les anions et $Li^+ >> K^+ > Cs^+$ pour les cations. Ils expliquent les évolutions observées par le fait que plus l'ion est petit, plus les liaisons établies avec l'eau sont fortes. L'ion s'approche donc plus de la surface, et l'attraction électrostatique est par conséquent plus faible. De la même façon, les résultats issus de la modélisation des résultats attribuent différentes valeurs à la capacité interne suivant les cations : $C_{Li^+} > C_{K^+} > C_{Cs^+}$.

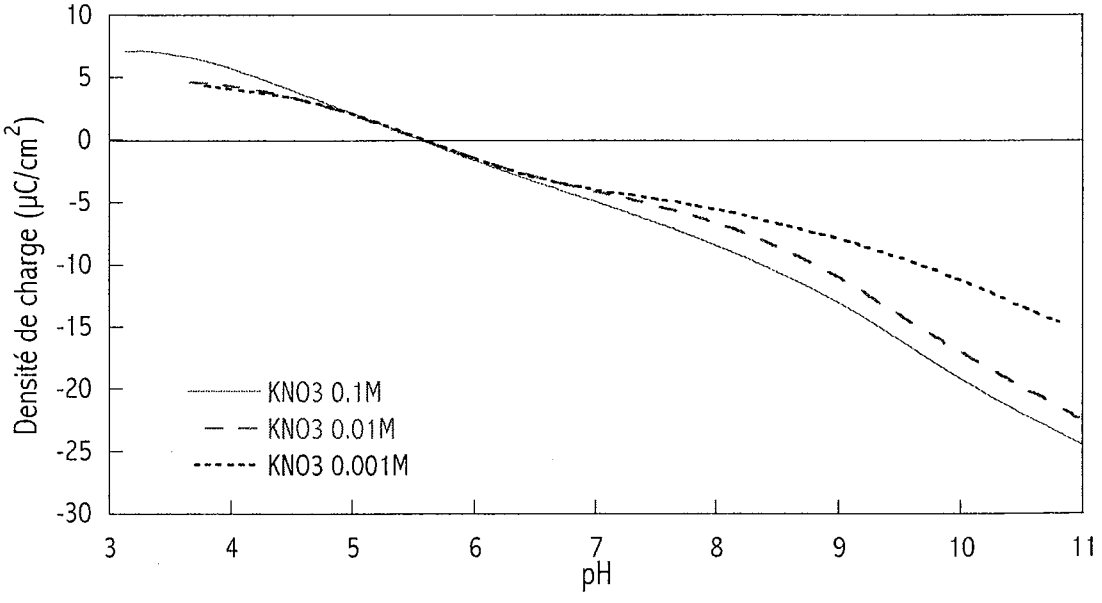


Figure V.8 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans KNO_3.

Le PCN de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ a été observé à pH 5.7 alors que le PIE est à pH 6.7 (Paragraphe III.E.1.3). Cet écart d'une unité pH peut être interprété comme le résultat de l'influence d'impuretés cationiques (KALLAY *et al.* 1986) ou bien comme l'expression de l'adsorption spécifique de Na^+ par rapport à ClO_4^-.

V.D.1.4. Goethite BASF

Les titrages potentiométriques réalisés sur la goethite BASF dans 2 fonds ioniques ($NaClO_4$ et KNO_3) sont présentés respectivement sur les Figure V.9 et Figure V.10. Le point de concours des 3 forces ioniques est difficilement identifiable. Le point pour lequel la charge s'annule est situé approximativement à pH 6.8 pour $NaClO_4$ et à pH 7.4 pour KNO_3.

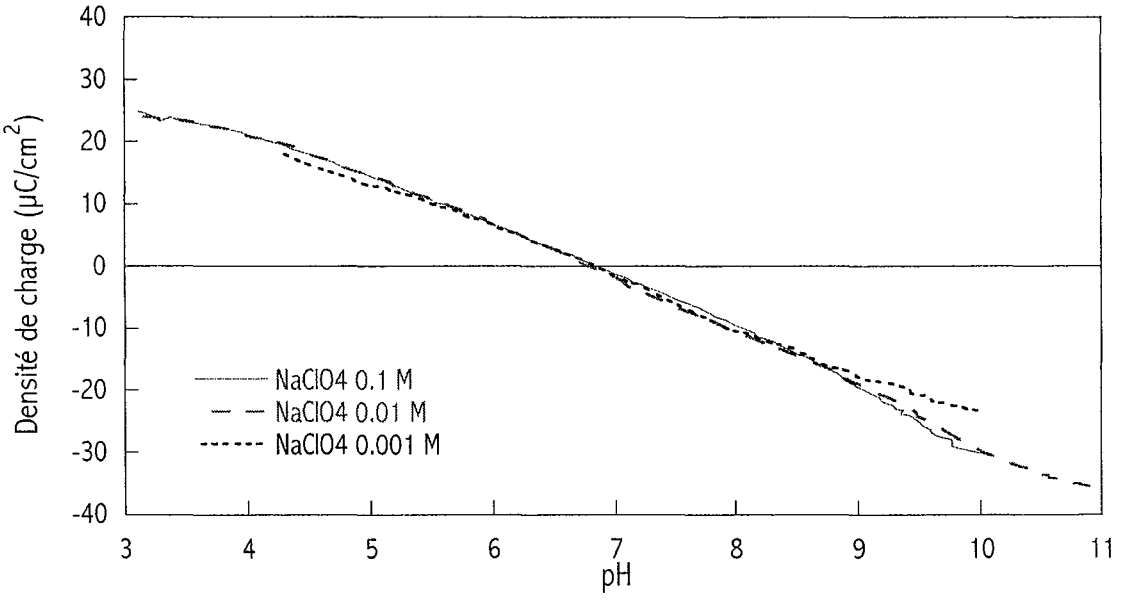


Figure V.9 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans $NaClO_4$.

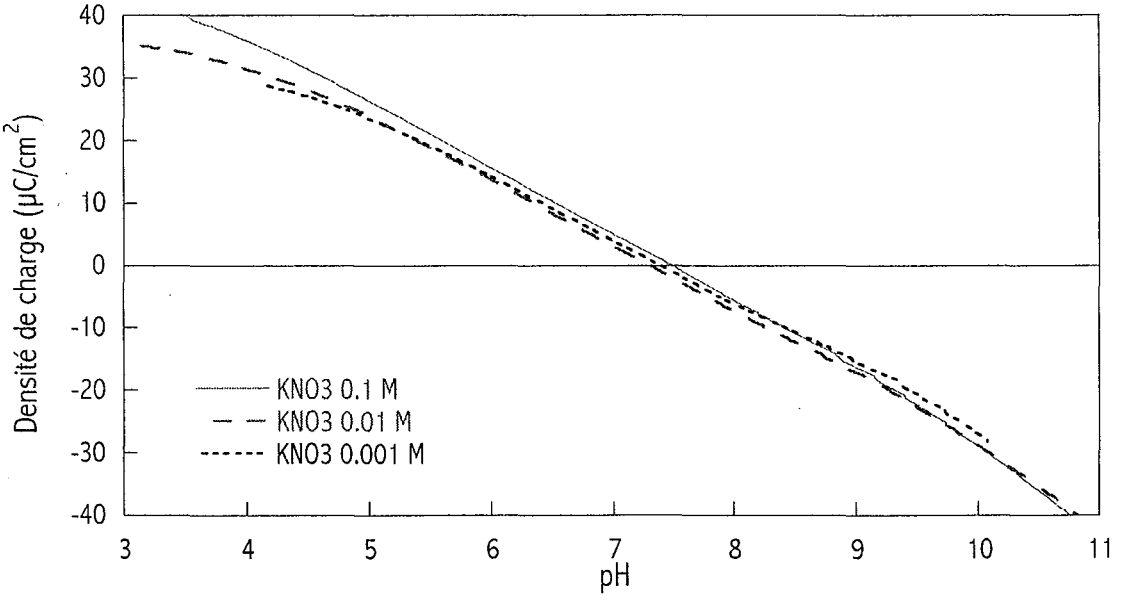


Figure V.10 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans KNO_3.

Les valeurs de PCN classiquement reportées dans la littérature sont exposées dans le Tableau V.4. D'autre part, le calcul théorique de YOON *et al.* (1979) donne pour α–FeOOH un PCN de 9.48. Ce calcul est globalement cohérent avec la majorité des résultats expérimentaux de la littérature. On

observe cependant une dispersion relativement importante des valeurs de PCN mesurées par les différents auteurs, de pH 6.5 (BRAUN 1987) à pH 9.2 (EVANS *et al.* 1979). Dans la plupart des cas, le matériau étudié est une goethite synthétisée suivant le protocole décrit par ATKINSON *et al.* (1967). Selon MARMIER (1994), de tels écarts seraient dus à la technique de lavage utilisée en fin de synthèse, éliminant plus ou moins efficacement le surplus d'OH^-. Une autre explication pourrait être que ces écarts sont liés au caractère plus ou moins complexant des ions de l'électrolyte support. Toutefois, une rapide comparaison des valeurs obtenues par différents auteurs dans un même électrolyte permet de rejeter cette hypothèse.

PCN	Fond ionique	Référence
PCN = 6.5	-	BRAUN (1987)
PCN = 7	$NaClO_4$	SIGG et STUMM (1980)
PCN = 8.0	$NaNO_3$	MACHESKY et ANDERSON (1986)
PCN = 8.1-9	$NaClO_4$	ZELTNER et ANDERSON (1988)
PCN = 8.2	KNO_3	KAVANAGH *et al.* (1977)
PCN =8.5	$NaNO_3$	HSI et LANGMUIR (1985)
PCN = 8.7-9.2	NaI	EVANS *et al.* (1979)
PCN = 8.9	$NaClO_4$	VAN GEEN *et al.* (1994)

Tableau V.4 : Valeurs de PCN pour α-FeOOH. Données de la littérature.

Les travaux de EVANS *et al.* (1979), ZELTNER et ANDERSON (1988) et VAN GEEN *et al.* (1994), suggèrent que les plus faibles valeurs de PCN résultent dans la plupart des cas de la carbonatation de la surface de la goethite (pendant ou après à sa synthèse). Les expériences de décarbonatation qu'ils ont réalisées ont d'ailleurs mis en évidence une augmentation significative de la valeur du PCN qui se rapproche ainsi de la valeur du point isoélectrique. À l'inverse, la mesure du PIE seul ne permet pas de mettre en évidence les effets de cette carbonatation (voir Paragraphe III.E.1.4).

La densité de charge de surface dans $NaClO_4$ comme dans KNO_3 ne montre aucune dépendance avec la force ionique. Il y a très peu d'effet de sel sur toute la gamme de pH. Ceci explique la difficulté pour déterminer le point de concours des courbes des 3 forces ioniques et donc le PCN. L'électrolyte n'exerce pas l'effet d'écran observé pour les autres oxydes. Cette absence d'effet de sel est corrélée avec les résultats de micro-électrophorèse. La mobilité électrophorétique est relativement élevée ce qui suggère l'absence d'effet d'écran. Ceci signifie que les cations et anions ne viennent pas compenser la charge de surface ce qui explique alors une faible affinité de l'électrolyte pour la surface.

Le PCN dans $NaClO_4$ est plus bas que celui dans KNO_3. D'autre part, la densité de charge calculée dans KNO_3 est légèrement plus forte que pour $NaClO_4$. Les effets cumulés de K^+ et NO_3^- sont supérieurs à ceux de Na^+ et ClO_4^-.

Dans $NaClO_4$, le point de charge nulle déterminé par titrage potentiométrique est à pH 6.8 alors que le point isoélectrique est à pH 9.6 (paragraphe III.E.1.4). L'écart entre ces deux valeurs peut être lié aux impuretés cationiques, à l'adsorption spécifique de Na^+ par rapport à ClO_4^- ou à la carbonatation de la surface (ZELTNER et ANDERSON 1988).

V.D.2. Influence de la température

Les paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption de protons et d'hydroxyles peuvent être obtenus par différentes méthodes comme la (micro-)calorimétrie de titrage ou l'étude de l'influence de la température sur la valeur du PCN.

V.D.2.1. Méthodes d'obtention des données thermodynamiques

V.D.2.1.1. Calorimétrie de titrage

La calorimétrie de titrage associe les mesures calorimétriques et le titrage potentiométrique. Les résultats peuvent être appréhendés d'un point de vue purement qualitatif en déterminant seulement le caractère endo- ou exothermique des réactions, d'un point de vue quantitatif en calculant les chaleurs de réactions de protonation ou de déprotonation de surface, ou bien à partir d'approches plus théoriques.

La mise en équations des réactions repose sur différentes considérations concernant les multiples contributions aux phénomènes observés. L'enthalpie d'adsorption est décomposée en un terme coulombique et un terme intrinsèque à la réaction (paragraphe II.B.3). KALLAY *et al.* (1999) cherchent par exemple à isoler expérimentalement le terme électrostatique de l'enthalpie de charge dans les régions éloignées du PCN. SVERJENSKY et SAHAI (1996) dissocient dans le terme intrinsèque la contribution de l'énergie de solvatation (modèle de Born) et la contribution liée aux autres phénomènes, incluant la liaison chimique. Les améliorations de SVERJENSKY et SAHAI (1998) et SAHAI (2000) ont permis la prédiction théorique des enthalpies respectivement de protonation et d'adsorption des ions de l'électrolyte.

Les mesures peuvent aussi être analysées suivant une procédure compilant d'une part les contributions de chaque type de sites de surface et d'autre part les effets de l'hétérogénéité (RUDZINSKI *et al.* 1998 et 1999 a et b).

Sur des oxydes comme la goethite ou le dioxyde de titane, MACHESKY et ANDERSON (1986) ont déterminé que l'adsorption de protons est exothermique. Sur la silice AE380, les réactions de désorption de protons et de formation de sites négatifs sont aussi des phénomènes endothermiques (de 0 à 10 kJ/mole de charge) (CASEY 1994). Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues pour les autres oxydes (goethite, gibbsite).

V.D.2.1.2. Évolution du PCN avec la température

Outre la calorimétrie de titrage, les valeurs des différentes fonctions thermodynamiques standards liés à l'adsorption de protons peuvent être obtenues par la mesure de l'influence de la température sur le PCN. La comparaison des résultats obtenus par l'une ou l'autre des 2 méthodes montre généralement de bonnes corrélations (KALLAY *et al.* 1993).

La mise en équation est plus simple que celle de la calorimétrie de titrage. Les équations développées par FOKKINK *et al.* (1989) permettent, à partir de différentes approches (équation Gibbs, équilibre des sites, thermodynamique de l'adsorption de protons), d'écrire l'équation suivante :

$$\left(\frac{\partial pH_o}{\partial T}\right)_{C_s} = \frac{\Delta H^o_{ads}}{2.303RT^2} \quad \Rightarrow \quad \Delta H^o_{ads} - T\Delta S^o_{ads} = -2.303RT \times pH_o \qquad \textit{Eq. V-9}$$

ΔH^o_{ads} et ΔS^o_{ads} représentent les variations d'enthalpie et d'entropie lors de la ou les réactions avec le proton. Lorsque l'on considère le modèle à 2 pK et ses 2 réactions de protonation/déprotonation, on a alors (BLESA *et al.* 1990) :

$$\Delta H^o_{ads} = -\frac{1}{2}\left(\Delta H^{\text{int}}_{a1} + \Delta H^{\text{int}}_{a2}\right) \textit{ et } \Delta S^o_{ads} = -\frac{1}{2}\left(\Delta S^{\text{int}}_{a1} + \Delta S^{\text{int}}_{a2}\right) \qquad \textit{Eq. V-10}$$

La technique de la "*ΔT titration* " présentée par FOKKINK *et al.* (1989) permet par exemple d'établir l'évolution du PCN avec la température sans réaliser les titrages potentiométriques complets pour chaque température étudiée. Cette technique est la suivante : le point de charge nulle à 20°C est d'abord déterminé par titrage potentiométrique classique. Une suspension est ensuite conditionnée à ce pH_o à 20°C. La température est alors légèrement modifiée et après équilibre, la variation de pH consécutive à la modification de température est alors mesurée. La dérive de la charge de surface étant souvent considérée comme négligeable ou au besoin ajustée par addition d'acide ou de base, on peut alors obtenir la variation du PCN avec la température.

Dans le présent travail, le procédé mis en œuvre consiste à réaliser les titrages traditionnels (3 forces ioniques, 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3}M) sur l'anatase PICA, à différentes températures. On détermine alors l'évolution du PCN avec la température.

V.D.2.2. Résultats

Les expériences ont été réalisées à 3 températures différentes : 10, 25 et 40°C sur l'anatase PICA. Les résultats concernant les mesures à 10 et 40°C sont présentés sur les figures ci-dessous (V.11 et V.12), et la mesure à 25 °C correspond à la Figure V.7. Les valeurs du PCN sont de 6.0, 5.7 et 5.6 respectivement pour les températures 10°C, 25°C et 40 °C. Comme pour la plupart des oxydes (TiO_2 BÉRUBÉ et DE BRUYN 1968, FeOOH MACHESKY et ANDERSON 1986, Fe_3O_4 TEWARI *et al.* 1972, α-Al_2O_3 HALTER 1999) le PCN diminue lorsque la température augmente. À l'inverse, CONTESCU *et al.* (1994) obtiennent une diminution du point commun d'intersection avec

l'augmentation de la température. Cette différence est probablement liée aux différentes définitions des "points de charge nulle" (Paragraphe V.A.2.1.1) qui sont parfois propres à chacun des auteurs.

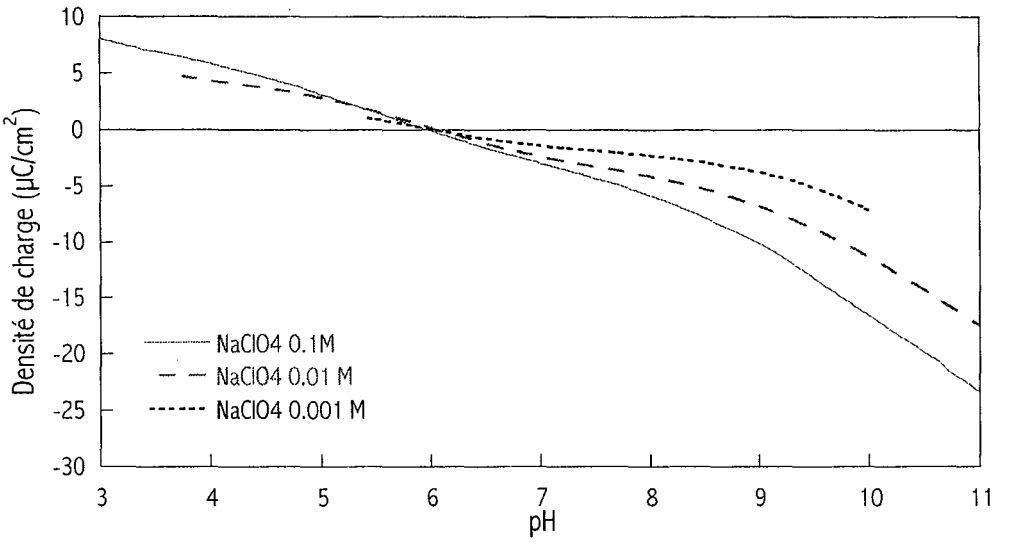


Figure V.11: Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ à 10 °C.

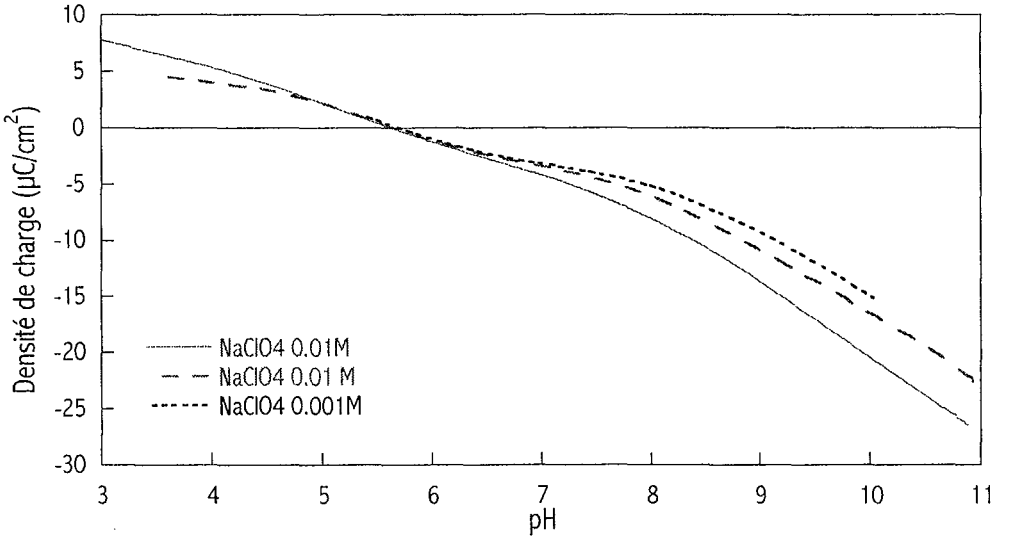


Figure V.12 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ à 40 °C.

L'évolution du PCN en fonction de l'inverse de la température absolue est représentée sur la Figure V.13. La relation V-9 est utilisée pour obtenir un ordre de grandeur des constantes thermodynamiques standards. La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite PCN = f(1/T) donnent les valeurs suivantes :

$$\Delta H^{o}_{ads} = -22.8 \text{ kJ/mol et } \Delta S^{o}_{ads} = 1.4 \text{ J/mol/K}$$

L'adsorption de protons est un phénomène exothermique. La valeur de l'enthalpie est comparable à celles reportées dans la littérature pour TiO_2 : 13.8 kJ/mol (BÉRUBÉ et DE BRUYN 1968), 17.6 kJ/mol (FOKKINK *et al.* 1989), 22 kJ/mol (DE KEIZER *et al.* 1990), 15-30 kJ/mol (MACHESKY et

ANDERSON 1986), 14.7 kJ/mol (KALLAY *et al.* 1993). En revanche, du fait de leur dépendance avec le PCN, les valeurs de l'entropie diffèrent beaucoup plus d'un auteur à l'autre. Cet argument pourrait expliquer la faible valeur obtenue dans notre cas, puisque la valeur du PCN est relativement plus basse que celles classiquement répertoriées dans la littérature.

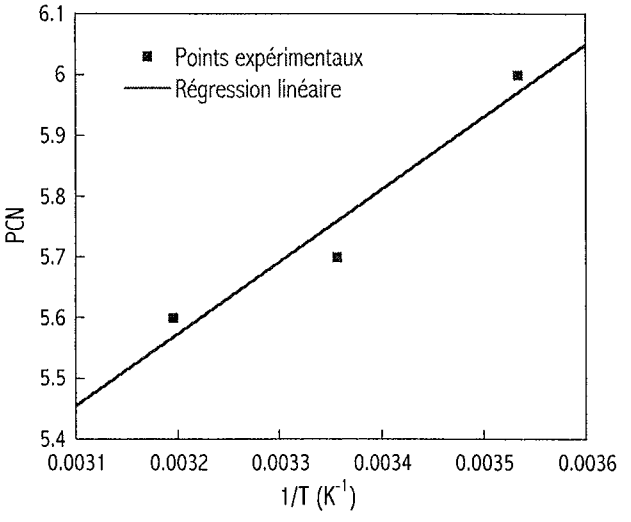


Figure V.13 : Influence de la température sur le PCN de l'anatase PICA.

La régression linéaire réalisée à partir de ces données est imprécise (coefficient de régression = 0.94). Il faut compléter les données en travaillant d'une part sur une gamme de température plus large et d'autre part en disposant de points expérimentaux plus nombreux. Dans cet objectif, des cellules spécifiques ont été développées afin de travailler jusqu'à des températures atteignant 250°C (MACHESKY *et al.* 1998). Ceci permet alors de tenir compte de l'influence de la température sur la constante de dissociation de l'eau (pKw) sur une grande gamme de température. Les constantes thermodynamiques sont alors déterminées à partir de l'évolution avec la température de l'écart PCN-1/2 pKw.

La comparaison des courbes pour une même force ionique à différentes températures montre que l'ensemble de la courbe est translaté vers des pH plus acides, tout en conservant la même forme. Les effets de l'un ou l'autre des ions de l'électrolyte (Na^+ et ClO_4^-) ne sont pas accentués par la température.

V.D.3. Influence de la présence de cation métallique

Le titrage potentiométrique classique donne l'information de base concernant l'étude de l'affinité de la surface vis-à-vis des protons et des hydroxyles. Les mesures à différentes températures ont permis d'accéder aux données thermodynamiques de l'adsorption. Il a été vu dans le chapitre III que les cations métalliques en interaction avec la surface modifient la mobilité électrophorétique, et donc les propriétés du plan de coupure hydrodynamique. La réalisation de seuils d'adsorption (chapitre IV) a permis de déterminer l'influence du pH sur l'adsorption de cation métallique (Me^{2+}).

Parallèlement, l'approche développée dans ce travail consiste à étudier l'influence de l'adsorption de ces cations métalliques sur la densité de charge de surface. Le titrateur haute résolution a permis la réalisation de titrages potentiométriques sur la silice, l'anatase et la goethite, en présence de cadmium, de cuivre ou de plomb.

Les titrages ont été effectués dans $NaClO_4$ 10^{-2}M (Aldrich). Les solutions et suspensions sont préparées de manière identique aux titrages potentiométriques classiques (même acidification par addition de 0.5 ml $HClO_4$ 0.1M (Aldrich), même rapport solide-liquide, ...). Ces titrages diffèrent des titrages précédents par le fait que le système (solution ou suspension) contient initialement une quantité donnée de cation métallique (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}). L'addition de $Me(ClO_4)_2$ à la solution ou à la suspension permet d'obtenir la concentration initiale désirée (10^{-5}, 10^{-4} et 10^{-3}M). Les produits utilisés sont les suivants : $Cd(ClO_4)_2$ (*Alfa*), $Cu(ClO_4)_2$ (*Aldrich*), $Pb(ClO_4)_2$ (*Alfa*). Les expériences ont d'abord été réalisées sur les solutions de $NaClO_4$ (électrolyte seul avec cation métallique), puis sur les suspensions des 3 solides étudiés.

V.D.3.1. Titrage de l'électrolyte seul et mise en évidence de l'hydrolyse

Les limites de pH déterminant la stabilité du cadmium, du cuivre et du plomb en solution sont données par les diagrammes de spéciation de la littérature (voir Annexe F). D'autre part, l'hydrolyse des espèces en solution a été directement mise en évidence à partir des courbes de titrages potentiométriques réalisés sur les cations métalliques étudiés, à savoir sur les systèmes électrolyte + cadmium, électrolyte + cuivre ou électrolyte + plomb, avec des concentrations croissantes en cation (10^{-5}, 10^{-4} et 10^{-3}M).

Ces courbes de titrage, représentées sur les figures V.14 à V.16, montrent que les courbes représentant $NaClO_4$ 10^{-2}M seul et celles représentant $NaClO_4$ 10^{-2}M avec 10^{-5}M de métal sont superposées. Cette observation suggère soit qu'il n'y a pas d'effet du métal à cette concentration sur le titrage de la solution, soit que la concentration de 10^{-5}M est trop faible pour être mise en évidence par cette méthode.

Pour la concentration à 10^{-4}M en cation métallique, on observe un léger décrochement de la courbe à partir de pH 9.5 pour le cadmium, 6.6 pour le cuivre, 7.5 pour le plomb. Ce décrochement est fortement accentué ensuite et la courbe reprend sa forme normale à partir d'environ pH 10 pour le cadmium, 7.7 pour de cuivre, 8.7 pour le plomb. Pour atteindre un pH donné, il faut ajouter plus de soude lorsque la solution contient du métal. Cette surconsommation d'hydroxyles correspond à la formation d'hydroxyde de métal, c'est à dire au phénomène d'hydrolyse du cation métallique.

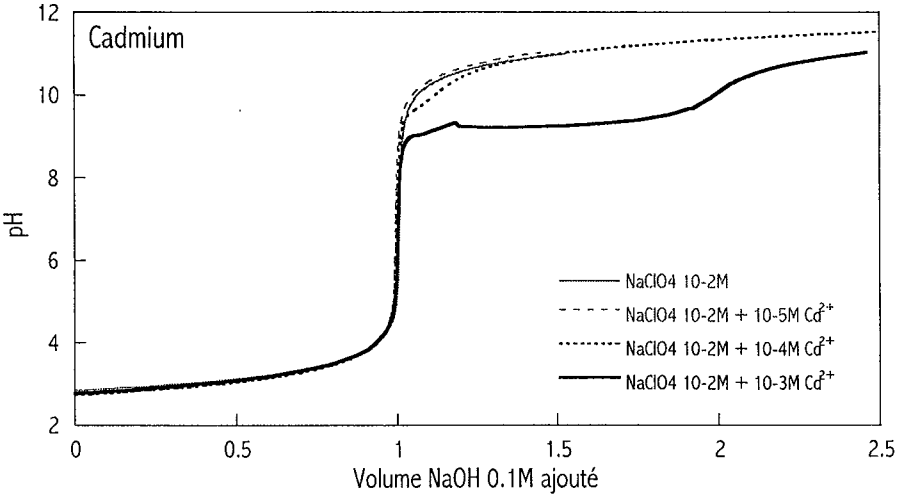


Figure V.14 : Courbe de titrage de solutions de $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Cadmium : mise en évidence de l'hydrolyse.

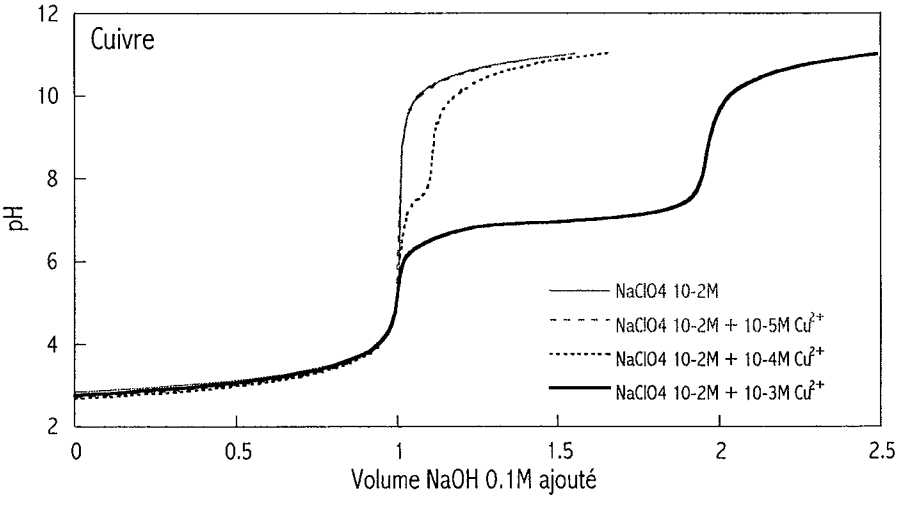


Figure V.15 : Courbe de titrage de solutions de $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Cuivre : mise en évidence de l'hydrolyse.

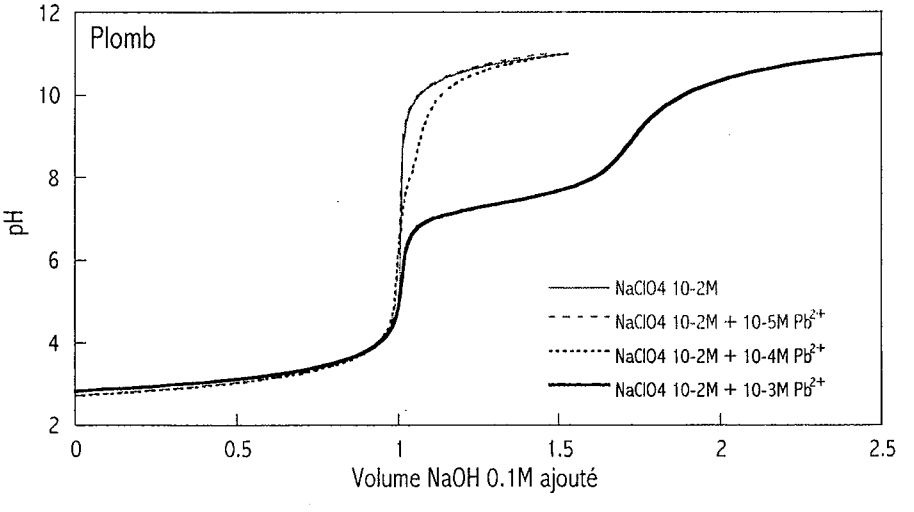


Figure V.16 : Courbe de titrage de solutions de $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Plomb : mise en évidence de l'hydrolyse.

Enfin, les courbes correspondant à une concentration en cation métallique de 10^{-3}M s'écartent nettement de la référence que représente l'électrolyte seul. Le décrochement apparaît aux pH 8.9 pour le cadmium, 6.1 pour le cuivre, et 6.5 pour le plomb. Les courbes reprennent une allure "normale" à partir de pH 9.7 pour le cadmium, 7.6 pour le cuivre, et 8.1 pour le plomb après un plateau de volume d'ajout d'environ 1ml de soude 0.1 M pour le cadmium et le cuivre, et 0.7 ml pour le plomb. Cette quantité correspond à 0.1 mmol d'OH^- consommés. Les courbes reprenant une allure normale, on peut supposer que tous les hydroxydes supplémentaires apportés au système sont consommés pour l'hydrolyse du métal. Sachant que le système contient initialement 10^{-3}M de métal, à savoir 0.05 mmol, il y a donc eu consommation de 2 OH^- pour un Me^{2+} présent dans le réacteur. Il a donc eu précipitation de $Me(OH)_2$.

V.D.3.2. Protocoles de titrage des suspensions et traitement des courbes

Les mêmes expériences ont été ensuite réalisées en présence de solide. Afin de calculer la charge de surface, il convient de soustraire une courbe de référence (voir paragraphe V.C.2). Compte tenu de la présence de cation métallique Me^{2+} dans le système, la soustraction de la courbe de référence a été effectuée suivant deux procédures différentes.

D'une part, l'électrolyte seul ($NaClO_4$ 10^{-2}M) a été utilisé comme référence pour toutes les courbes, quelle que soit la concentration initiale en métal dans la suspension. Les figures ci-dessous indicées "a" représentent cette procédure. Dans la mesure où la partie solution de la suspension contient aussi des ions Me^{2+}, l'électrolyte seul ne représente pas vraiment la référence vraie. Dans ce cas, afin de tenir compte des ions Me^{2+} de la solution, la courbe {électrolyte + cation métallique à la même concentration} a été utilisée pour servir de courbe de référence nécessaire à la soustraction. Les figures indicées "b" correspondent à ces titrages pour lesquels la référence est l'électrolyte en présence de la même concentration en métal. Par exemple sur la Figure V.17.b, la courbe Cd = 0 M correspond à la différence entre la suspension et l'électrolyte seul alors que la courbe Cd = 10^{-5}M correspond à la différence entre la suspension en présence de Cd^{2+} 10^{-5}M et l'électrolyte en présence de Cd^{2+} 10^{-5}M.

Les courbes "a" considèrent que le cation métallique est entièrement à la surface du solide. C'est le système {solide + cation} qui est titré, quelle que soit la spéciation du cation. En revanche, les courbes "b", le cation métallique est considéré comme entièrement hors surface et donc en solution. Il est évident que la situation réelle est une situation intermédiaire à ces deux cas extrêmes puisque le cation métallique est vraisemblablement réparti entre la surface du solide et la solution (voir les seuils d'adsorption, Paragraphe IV.A).

V.D.3.3. Description générale des résultats

Les courbes V.17. à V.25. représentent les titrages réalisés sur la silice AE380, l'anatase PICA, et la goethite BASF, en présence de cadmium, cuivre ou plomb.

Pour les 3 solides, quel que soit le cation métallique et quel que soit le type de référence choisi, la charge de surface sans cation ou avec une concentration initiale de 10^{-5}M sont identiques, à

l'exception de la goethite pour laquelle on note un décalage entre les courbes à 10^{-5}M et celles sans Me^{2+}. Cet écart est très probablement lié d'une part aux problèmes de finesse de la reproductibilité puisque les points initiaux ne sont pas exactement superposés et d'autre part aux difficultés rencontrées pour le titrage de la goethite (voir paragraphe V.D.1.4).

Pour la concentration initiale en cation de 10^{-4}M, il est possible d'observer un très léger décalage de maximum -0.5 µC/cm^2. Le décalage observé pourrait correspondre à une très faible influence de la présence de métal. D'autre part, le mode de représentation choisi ici ne permet pas d'observer une modification notable de l'allure de la courbe de charge de surface. Ce très faible décalage et la conservation apparente de la forme de la courbe permettent uniquement de supposer que la présence de cation métallique dans le système ne modifie pas visiblement (avec cette technique d'observation) la charge de surface.

Seules les courbes réalisées avec une concentration initiale $Me^{2+} = 10^{-3}$M se différencient nettement des courbes correspondant à des concentrations inférieures. Ces courbes présentent des allures différentes suivant le solide, suivant le cation, et enfin suivant la courbe de référence utilisée.

V.D.3.4. Silice AE380

Les Figure V.17, Figure V.18, Figure V.19 représentent l'influence de Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+} sur la charge de surface de la silice AE380. Pour la concentration de 10^{-3}M, à partir de pH 6.1 pour le cadmium, 5.4 pour le cuivre et 5.0 pour le plomb, la courbe $Me^{2+} = 10^{-3}$M se décale des trois premières et la surface apparaît plus chargée :

$$\left|\sigma_o\left(Me^{2+}=10^{-3}M\right)\right| > \left|\sigma_o\left(Me^{2+}=10^{-4}M\right)\right| = \left|\sigma_o\left(Me^{2+}=10^{-5}M\right)\right| = \left|\sigma_o\left(Me^{2+}=0\right)\right|.$$

Il convient de noter que ces valeurs de pH ne correspondent pas aux valeurs particulières observées pour les décalages observés sur l'électrolyte seul.

Le comportement diffère ensuite suivant la courbe de référence utilisée. Lorsque l'électrolyte seul est utilisé (courbe *a*), le décrochement s'accentue jusqu'à pH 8 pour le cadmium, 6.5 pour le cuivre et 6.3 pour le plomb. Ensuite, les courbes reprennent la même allure que la courbe sans métal, mais décalées d'environ -5 µC/cm^2. A partir de pH 9 ou 9.5, le départ en exponentielle liée à la dissolution se superpose aux comportements liés à la présence de métal.

Lorsque la référence {électrolyte + métal 10^{-3}M} est utilisée pour le calcul (courbe *b*), la densité de charge présente un minimum local situé approximativement à pH 9.1 pour le cadmium, pH 6.6 pour le cuivre et pH 6.8 pour le plomb. La charge de surface augmente à nouveau ensuite jusqu'à rejoindre les valeurs obtenues sans métal. A partir de pH 9.4 pour le cadmium, pH 7.4 pour le cuivre, les courbes sont toutes superposées et la charge de surface semble la même avec ou sans métal. Pour le plomb, on note aussi la reprise de cette forme d'exponentielle, mais la densité de charge n'atteint pas exactement la charge sans métal.

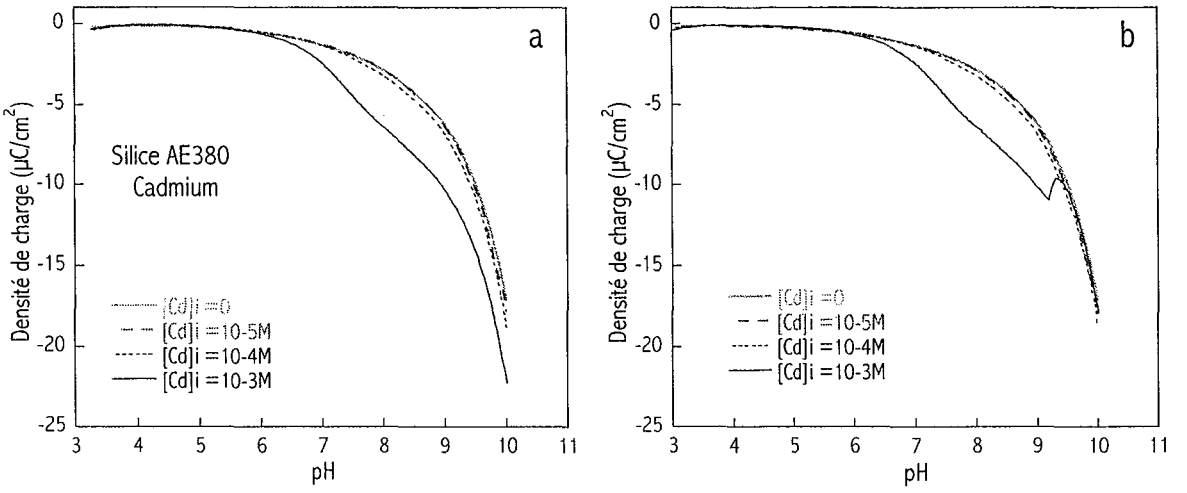


Figure V.17 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Cadmium. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cadmium.

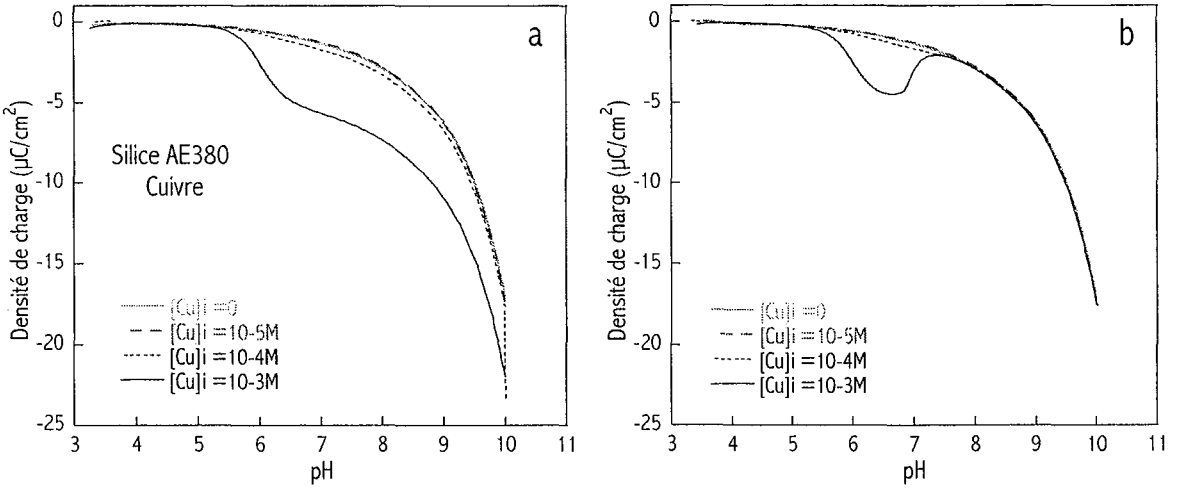


Figure V.18 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Cuivre. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cuivre..

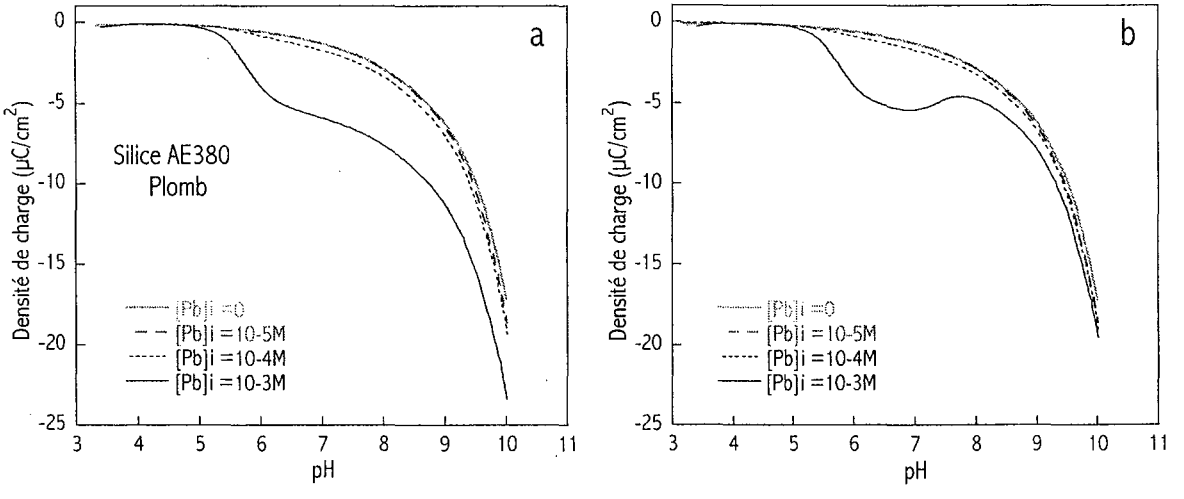


Figure V.19 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Plomb. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Plomb.

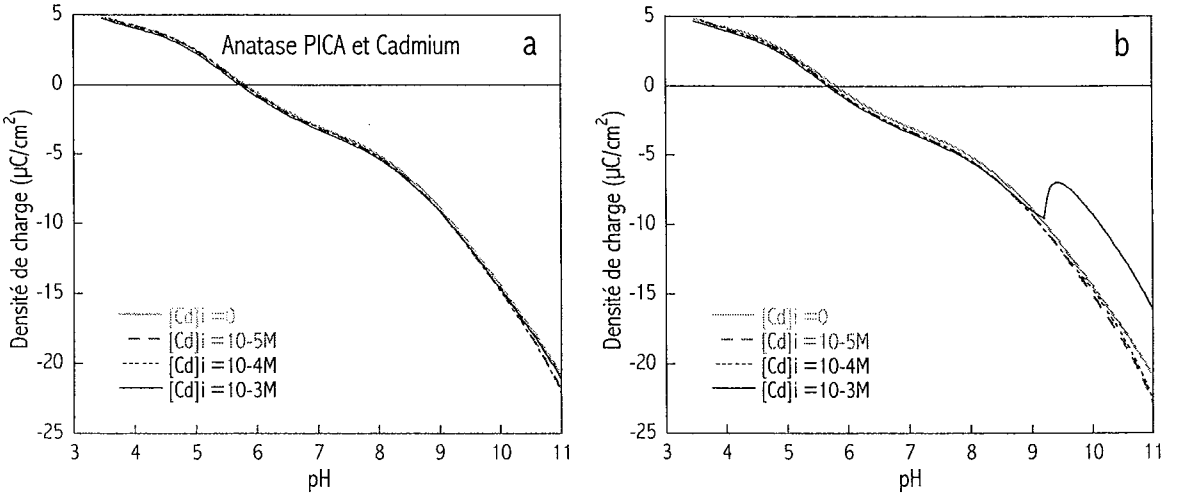


Figure V.20 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Cadmium. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cadmium.

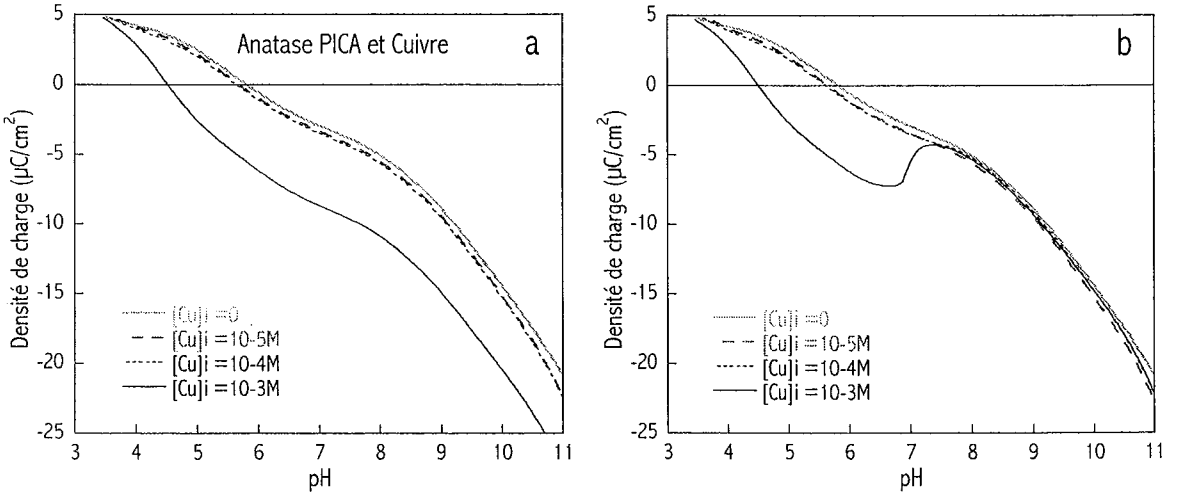


Figure V.21 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Cuivre. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cuivre.

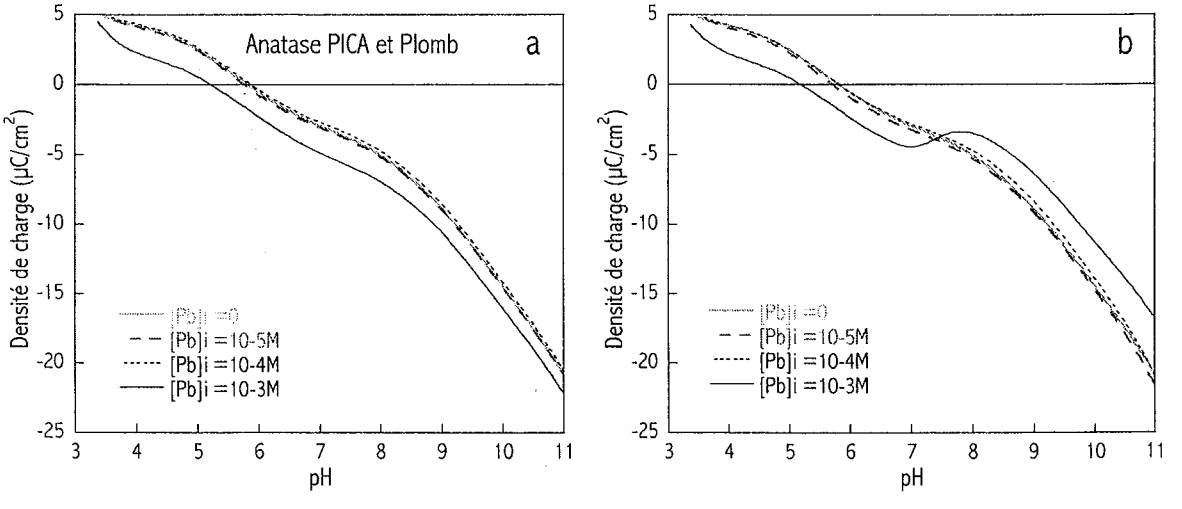


Figure V.22 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Plomb. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Plomb.

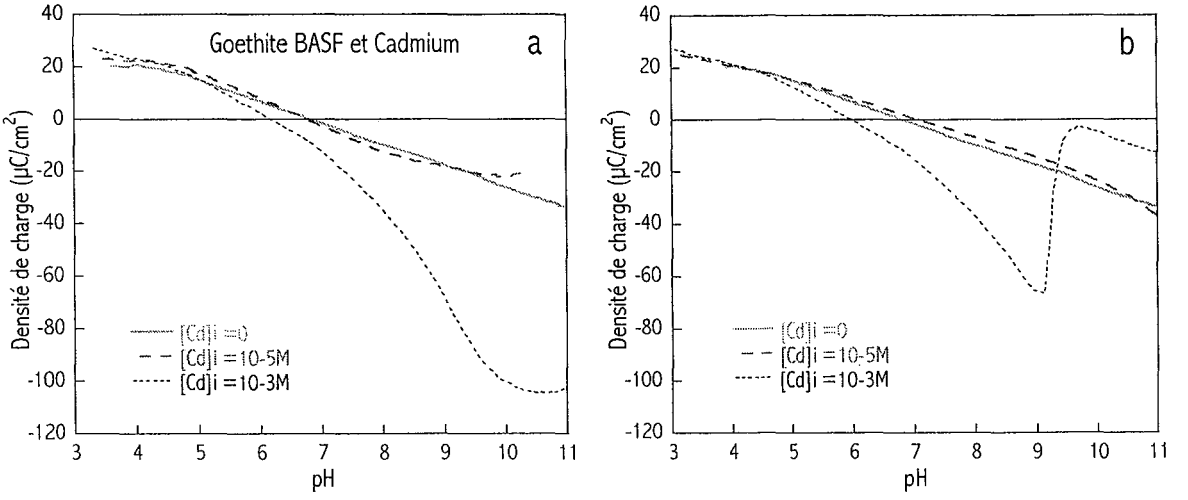


Figure V.23 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Cadmium. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cadmium.

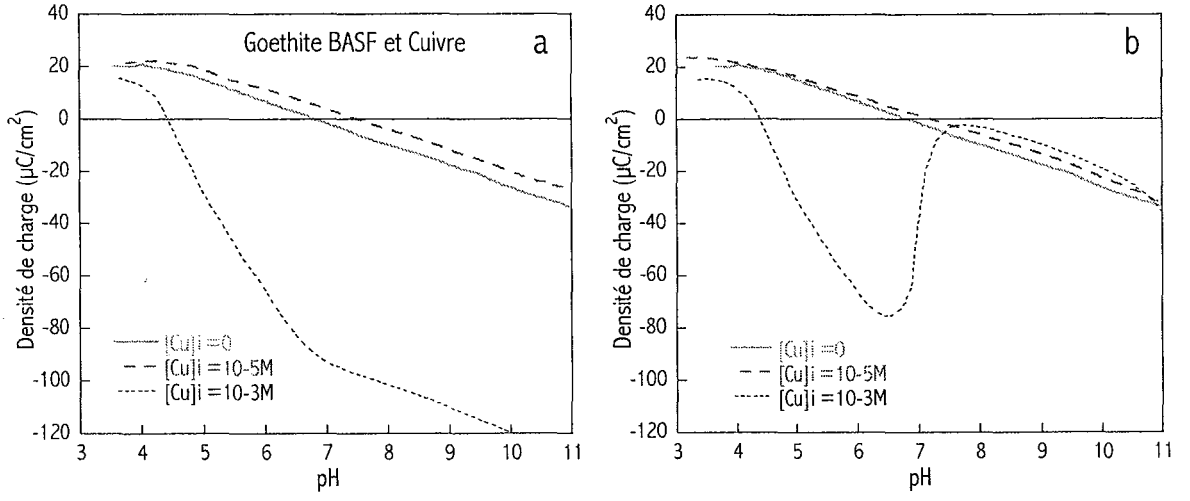


Figure V.24 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Cuivre. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cuivre.

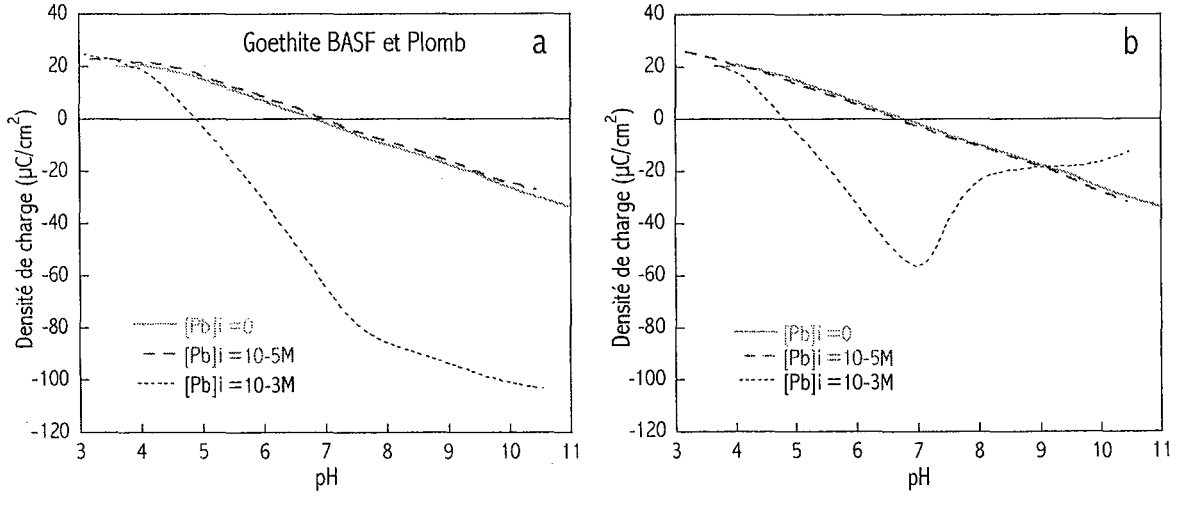


Figure V.25 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de Plomb. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Plomb.

En prenant l'ensemble {électrolyte + métal} comme référence (courbe *b*), la courbe avec ou sans métal est la même à l'exception d'une zone où la charge est plus négative. Cette zone s'étend de pH 6.1 à 9.5 pour le cadmium, de pH 5.4 à 7.4 pour le cuivre et de pH 5 à environ 9 pour le plomb. Il convient de souligner que ces phénomènes se superposent avec la dissolution de la silice. Suivant les espèces en solution, il y a probablement formation d'une part de silicate de sodium, et d'autre part de silicate de cadmium, de cuivre ou de plomb.

V.D.3.5. Anatase PICA

Les courbes IV.20 à IV.22 représentent la charge de surface pour l'anatase PICA en présence de cadmium, cuivre et plomb à différentes concentrations initiales.

Pour le cadmium et avec l'électrolyte seul comme référence (courbe *a*), quelle que soit la concentration initiale, les 4 courbes sont superposées et la charge de surface reste la même. La présence du cadmium ne modifie pas la charge de surface et le PCN est le même. Lorsque le cadmium en solution est pris en considération dans la référence (courbe *b*), la densité de surface avec Cd= 10^{-3}M ne suit pas la même évolution que les 3 autres. À partir de pH 9.3, la charge diminue. On a l'évolution suivante :

$$\left|\sigma_o\left(Cd_i = 10^{-3}M\right)\right| < \left|\sigma_o\left(Cd_i = 10^{-4}M\right)\right| = \left|\sigma_o\left(Cd_i = 10^{-5}M\right)\right| = \left|\sigma_o\left(Cd_i = 0\right)\right|.$$

Pour le cuivre, la courbe à 10^{-3}M s'écarte très tôt des 3 autres courbes et la charge de surface avec 10^{-3}M de cuivre est toujours inférieure aux 3 autres. Avec l'électrolyte seul (courbe *a*), l'écart s'accentue ensuite jusqu'à pH 5.5. Les courbes sont ensuite parallèles et l'écart reste constant à -5μC/cm^2. On observe alors l'évolution suivante :

$$\left|\sigma_o\left(Cu_i = 10^{-3}M\right)\right| > \left|\sigma_o\left(Cu_i = 10^{-4}M\right)\right| = \left|\sigma_o\left(Cu_i = 10^{-5}M\right)\right| = \left|\sigma_o\left(Cu_i = 0\right)\right|$$

Lorsque le cuivre est pris en compte dans la référence (courbe *b*), jusqu'à pH 6.7 l'allure de la courbe est identique à celle avec la référence sans métal (courbe *a*). Ensuite, la courbe présente un minima à pH 6.5 et la charge de surface diminue pour rejoindre les 3 autres courbes à partir de pH 7.5.

Pour le plomb, la courbe à 10^{-3}M est légèrement décalée dès les premiers points. Ce décalage est très probablement lié aux problèmes de reproductibilité précise des points initiaux du titrage. Avec l'électrolyte seul (courbe *a*), le décalage s'accentue très rapidement, et ensuite, dès pH 3.8, l'écart entre les courbes reste ensuite constant à -2 μC/cm^2. Lorsque le cation métallique est pris dans la référence (courbe *b*), la courbe est identique à celle pour laquelle on utilise l'électrolyte seul jusqu'à pH 7. La charge de surface atteint alors un minimum, puis diminue de -5 à -3 μC/cm^2 en croisant les autres courbes à pH 7.5. A partir de pH 8, l'évolution avec le pH est comparable aux autres courbes, mais décalé de +2 μC/cm^2.

V.D.3.6. Goethite BASF

Les figures V.23 à V.25 montrent l'influence du cadmium, du cuivre et du plomb sur la densité de charge de surface de la goethite BASF. Pour le cadmium avec les 2 types de référence, la courbe à 10^{-3}M se décale de 3 autres à partir de pH 4.4. Le décalage croît ensuite sur toute la gamme de pH pour la courbe a et jusqu'à pH 9 pour la courbe b. Pour cette dernière {électrolyte + métal}, la charge atteint un minimum local à pH 9, puis augmente et dépasse les valeurs obtenues sans métal.

Pour le cuivre et pour le plomb, l'évolution est similaire. Dès pH 3.8 pour le cuivre et dés pH 4 pour le plomb, la courbe à $Me^{2+} = 10^{-3}$M amorce un décrochement par rapport autres, quelle que soit la référence utilisée. Ce décalage s'accentue fortement ensuite. Pour les courbes a, cet écart se stabilise à partir de pH 6.8 pour le cuivre et pH 7.8 pour le plomb. À l'inverse, les courbes b présentent un minimum local et rejoignent ensuite les courbes sans métal. Ce minimum local est situé à pH 6.5 pour le cuivre et à pH 7 pour le plomb.

V.D.3.7. Discussion, Conclusion

Ces courbes présentent une similitude les courbes de potentiel zêta en fonction du pH et en présence de cations métalliques, réalisées par JAMES et HEALY (1972 b). On peut en effet mettre en évidence des effets de "*charge reversal*" (Figure III.12). En présence de cations métalliques, le comportement de la surface vis-à-vis du pH (σ_0 = f (pH)) est modifié. Cependant, ces observations sont liées à la superposition de nombreux phénomènes dus aux réactions couplées entre la surface, les cations métalliques et les protons et hydroxyles. Du fait de la possibilité d'utiliser 2 types de courbes de référence, une telle représentation des résultats (σ_0 en fonction du pH) ne permet pas de mettre en évidence clairement les phénomènes et de dissocier les mécanismes réels. Malgré l'utilisation de 9 couples adsorbat/adsorbant, ce qui statistiquement pourrait permettre de classer différents types de comportements, la seule information clairement disponible est la valeur du PCN. Le Tableau V.5 montre l'influence de la présence de Cd^{2+}, Cu^{2+} ou Pb^{2+} sur le PCN "apparent".

Cation	Concentration initiale	Silice AE380	Anatase PICA	Goethite BASF
Cd^{2+}	0 ou 10^{-5}M	PCN < 4	5.8	6.8 et 7
	10^{-4}M		5.8	ND
	10^{-3}M		5.7	6
Cu^{2+}	0 ou 10^{-5}M	PCN < 4	5.8	6.8 et 7.4
	10^{-4}M		5.6	ND
	10^{-3}M		4.5	4.4
Pb^{2+}	0 ou 10^{-5}M	PCN < 4	5.8	6.8 et 7
	10^{-4}M		5.7	ND
	10^{-3}M		4.2	4.9

Tableau V.5 : Influence du cation métallique (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}) sur les valeurs de PCN apparent de la silice AE380, l'anatase PICA, et la goethite BASF. ND = Non Déterminé.

Dans le cas de la silice par exemple, le point de charge nulle n'est pas modifié. Le pH à partir duquel la charge de surface est modifiée ne correspond pas au pH d'hydrolyse déterminé par les titrages des solutions seules. D'autre part, le mode de calcul utilisant l'électrolyte et le métal comme référence montre que la charge de surface n'est modifiée que sur un intervalle de pH très localisé, et ensuite la charge de surface reprend son allure normale. Quel que soit le cation, le système se comporte alors comme si la surface n'était pas modifiée. Les courbes de titrage potentiométrique réalisées en présence de cations métalliques présentent de nombreuses modulations. La représentation en termes de charge de surface nécessite l'utilisation d'une courbe de référence. Or, le choix de cette courbe témoin n'est pas évident dans la mesure où les cations métalliques sont distribués entre la solution et la surface. Il est nécessaire de disposer d'outils analytiques permettant de dissocier les différentes contributions des espèces dans le système, sur la surface ou en solution.

V.E. Conclusion

V.E.1. Conclusion sur les titrages potentiométriques

La technique du titrage potentiométrique apparaît comme une technique relativement simple à mettre en œuvre dans la mesure où un protocole rigoureux est bien défini. Celui-ci permet d'une part la détermination du PCN et de la densité de charge de surface. Il est alors possible de comparer les propriétés de l'interface solide/électrolyte des différents solides étudiés et d'estimer l'influence des différents types d'électrolyte ou de leur force ionique.

D'autre part, l'étude de l'influence de différents paramètres comme la température ou la présence de cations métalliques permet soit d'évaluer les grandeurs thermodynamiques liées à l'adsorption, soit de montrer les perturbations du système liées aux interactions surface/protons/cations métalliques.

L'obtention de courbes de haute résolution permet des observations particulièrement fines des résultats et met en évidence de nombreuses variations et fluctuations sur les courbes expérimentales. Généralement, les étapes suivantes consistent souvent en une phase de modélisation des courbes, à savoir reproduire les valeurs obtenues à partir de modèles de l'interface solide/liquide (CCM, DLM, TLM...) couplé aux modèles de complexation de surface (voir chapitre II).

L'approche développée dans ce travail n'est pas centré sur le développement ou l'utilisation de tels modèles. À l'interface solide/gaz, l'utilisation de la volumétrie continue basse pression, associée à la méthode DIS (Villiéras *et al.* 1992), permet de mettre en évidence les différentes hétérogénéités énergétiques sondées par l'argon ou l'azote, à savoir des hétérogénéités concernant la morphologie des particules, ou concernant les sites réactifs de la surface. L'association d'une sonde (azote ou argon), d'une technique expérimentale (volumétrie continue basse pression) et d'une procédure de traitement des données (méthode DIS), permet d'ores et déjà de sonder l'hétérogénéité énergétique à l'interface solide/gaz. L'objectif de cette étude était alors d'étendre cette démarche à l'interface solide/liquide,

c'est à dire trouver la ou les sondes ainsi que la méthode expérimentale permettant de mettre en évidence expérimentalement les effets de l'hétérogénéité énergétique à l'interface solide/électrolyte. Au moyen d'une sonde moléculaire de la surface, adaptée pour être suffisamment sensible aux sites réactifs, et via une technique expérimentale, et une procédure de traitement appropriées, l'enjeu est de mettre en évidence l'hétérogénéité énergétique, à savoir la réactivité des sites, les faces cristallographiques ... Dans cette démarche, chacune des trois techniques utilisées ici apporte différentes informations.

V.E.2. Apports des trois techniques

Les courbes $\mu = f(pH)$ possèdent en général au maximum 20 points expérimentaux alors que le titrage potentiométrique tel qu'il a été utilisé ici apparaît comme une technique très fine et permet d'obtenir des courbes de 200 à 400 points expérimentaux. La micro-électrophorèse reste une technique assez robuste et suffisamment sensible pour détecter, par exemple, dans le cas de la silice la formation d'un gel à l'interface. Cependant, le protocole en batch et le faible nombre de points expérimentaux ne permettent pas d'obtenir une résolution suffisante pour observer un éventuel caractère dissymétrique des courbes, des fluctuations fines...

D'autre part, la mesure de la mobilité électrophorétique correspond au plan de coupure hydrodynamique situé à une certaine distance de la surface. La micro-électrophorèse utilisant les protons et les hydroxyles ainsi que les cations métalliques en tant que sonde de la surface est une mesure qui s'effectue trop loin de la surface et n'est donc en mesure de donner que des informations globales ou moyennées, atténuées concernant les effets de l'hétérogénéité à l'interface.

Contrairement aux courbes de densité de charge de surface, les courbes de mobilité électrophorétique sont généralement symétriques et atteignent un plateau. Différents arguments peuvent expliquer ces observations. L'existence d'un plateau sur les courbes de mobilité électrophorétique montre que le potentiel au plan de coupure hydrodynamique atteint une valeur fixe à partir d'un certain pH. La charge de surface change sur l'ensemble de la gamme de pH, mais cette modification de la charge de surface n'a pas d'effet au niveau du plan de coupure. Quelle que soit la charge de surface, elle est contrebalancée par les contre-ions de l'électrolyte de manière constante le long de ce plateau.

La mesure des seuils d'adsorption apparaît aussi comme une mesure dite globale. La technique en batch ou en semi-batch ne permet pas d'obtenir des courbes avec de nombreux points expérimentaux. Pour cette raison, cette méthode présente les mêmes inconvénients que la mesure de la mobilité électrophorétique. L'information obtenue concerne l'un ou l'autre des plans de Helmholtz (suivant le type de complexe formé) et les données concernant la surface elle-même sont toujours moyennées, écrantées par les ions de l'électrolyte et aussi par les cations métalliques, même dans le cas

de complexes de sphère interne. Des outils d'observations locales (spectroscopie, microscopies) devront être ultérieurement utilisés pour déterminer in situ la nature des complexes formés sur les différents types de sites. D'autre part, avec cette méthode, l'utilisation conjointe des cations métalliques et des hydroxyles comme sonde de surface présente de nombreuses contraintes. L'influence du pH sur la mesure d'adsorption de cations métalliques est soumise aux phénomènes d'hydrolyse. Les sondes métalliques sont de taille importante. Les tailles des cations "cristallins" sont respectivement de 1.10 Å pour le cadmium, 0.73 Å pour le cuivre, et 1.40 Å pour le plomb. Comparativement au proton, la mobilité et l'encombrement des cations constituent un obstacle à l'accès à proximité de la surface. La compétition entre les protons et les cations est entachée par ces différences de comportement. Enfin, des sites spécifiques pour les cations métalliques ont été mis en évidence et peuvent interférer dans les résultats.

Malgré quelques difficultés concernant la mise en œuvre, le titrage potentiométrique apparaît donc comme la technique qui permet de mettre en évidence le plus de fluctuations et de points d'inflexion sur la courbe. Elle permet l'acquisition en continu de nombreux points expérimentaux. D'autre part l'information obtenue est différente. Le titrage potentiométrique utilise le proton comme **sonde directe** de la surface, même si l'observation se fait de façon indirecte par la mesure en solution.

Afin de caractériser expérimentalement l'hétérogénéité énergétique, ce sont ces informations obtenues par titrage potentiométrique utilisant des sondes protons et hydroxyles qui sont retenues dans le chapitre VI.

Chapitre VI

Mise en Évidence de l'Hétérogénéité Énergétique Superficielle

VI. MISE EN EVIDENCE DE L'HETEROGENEITE ENERGETIQUE SUPERFICIELLE

Une surface peut être considérée comme homogène lorsque l'interaction (normale) entre la surface du solide et les molécules adsorbées est la même pour tous les sites d'adsorption. Les surfaces des liquides purs représentent d'excellents exemples de surface homogène puisque les molécules de surface sont très mobiles et que toute non-uniformité est de très courte durée de vie. Inversement, l'absence de mobilité atomique superficielle des solides est telle que toute non-uniformité se traduit par des disparités locales d'énergie (normale) d'interaction. C'est la raison pour laquelle la majorité des solides présente des surfaces généralement hétérogènes.

Dans le cas des solides naturels et de la plupart des solides de synthèse, la notion de surface homogène ne peut être appliquée. De nombreux facteurs perturbent l'organisation superficielle. Pour un minéral, les origines de cette hétérogénéité énergétique sont diverses : hétérogénéité géométrique (différentes faces cristallines, pores), hétérogénéité chimique (défauts et substitutions chimiques, distribution des anions et des cations structuraux), présence de défaut de cristallisation (dislocations) ou de phases précipitées à la surface. Ces distorsions confèrent aux surfaces un caractère énergétiquement hétérogène vis-à-vis de l'adsorption à l'interface solide/gaz ou à l'interface solide/liquide.

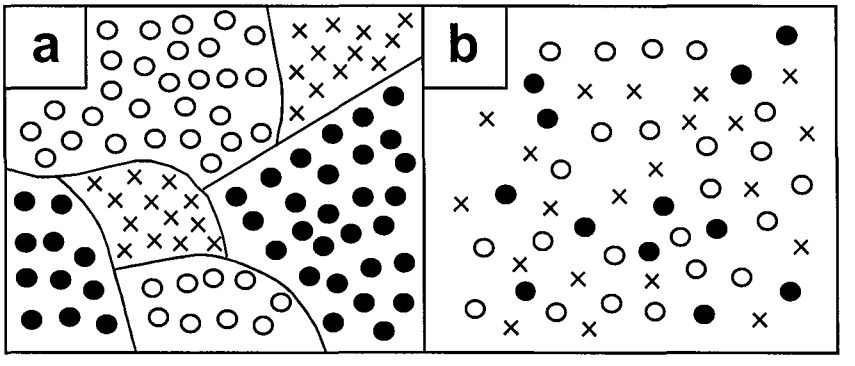


Figure VI.1 : Représentation schématique des distributions de sites d'adsorption d'une surface hétérogène. a. Modèle de domaines homogènes. b. Modèle de distribution aléatoire.

Pour décrire la topographie énergétique des sites d'adsorption, deux principes extrêmes de distribution sont couramment proposés : la distribution en domaines homogènes (patchs ou mosaïques) où les sites d'adsorption de même énergie sont regroupés, et la distribution aléatoire où ils sont répartis au hasard sur la surface (Figure VI.1). Pour une distribution homogène, la surface est divisée en i micro-domaines pour lesquels tous les sites d'adsorption de chaque micro-domaine i sont de même énergie ε_i. Si la surface présente par exemple trois types de sites ε_1, ε_2 et ε_3, on trouve dans le cas extrême trois grands domaines contenant n_1, n_2 et n_3 sites d'adsorption. Si la distribution des sites est

aléatoire, chaque micro-domaine de la surface contient à la fois des sites d'énergie d'adsorption ε_1, ε_2 et ε_3. Dans le cas extrême, on observera un seul domaine pour lequel l'énergie d'adsorption de chaque site pourra être ε_1, ε_2 ou ε_3 avec une probabilité respective $n_1/(n_1+n_2+n_3)$, $n_2/(n_1+n_2+n_3)$ et $n_3/(n_1+n_2+n_3)$. Il convient de noter que dans les deux cas se pose le problème des influences mutuelles. Pour la distribution aléatoire, elles se traduisent par des corrélations entre les énergies des différents sites. Dans le cas d'une distribution de type mosaïque, les influences apparaissent notamment au niveau des transitions entre les domaines avec des effets de proximité.

VI.A. ANALYSE DE L'HETEROGENEITE SUPERFICIELLE DES SOLIDES PAR ADSORPTION DE GAZ

La notion d'adsorption sur surface hétérogène a été évoquée dès 1918 par Langmuir. Cependant, ce n'est que dans les années 60 que les premières méthodes ont été proposées par exemple par ROSS et OLIVIER (1964) pour l'interface solide/gaz et CASES et MUTAFSCHIEV (1968) pour l'interface solide/liquide. Plus récemment, la méthode *DIS* (*Derivative Isotherm Summation*) a été développée au LEM afin de mettre évidence l'hétérogénéité énergétique superficielle à partir des isothermes d'adsorption d'argon ou d'azote dès les très faibles pressions relatives, avant la formation de la monocouche, obtenues par la méthode de volumétrie continue basse pression (MICHOT *et al.* 1990, VILLIERAS *et al.* 1992) (Paragraphe II.B.3).

VI.A.1. Équation générale des isothermes d'adsorption sur surface hétérogène

Initialement, cette méthode a été validée dans le cas de minéraux argileux, présentant une hétérogénéité géométrique évidente (faces basales et faces latérales). Afin de prendre en compte la distribution des faces cristallines, l'isotherme d'adsorption θ_t d'un gaz se décompose comme une somme discrète d'adsorption sur les différentes faces du minéral étudié :

$$\theta_t = \sum_{i=1}^{n} X_i \theta_{it} \qquad \textit{Eq. VI-1}$$

où n est le nombre de faces différentes, θ_{it} l'isotherme d'adsorption sur la $i^{ème}$ face, et X_i la quantité relative de surface portée par les faces i, avec $\sum_{i=1}^{n} X_i = 1$. L'expression de θ_{it} dépend ensuite des propriétés de cette face i. Si celle-ci est considérée comme homogène, on utilise les expressions théoriques traduisant l'adsorption sur surface homogène, telles que l'isotherme de LANGMUIR, l'isotherme BET, ou leur extension prenant compte des liaisons latérales adsorbat-adsorbat (BRAGG-

WILLIAM-TEMKIN ou HILL). Si cette même face est considérée comme hétérogène, il convient alors d'utiliser l'expression générale décrivant l'adsorption sur surface hétérogène indépendamment d'une distribution mosaïque ou aléatoire :

$$\theta_{it}(P,T) = \int_{\Omega} \theta_i(\varepsilon).\chi_i(\varepsilon).d\varepsilon \qquad \textit{Eq. VI-2}$$

où $\theta_i(\varepsilon)$ est l'isotherme locale et $\chi_i(\varepsilon)$ est la dispersion locale de l'énergie d'adsorption ε du $i^{ème}$ domaine (ou fonction de distribution d'énergie). Ω est l'ensemble des énergies à prendre en compte.

$$\int_{\Omega} \chi_i(\varepsilon).d\varepsilon = 1 \qquad \textit{Eq. VI-3}$$

L'isotherme locale est l'équation qui décrit l'adsorption sur un domaine d'énergie ε. Pour déterminer la fonction de distribution énergétique, il faut inverser la double somme, en se donnant a priori une isotherme locale. De nombreuses méthodes mathématiques sont proposées dans la littérature pour inverser l'équation VI-2 à l'aide d'un nombre relativement limité de points expérimentaux décrivant l'adsorption de la première couche de gaz. Cependant, les distributions sont souvent trop peu précises en raison du faible nombre de points expérimentaux disponibles à partir des méthodes de volumétrie point par point, pour remonter de manière fiable aux distributions des faces. La prise en considération des différentes isothermes locales pour les différentes faces est l'une des caractéristiques de la méthode DIS.

VI.A.2. Modélisation d'isothermes d'adsorption par la méthode DIS

L'approche expérimentale ainsi que les appareils utilisés ont été décrits au paragraphe II.B.3. Il a été constaté que le grand nombre de points expérimentaux permet de calculer précisément la dérivée de l'isotherme d'adsorption par rapport à un axe énergétique (ln P/Po, gradué en unité kT) (Figure II.2). Cette nouvelle représentation permet d'augmenter considérablement la résolution sur les différentes étapes d'adsorption, et donc d'envisager la modélisation dans de bonnes conditions.

VI.A.2.1. Les bases de la modélisation

Afin de remonter à la distribution d'énergie et si possible aux propriétés texturales, il est nécessaire de prendre en compte le mode de distribution des sites d'adsorption et le type d'isotherme d'adsorption.

VI.A.2.1.1. Le choix de l'isotherme locale

Comme exposé précédemment, il est préalablement nécessaire de choisir les isothermes locales. De nombreuses équations théoriques basées sur la thermodynamique statistique ont été proposées pour décrire l'adsorption d'un gaz sur une surface homogène. Seules sont présentées ici les isothermes de LANGMUIR (LANGMUIR 1918) et BET (BRUNAUER *et al.* 1938) ainsi que leurs

extensions au cas des liaisons latérales non nulles. Les isothermes décrivant l'adsorption localisée sur surface homogène sont présentées dans le Tableau VI.1. Pour chacune des isothermes, l'écriture dans un repère logarithmique et relativement à un domaine i, est aussi explicitée.

Deux équations fondamentales permettent de décrire l'adsorption limitée à une couche et l'adsorption multicouche : ce sont respectivement les isothermes de LANGMUIR et BET lorsque les liaisons latérales sont nulles. θ est le taux de recouvrement de la surface, P ou (P/Po) est la pression d'équilibre entre le gaz et la phase adsorbée, et C est la constante caractérisant la liaison normale adsorbat-adsorbant. Dans l'isotherme de LANGMUIR, la constante énergétique C est exprimée par $C = e^{(\varepsilon - \varepsilon_L)/kT}$, où ε est l'énergie normale d'adsorption et ε_L est l'énergie moléculaire de liquéfaction de l'adsorbat. Pour l'isotherme BET, C est donnée par $C = e^{(\varepsilon_1 - \varepsilon_L)/kT}$, où ε_1 est l'énergie normale d'adsorption de la première couche.

Dans le cas de liaisons latérales non nulles, et pour $\omega < 4kT$, l'isotherme de LANGMUIR devient l'isotherme de BRAGG-WILLIAM-TEMKIN (1934, 1935), alors que l'isotherme BET devient l'isotherme dite de HILL (1956).

Dans l'écriture en terme logarithmique, u et a_i son donnés par u = ln (P/Po) et $\omega_i = a_i.kT$. Les hypothèses relatives à chacune de ces isothermes théoriques sont détaillées dans un document de travail plus complet à ce sujet (BARDOT, 1998).

Appellation	Écriture classique	Écriture pour un domaine i, suivant l'axe logarithmique
LANGMUIR	$\theta = \frac{CP}{1+CP}$	$\theta_i = \frac{C_i e^u}{1+Ce^u}$
BRAGG-WILLIAM-TEMKIN	$\theta = \frac{Ce^{\frac{\omega\theta}{kT}}P}{1+Ce^{\frac{\omega\theta}{kT}}P}$	$\theta_i = \frac{C_i e^{a_i\theta_i} e^u}{1+C_i e^{a_i\theta_i} e^u}$
BET	$\theta = \frac{C \cdot P/P_o}{(1-P/P_o)\left[1+(C-1)P/P_o\right]}$	$\theta_i = \frac{C_i e^u}{(1-e^u)\left[1+(C_i-1)e^u\right]}$
HILL	$\theta = \frac{Ce^{\frac{\omega\theta}{kT}} \cdot P/P_o}{(1-P/P_o)\left[1+(Ce^{\frac{\omega\theta}{kT}}-1)P/P_o\right]}$	$\theta_i = \frac{C_i e^{a_i\theta_i} e^u}{(1-e^u)\left[1+(C_i e^{a_i\theta_i}-1)e^u\right]}$

Tableau VI.1 : Équations des isothermes théoriques locales. Voir le texte pour les significations des symboles.

VI.A.2.1.2. Influence du type de distribution de surface

Lorsque les interactions latérales entre les molécules adsorbées sont nulles, le mode de distribution des sites en domaines homogènes ou aléatoires n'a pas d'influence sur l'écriture de l'isotherme locale dans l'équation VI-2. En effet, toute molécule adsorbée est alors indépendante des

ses voisines. Dans le cas contraire, l'énergie d'interaction latérale s'écrit de façon différente selon le type de distribution :

- distribution en domaines homogènes : $\omega_i\theta_i$ pour le domaine d'énergie ε_i,
- distribution aléatoire : $\omega_i\theta_{it}$ pour les sites d'énergie ε_i.

Dans le cas du modèle de distribution en domaines homogènes, on peut utiliser directement les isothermes théoriques décrivant l'adsorption sur surface homogène puisque les isothermes sur chaque domaine homogène sont indépendantes les unes des autres. Pour un recouvrement donné de la surface, l'isotherme locale dépend donc du nombre de molécules déjà adsorbées sur le domaine considéré.

VI.A.2.2. Adsorption sur surfaces homogènes

Si les différentes faces sont considérées comme homogènes, la notion de distribution énergétique sur les faces ne se pose plus. Il suffit alors de modéliser les isothermes dérivées expérimentales à partir d'un faible nombre d'isothermes d'adsorption dérivées théoriques sur surfaces homogènes. Ceci revient à écrire l'équation VI-2 de la manière suivante :

$$\theta_t = \sum_{i=1}^{n} X_i \theta_i \qquad \textit{Eq. VI-4}$$

Pour modéliser un pic d'adsorption par une dérivée théorique, il est nécessaire d'établir les liens entre l'abscisse (x_m), l'ordonnée (y_m) du mode, la largeur à mi-hauteur et les paramètres descriptifs de l'isotherme théorique.

Dans les cas favorables comme celui de l'équation de Temkin (adsorption limitée à une couche avec liaisons latérales non nulles $0 < a_i < 4$), des relations analytiques simples peuvent être obtenues. Elles sont données par les équations suivantes :

$$\frac{\partial\theta_i}{\partial u} = \frac{\theta_i \cdot (1-\theta_i)}{1 - a_i \cdot \theta_i \cdot (1-\theta_i)} \qquad \textit{Eq. VI-5}$$

$$\frac{\partial^2\theta_i}{\partial u^2} = \frac{\theta_i \cdot (1-\theta_i) \cdot (1-2\theta_i)}{\left[1 - a_i \cdot \theta_i \cdot (1-\theta_i)\right]^3} \qquad \textit{Eq. VI-6}$$

La dérivée première (Eq. VI-5) présente un maximum lorsque la dérivée seconde (Eq. VI-6) est nulle, c'est à dire pour $\theta_i = 0.5$ (hors conditions limites $\theta = 0$ et $\theta = 1$). On en déduit alors la relation entre C_i, a_i, x_m et y_m. Lorsque ces équations sont appliquées à une isotherme réelle, un troisième paramètre entre en jeu : la contribution, Vm_i, de cette isotherme locale à l'isotherme totale θ_t. Elle est donnée, si a_i est connu, par l'équation Eq. VI-5 en posant $\theta_i = 0.5$, soit :

$$y_m = \frac{Vm_i}{(4-a_i)} \qquad \textit{Eq. VI-7}$$

$$\ln(C_i) = -x_m - \frac{a_i}{2} \qquad \textit{Eq. VI-8}$$

En théorie, a_i peut être déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur. En pratique, la superposition des pics rend le calcul automatique difficile. Aussi, la valeur de a_i est ajustée par essais successifs afin d'obtenir un modèle dont la forme correspond à celle de l'isotherme expérimentale.

La même approche peut être utilisée dans le cas des isothermes multicouches. Cependant, lorsque les interactions latérales sont non nulles, le développement analytique de la dérivée seconde est trop complexe pour appliquer directement les principes présentés ci-dessus. On a alors recours à des méthodes numériques qui, pour une valeur donnée de ω_i, déterminent la valeur de Ci permettant d'expliquer la position x_m du mode. La contribution de cette isotherme locale à l'isotherme totale est calculée de la même manière que pour l'adsorption limitée à une couche.

Un exemple de décomposition est donné dans le chapitre I (Figure I.2.c). L'identification des paramètres des différents pics est réalisée par modifications successives des paramètres d'entrée (x_m, y_m, ai) jusqu'à ce que l'isotherme dérivée expérimentale soit totalement décrite par une somme d'isothermes dérivées théoriques locales (d'où le nom de la méthode). L'ensemble est, de plus, contrôlé en comparant les isothermes (ln(P/Po), Vads) expérimentales et recalculées. En pratique, les courbes sont décomposées avec le nombre minimum d'isothermes locales nécessaires pour obtenir une simulation acceptable de l'isotherme expérimentale (Principe du rasoir d'Ocham).

L'hypothèse a priori fausse qui consiste à considérer ces faces comme homogènes, conduit à des résultats cohérents quant à la quantification des faces cristallines par exemple, mais incohérents d'un point de vue énergétique. Pour obtenir une description énergétique cohérente des différentes faces, il faut donc considérer leur hétérogénéité.

VI.A.2.3. Adsorption sur surfaces hétérogènes : effet d'une distribution d'énergie gaussienne sur l'isotherme totale

Deux approches ont été développées. La première considère l'effet d'une distribution d'énergie de type gaussienne sur l'isotherme d'adsorption. La seconde utilise des modèles d'isothermes d'adsorption sur surfaces hétérogènes selon la méthode développée par RUDZINSKI et JAGIELLO (RUDZINSKI *et al.* 1982). Cette seconde méthode consiste à calculer une première approche de la fonction de distribution d'énergie χ à partir de l'approximation de condensation (VILLIERAS *et al.* 1997 a). N'étant pas utilisée dans ce travail, cette deuxième approche n'est pas détaillée ici.

L'applicabilité de l'hypothèse de surfaces homogènes pour décrire l'adsorption sur des surfaces en réalité hétérogènes tend à montrer que les paramètres employés et notamment celui relatif aux liaisons latérales, contiennent des informations sur l'hétérogénéité de ces surfaces (VILLIERAS *et al.* 1997 b). Pour vérifier cette corrélation, l'effet d'une distribution gaussienne des énergies d'adsorption a été analysé. Cette approche a été envisagée dans le cadre des travaux de BARDOT (1998).

Il s'agit de calculer θ_t à partir de l'équation VI-2 en considérant la distribution d'énergie χ comme une gaussienne de moyenne C_o et d'écart type σ. Ces calculs ont été réalisés pour des isothermes locales θ multicouches d'une part, et limitées à une couche d'autre part, en considérant les

distributions en domaines homogènes et aléatoires des sites d'adsorption (Figure VI.2). La courbe $\Delta kT = 0$ correspond à l'isotherme locale initiale ($\omega_o = 2kT$).

L'étape suivante consiste à comparer chaque isotherme dérivée totale à une isotherme d'adsorption théorique sur surface homogène (en appliquant la méthode DIS). Les valeurs obtenues de C_{ap} et ω_{ap} apparentes peuvent alors être comparées à C_o, ω_o et σ.

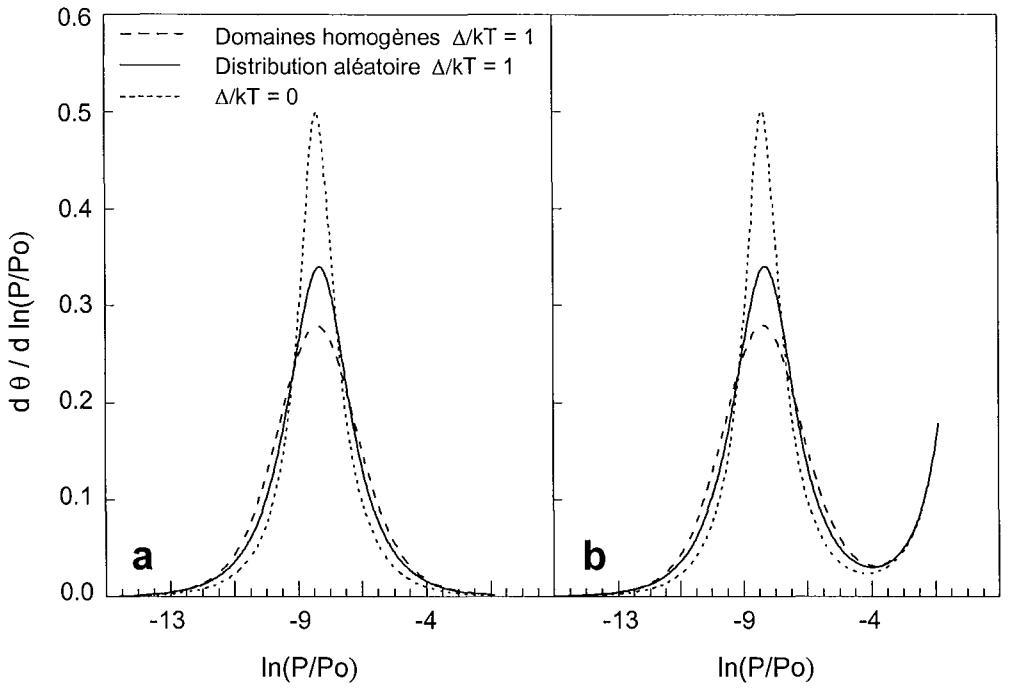


Figure VI.2 : Isothermes dérivées calculées pour une distribution gaussienne en domaines homogènes ou une distribution aléatoire des énergies d'adsorption. ***a****. adsorption limitée à une couche.* ***b****. adsorption multicouche.*

Les conclusions sont alors les suivantes :

- Lorsque ω_o n'est pas trop grand ($\leq$ 3kT), l'isotherme totale peut être modélisée sans trop d'erreur par une isotherme d'adsorption sur surface homogène. Si $\omega_o > 3$ kT, des biais de modélisation relativement importants apparaissent au niveau des pieds de l'isotherme dérivée :

- ω_{ap} est inférieur à ω_o,

- l'abscisse du mode de l'isotherme totale est le même que celui de l'isotherme locale (Figure VI.2) sauf dans le cas de l'adsorption multicouche sur des sites de très faible énergie. La position x_m d'un mode identifié sur l'isotherme expérimentale permet de calculer la valeur de C_o si ω_o est connu,

- pour une valeur de ω_o et un mode de distribution donnée, il existe une relation entre σ et ω_{ap} (Figure VI.3). Toute hypothèse sur ω_o permet donc de déterminer σ à partir de ω_{ap}. La deuxième conséquence est qu'il est possible d'utiliser des valeurs ω_{ap} négatives ; elles correspondent alors à des surfaces très hétérogènes. Si ω_o n'est pas connu, différents échantillons d'un même minéral peuvent être comparés quant à leur hétérogénéité superficielle à l'aide des valeurs de ω_{ap} (VILLIERAS *et al.*

1997 b). Dans la Figure VI.3, les valeurs pour l'adsorption limitée à une couche et l'adsorption multicouche sont confondues.

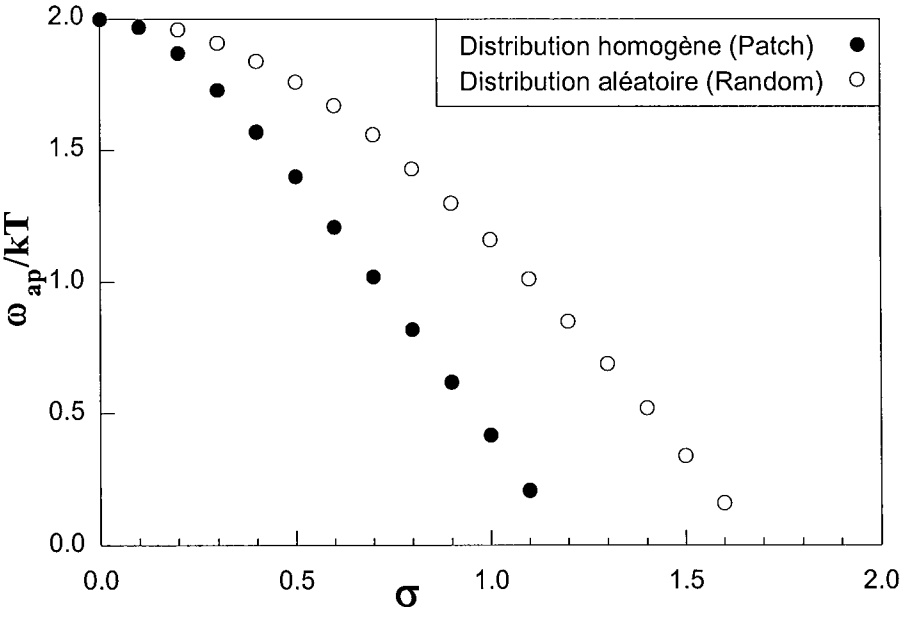


Figure VI.3 : Relation entre la variance de la distribution gaussienne et le paramètre d'interaction latérale déterminé à l'aide de la méthode DIS.

VI.A.2.4. Élimination des multicouches

Lorsque les solides présentent de faibles interactions avec l'adsorbat, la modélisation des isothermes est plus délicate. Certains solides étudiés ici appartenant à cette catégorie, la démarche suivie est d'éliminer l'effet de l'adsorption des multicouches. Elle ne peut être appliquée en toute rigueur que pour les solides exempts de micropores. La courbe corrigée correspond à l'isotherme dérivée de la première couche uniquement, ce qui peut être particulièrement intéressant lorsque l'on étudie des solides de faible énergie de surface pour lesquelles certains pics peuvent être masqués par l'adsorption multicouche. Cette méthode est décrite plus en détail par VILLIERAS *et al.* (1997 a).

VI.A.3. Rappels des résultats

VI.A.3.1. Silice AE380

Les isothermes d'adsorption d'argon et d'azote sur la silice AE380 et leurs décompositions en dérivées locales sont présentées Figure I.12. Respectivement deux et trois domaines d'adsorption sont observés pour l'argon et pour l'azote.

Les principaux sites révélés par cette décomposition sont dans les deux cas des sites de faible énergie (de -6.41 à -2.45 kT). Le pic de forte énergie à l'azote (pic 1) n'a pas son correspondant avec l'argon. La différence de forme entre les deux distributions énergétiques à l'argon et à l'azote, ainsi que la différence des surfaces DIS calculées (voir Paragraphe I.D.3.3) indiquent l'existence de deux types

de sites. La majorité de ces sites est de faible énergie, alors qu'un petit nombre de sites présente une affinité plus forte pour l'azote. Rien ne permet d'attribuer ces deux familles aux silanols ou aux siloxanes.

VI.A.3.2. Anatase PICA

La décomposition des dérivées des isothermes d'adsorption basse pression d'azote et d'argon sur l'anatase PICA est représentée sur la figure I.23. L'argon permet de distinguer 4 domaines d'adsorption entre -11.2 à -2.2 kT. La décomposition de la dérivée de l'isotherme d'adsorption d'azote est plus complexe et nécessite 8 pics se répartissant de -17.4 à -2.3 kT.

Les sites de très forte énergie peuvent être attribués à des sites spécifiques pour l'azote, alors que les sites de très faible énergie peuvent être liés à la condensation dans les micropores.

La corrélation entre les domaines énergétiques et les faces cristallines n'a pas été possible en raison de la petite taille des cristaux, rendant impossible l'identification des différents types de faces (voir Paragraphe I.E.2.3).

VI.A.3.3. Goethite BASF

La méthode DIS appliquée aux isothermes d'adsorption d'argon et d'azote sur la goethite BASF permet d'accéder aux décompositions indiquées sur la Figure I.34. Les distributions de domaines énergétiques pour l'argon ou pour l'azote sont très différentes et décalées en énergie. La décomposition de l'isotherme d'adsorption d'argon met en évidence 3 domaines de moyenne et faible énergie, de -11.8 à -3.9 kT. En revanche, 5 domaines d'adsorption, de -13.3 à -2.3 kT, s'expriment dans le cas de l'azote. Les sites de forte énergie peuvent être éventuellement attribués aux micropores.

Les informations obtenues par l'argon concernent généralement la morphologie des particules étudiées. Les différents domaines observés avec l'azote peuvent être corrélés avec les différents types de sites réactifs. Cependant, les analyses préalablement réalisées sur l'échantillon n'ont pas permis d'estimer avec certitude les proportions des différents types de faces cristallographiques. Il n'est pas possible, dans l'état actuel des connaissances, de corréler les abondances relatives de chaque pic avec les faces cristallines ou les sites réactifs. L'obtention de goethites de différentes morphologies permettrait, après analyses systématiques par volumétrie continue en association avec la méthode DIS, de corréler et d'attribuer les faces cristallines et les domaines énergétiques révélés par la sonde apolaire qu'est l'argon.

VI.B. APPROCHE L'HETEROGENEITE A L'INTERFACE SOLIDE/LIQUIDE

Les atomes ou molécules de gaz sont les sondes les plus petites et les plus maniables pour l'analyse de l'hétérogénéité énergétique superficielle. À l'interface solide/liquide, il n'est pas possible d'appréhender les mécanismes d'adsorption comme à l'interface solide/gaz. Les modèles théoriques

(Chapitre II) et la caractérisation expérimentale de l'interface solide/liquide (Chapitre III, IV et V) ont permis de mettre en évidence les nombreux mécanismes et paramètres intervenant en suspension. Il est apparu que les sondes moléculaires H^+/OH^- associées au titrage potentiométrique permet la mise en évidence de modulations et de fluctuations sur les courbes de densité de charge de surface. Les courbes σ_0 = f(pH) sont les plus à même de traduire l'hétérogénéité à l'interface solide/liquide (KOOPAL *et al.* 1997).

En solution aqueuse, la démarche la plus efficace utilisée pour mettre en évidence les constantes d'acidité est de dériver les courbes afin de mettre en évidence les pics liés aux alternances de paliers et de sauts de pH. À l'interface solide/liquide, les courbes de titrage de surface se distinguent des courbes de titrage en solution par leur caractère relativement lisse. Dès les années 60, ce caractère lisse est parfois envisagé comme une distribution continue des fonctionnalités de surface (RIVIN 1971, STUDEBAKER 1963).

À partir de 1993, CONTESCU et ses collaborateurs ont adopté une démarche visant à déconvoluer par des courbes gaussiennes les isothermes d'adsorption de protons obtenues par titrages potentiométriques afin de mettre en évidence une distribution continue de pK qualifiée de *distribution d'affinité de protons* (CONTESCU *et al.* 1993 a). Cette approche a été validée en solution pour l'étude des constantes d'acidité d'acides carboxyliques mono-, di- et triprotiques (SCHWARZ *et al.* 1996).

Cette démarche a été appliquée à différents types de surface comme les alumines (CONTESCU *et al.* 1993 a), les carbones greffés (BANDOSZ *et al.* 1993, CONTESCU *et al.* 1997), les oxydes mixtes utilisés en tant que catalyseurs (CONTESCU *et al.* 1993 b, ADACHI *et al.* 1996). Parallèlement, elle a été associée à des études de types spectroscopiques sur les oxydes de titane (CONTESCU *et al.* 1996), et des études en température sur l'alumine (CONTESCU *et al.* 1994).

Les déconvolutions ainsi proposées sont réalisées à partir de résultats interpolés ou lissés en raison du faible nombre de points expérimentaux. D'autre part, les différents pics observés sur les déconvolutions ne sont pas analysés d'un point de vue quantitatif ou en lien avec les sites de surface.

La démarche adoptée ici utilise conjointement la méthode *DIS* visant à apporter une estimation quantitative des différentes contributions des domaines énergétiques, et les titrages potentiométriques haute résolution considérées comme des isothermes d'adsorption de protons ou d'hydroxyles.

VI.B.1. La méthode DIS appliquée au titrage potentiométrique : TitriDIS

VI.B.1.1. Procédure de traitement des données

Les données de titrage potentiométrique sont considérées non plus comme une densité de charge de surface, mais comme une isotherme d'adsorption de protons ou d'hydroxyles. Les protocoles de titrage ont été détaillés au paragraphe V.C.3. Les isothermes sont alors des isothermes d'adsorption d'hydroxyles et la quantité d'hydroxyles adsorbés à la surface (mol/m^2) est donnée par l'expression :

$$Nads = \frac{\Delta V \cdot C}{m \cdot S} - Y_{Shift} \qquad \text{Eq. VI-9}$$

où ΔV est la différence entre le volume de titrant ajouté à la référence (V_e), et celui ajouté à la suspension (V_s) pour atteindre un même pH ($\Delta V = V_s - V_e$). C est la concentration de la base [mol/l]. S est la surface spécifique BET azote de l'échantillon [m^2/g] et m la masse de solide [g].

Afin de travailler sur un format de type "isotherme d'adsorption", les courbes sont translatées d'une quantité Y_{shift} suivant le principe présenté sur la Figure VI.4.

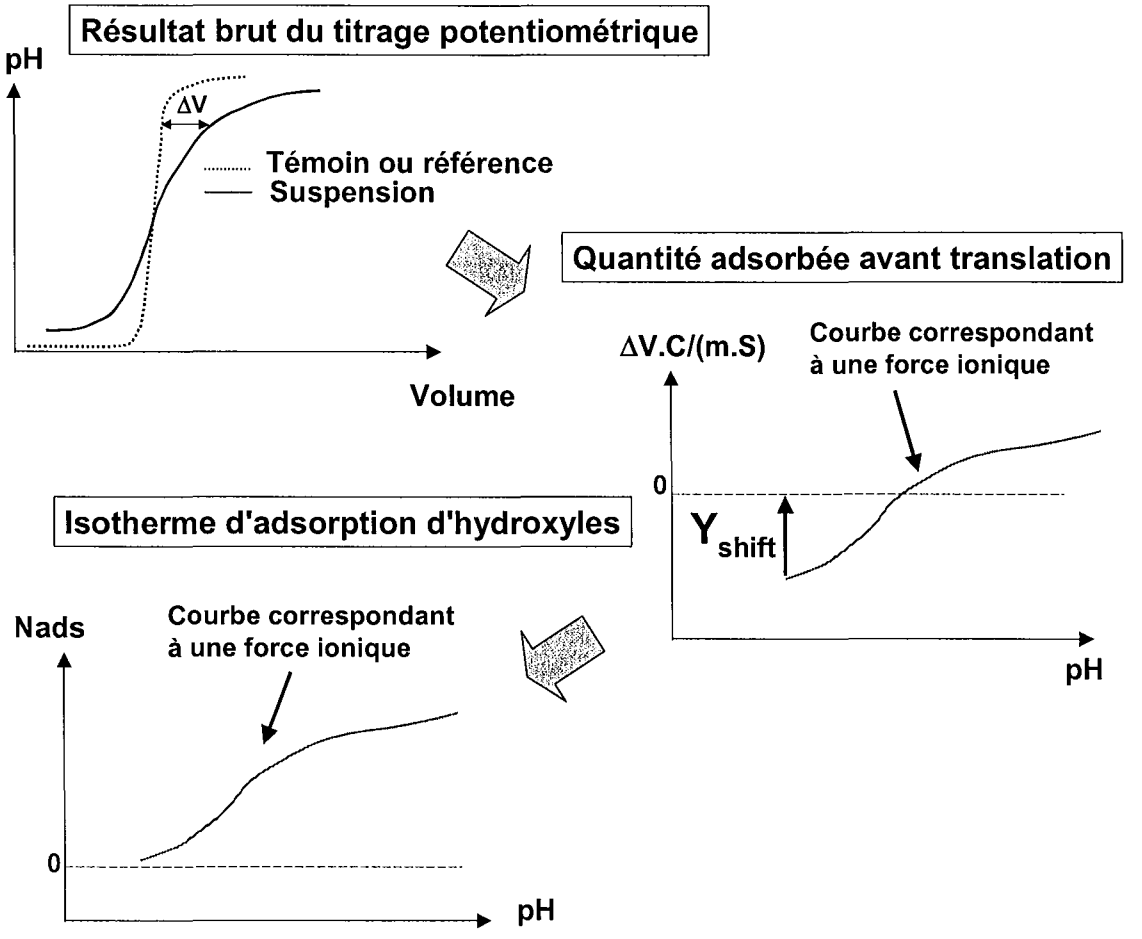


Figure VI.4 : Principe de traitement des données de titrage potentiométrique.

Ensuite, le nombre élevé de points expérimentaux et la précision ainsi obtenue grâce au titrateur haute résolution permettent de travailler **directement et sans interpolation** pour le calcul de la dérivée de la quantité adsorbée N_{ads} par rapport au pH (dNads /dpH). Celle-ci est calculée à partir des points expérimentaux uniquement, selon une fenêtre glissante large de 4 points de part et d'autre du point considéré.

Enfin, la courbe est recomposée par des dérivées d'isothermes théoriques de type TEMKIN-LANGMUIR suivant la démarche étudiée à l'interface solide/gaz.

Le pH (ou pK) étant proportionnel à une enthalpie par la relation pH ou $pK = \frac{\Delta G^o}{2{,}303kT}$, l'axe des abscisses (pH) est un axe d'énergie comme pour l'adsorption de gaz. La position du pic correspond à une énergie globale (ou un pK) pour le domaine ainsi défini. En conséquence, les courbes d N_{ads}/d pH en fonction du pH traduisent alors une **distribution d'affinité du proton pour la surface**. Ce résultat est obtenu directement à partir des données expérimentales sans l'intervention de modèle électrochimique, ni l'utilisation de procédure de lissage ou d'interpolation des données relatives à la suspension.

La décomposition de l'isotherme expérimentale en isothermes dérivées locales permet d'obtenir différents paramètres relatifs à chaque pic : position, largeur à mi-hauteur, quantité de protons ou d'hydroxyles adsorbés. La position du pic correspond au maximum de l'isotherme locale, et donne un "pK local". La signification de ce "pK local" n'est pas encore définie avec certitude. Deux explications peuvent être retenues. Ce pK local pourrait correspondre à un pK de demi-neutralisation d'une réaction unique. Il est aussi envisageable que ce pK local soit la résultante de plusieurs réactions de protonation/déprotonation. Dans ce cas, la position du pic indique alors un point de charge nulle local pour le domaine considéré.

L'étalement des pics est donné par leur largeur à mi-hauteur. Celle-ci permet essentiellement d'estimer les interactions latérales entre les adsorbats. Dans le cadre de l'approche *TitriDIS*, ces interactions latérales sont essentiellement de nature répulsives entre les hydroxyles. Conformément à ce qui a été étudié à l'interface solide/gaz (Paragraphe VI.A.2.3), la largeur à mi-hauteur reflète aussi la distribution de l'hétérogénéité sur le domaine considéré (VILLIERAS *et al.* 1997 b)

Enfin, l'aire du pic renseigne sur la quantité adsorbée ainsi que la proportion de sites des surfaces concernées si celles-ci sont connues.

À ce stade, les distributions d'affinité de protons sont utilisées d'une part pour l'identification et la quantification des domaines énergétiques, et d'autre part pour servir de base à une tentative de modélisation de type complexation de surface (Paragraphe VI.C).

VI.B.1.2. Résultats

Les courbes dérivées des isothermes d'adsorption d'hydroxyles (d N_{ads}/d pH) ont été réalisées sur les trois solides de cette étude. Les résultats présentés sont ceux de l'électrolyte $NaClO_4$ 10^{-1}M.

VI.B.1.2.1. Aérosil AE380

La décomposition en isothermes dérivées locales de la courbe d N_{ads}/d pH sur la silice AE380 (Figure VI.5). est délicate. En raison de la dissolution déjà mise en évidence par la densité de charge de surface (Figure V.4), la dérivée d N_{ads}/d pH devient quasi-verticale à partir de pH 8.5. Les hydroxyles apportés au système sont principalement consommés par la dissolution. Il n'est alors plus

possible de parler d'isothermes d'adsorption à la surface de la silice, puisque, en raison de la dissolution, l'état des sites superficiels est constamment modifié.

Trois domaines ont été utilisés pour recomposer la dérivée de l'isotherme. Cependant, l'allure de la courbe ne permet pas d'opter pour une décomposition unique, ce qui ne permet pas d'interprétations en termes quantitatifs. La distribution d'affinité, et ainsi la distribution d'énergie, doivent être considérées comme quasi-continues sur un intervalle large de 15 kT environ, soit environ 7 unités pH. Le Tableau VI.2 présente les paramètres issus de la décomposition de l'isotherme dérivée. La décomposition n'étant pas unique, les positions des domaines déterminées pour cette décomposition ont été prises comme références et réutilisées pour les décompositions suivantes (Paragraphe VI.D).

N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.25	0.088	0
2	6.85	0.238	0
3	8.29	0.738	0

Tableau VI.2 : Paramètres de la décomposition en dérivées d'isothermes locales sur la silice AE380 dans $NaClO_4$ 10^{-1}M.

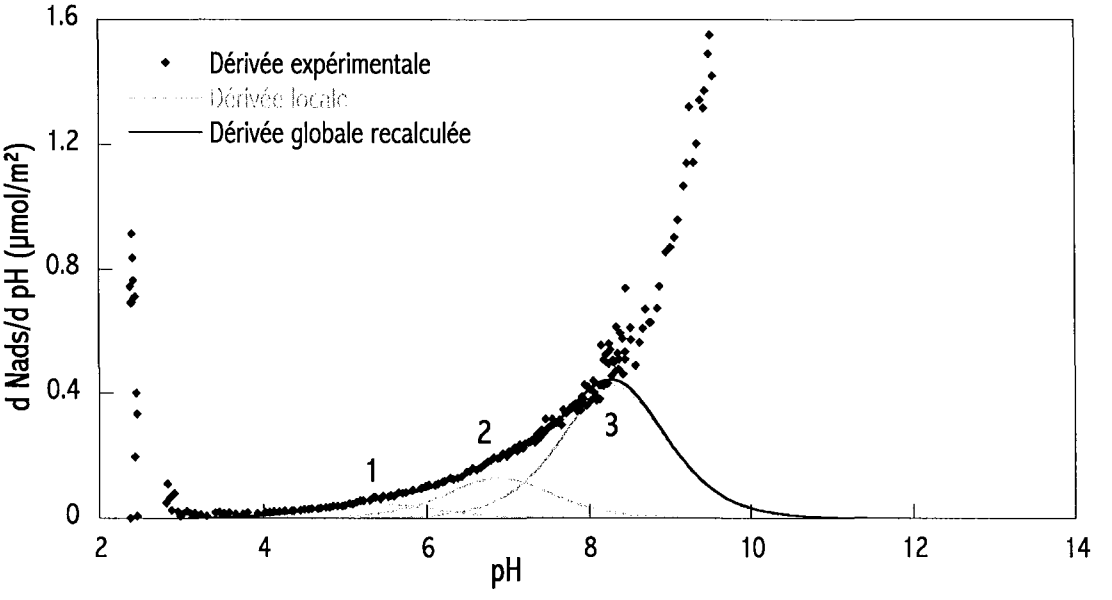


Figure VI.5 : Distribution d'affinité de protons sur la silice AE380 dans $NaClO_4$ 10^{-1}M.

VI.B.1.2.2. Anatase PICA

La Figure VI.6 représente la distribution d'affinité de protons sur l'anatase PICA. Il est possible de distinguer 2 pics principaux (1 et 3), centrés sur pH 5.3 et pH 10, ainsi qu'un pic accessoire (2) centré sur pH 7.5.

Le Tableau VI.3 récapitule les paramètres de la décomposition. La décomposition étant plus évidente que pour la silice, il est possible d'estimer les proportions relatives de chaque domaine. Ainsi, les principaux domaines (1 et 3) représentent respectivement 25 et 66% de la quantité totale adsorbée.

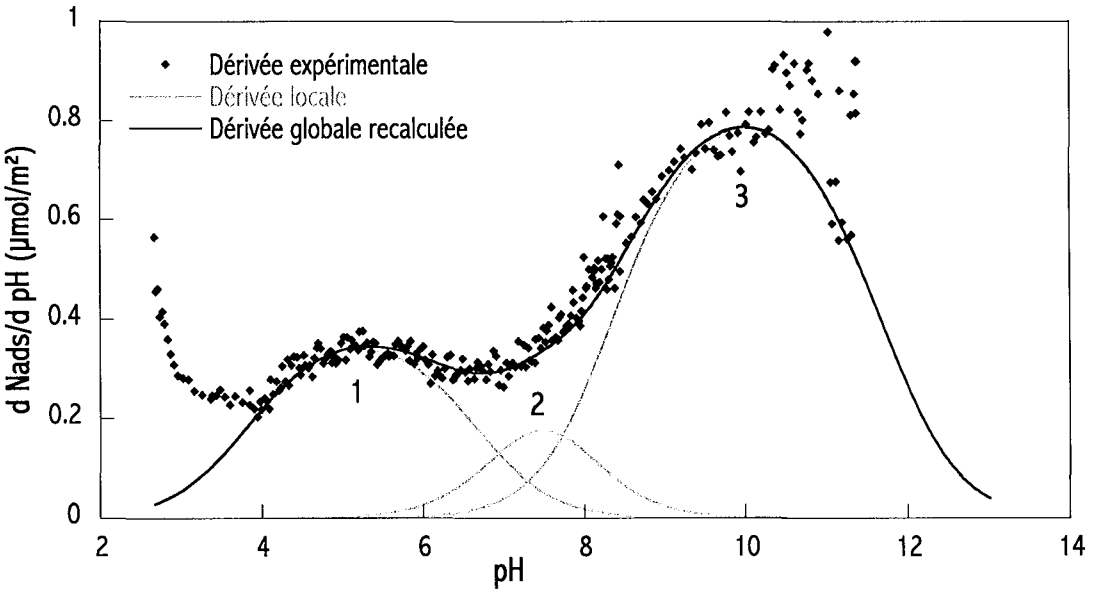


Figure VI.6 : Distribution d'affinité de protons sur l'anatase PICA dans $NaClO_4$ 10^{-1}M.

N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.23	1.03	-3.1
2	7.47	0.31	-0.3
3	9.30	2.68	-1.6

Tableau VI.3 : Paramètres de la décomposition en dérivées d'isothermes locales sur l'anatase PICA dans $NaClO_4$ 10^{-1}M.

VI.B.1.2.3. Goethite BASF

Pour la goethite, quatre domaines, centrés sur pH 4.5, 6.4, 8 et 9.5, sont observés sur la courbe d N_{ads}/d pH (Figure VI.7). Les points expérimentaux apparaissent plus dispersés en ordonnée que pour les deux autres solides. Cette dispersion peut être liée à la faible surface disponible dans le réacteur, au comportement des particules qui adhèrent sur les parois du réacteur et sur l'électrode, à la faible influence de la force ionique de l'électrolyte. Le Tableau VI.4 permet d'évaluer les abondances relatives des différents pics. Ainsi pour les pics 1, 2, 3 et 4, on obtient des pourcentages assez proches, soit 23%, 24%, 19% et 34% respectivement.

N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	4.49	1.45	-1.2
2	6.41	1.52	-1.2
3	8.00	1.19	-0.2
4	9.48	2.11	0

Tableau VI.4 : Paramètres de la décomposition en dérivées d'isothermes locales sur la goethite BASF dans $NaClO_4$ 10^{-1}M.

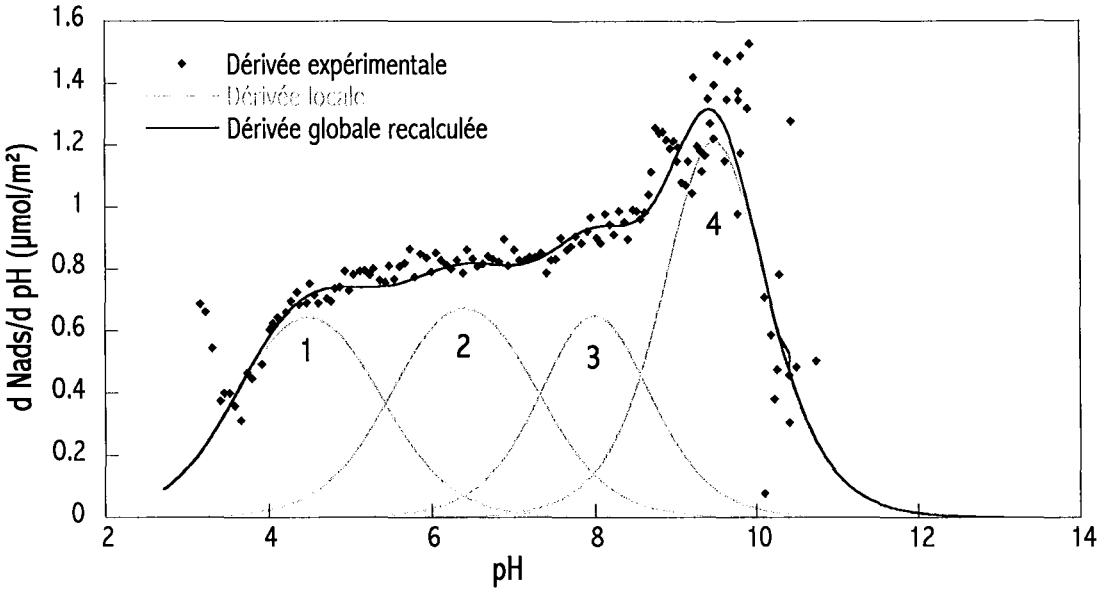


Figure VI.7 : Distribution d'affinité de protons sur la goethite BASF dans $NaClO_4$ 10^{-1}M.

VI.B.1.3. Discussion

Pour la silice, son caractère amorphe, déterminé par diffraction des rayons X, est associé à une distribution continue de l'affinité pour le proton sur un intervalle d'énergie de 15 kT. Ce comportement est confirmé par la difficulté de distinguer les siloxanes des silanols par la volumétrie d'adsorption d'argon ou d'azote basse pression associée à la méthode DIS (Paragraphe I.D.3.3).

VI.B.1.3.1. Anatase PICA

Dans le cas de l'anatase, en titrage potentiométrique standard, les courbes de densité de charge de surface présentent des fluctuations et des modulations difficilement interprétables sans l'utilisation de modèles électrochimiques (modèles de double ou triple couche, modèles 1 ou 2 pK). La procédure développée ici permet la mise évidence de trois domaines énergétiques. Suivant une approche comparable, les travaux de CONTESCU *et al.* (1996) avaient déjà permis, à partir de titrages dérivés, lissés puis déconvolués, de mettre en distributions d'affinité de protons. Sur différents polymorphes du dioxyde de titane, ils ont montré des distributions proches de celle observée ici, en termes de forme générale, mais aussi en termes de position. En outre, comparativement à leur démarche, la représentation utilisée ici permet des interprétations quantitatives plus complètes en terme de pK local ou de quantités de sites réactifs.

D'un point de vue théorique, la surface d'un cristal de TiO_2 est constituée essentiellement de plans (110), et, dans une moindre mesure, de plans (100) et (101). D'après le modèle MUSIC, le rutile, autre polymorphe de TiO_2, lui aussi très largement étudié, porte en surface des groupes bidentates oxo (=Ti_2O), des monodentates hydroxo (=TiOH) et des tridentates oxo (=Ti_3O), dont les pK de protonation sont 5.3, 6.3 et -7.5 respectivement (HIEMSTRA *et al.* 1989 a et b). Pour les résultats issus

de la distribution d'affinité de protons, seule la valeur de pK = 5.2 obtenue ici coïncide avec les prévisions de ce modèle. En revanche, un meilleur accord est obtenu avec les résultats obtenus par LUDWIG et SCHINDLER (1995). À partir d'adsorption de cations métalliques sur de l'anatase, ils ont établi l'existence de 3 types de sites de surface, pour lesquels les pK respectifs coïncident avec les valeurs obtenues sur les distribution d'affinité de protons : monodentate hydroxo (pK 5.40), bidentate oxo (pK 7.75) et monodentate oxo (pK 9.46).

De plus, il convient de souligner à nouveau le caractère polycristallin de cet échantillon. Il est particulièrement délicat d'observer expérimentalement et directement les faces cristallographiques prédites par les modèles cristallographiques, et déterminées à partir de cristaux macroscopiques parfaits. De ce fait, en l'absence de données suffisamment précises et adaptées pour mettre en évidence les faces cristallines, les abondances relatives des différents domaines énergétiques n'ont pas pu être corrélées avec les faces cristallines.

Enfin, les différents domaines sont petits, et ainsi non énergétiquement indépendants les uns des autres. Les influences mutuelles entre les domaines sont susceptibles de se superposer, et ainsi de masquer les informations réelles de la distribution énergétique. Un tel phénomène illustre alors les limites du modèle *patchwise*. Ceci peut aussi être corrélé avec les distributions obtenues à l'interface solide/gaz, pour laquelle les domaines sont relativement larges, contrairement aux domaines fins qui sont observés sur les simulations de type Monte Carlo réalisées pour l'adsorption d'argon sur un TiO_2 cristallin (BAKAEV et STEELE 1992 a et b).

Enfin, il convient de souligner que pour l'anatase, les points expérimentaux ne rejoignent pas l'axe des abscisses de part et d'autre de la décomposition. Ce phénomène n'est pas observé pour la goethite. Il est probable que l'utilisation de la courbe de titrage de l'électrolyte seul en tant que courbe de référence soit responsable d'un tel comportement.

VI.B.1.3.2. Goethite BASF

Pour la goethite, conformément aux observations de HIEMSTRA et al. (1989 a et b), le nombre de domaines énergétiques peut être corrélé avec le nombre de réactions de protonation/déprotonation qui ont lieu sur les différentes faces. En principe, les faces principales de la goethite sont les faces (100), (110), (010) d'une part suivant l'axe d'élongation, et d'autre part (021) à l'extrémité des aiguilles (DOMINGO *et al.* 1994, BARRON et TORRENT 1995, WEIDLER *et al.* 1998). Différentes contributions, différentes proportions relatives de chacun de ces plans sont cependant envisageables. Par exemple, HIEMSTRA *et al.* (1989 a et b) ont supposé les faces (100), (010) et (001) comme prédominantes.

Les analyses à l'aide du modèle Music permettent de prévoir 4 types de groupes de surface en fonction des différentes coordinences des atomes de Fe des sites de surface : bidentate hydroxo (pK -0.1), bidentate oxo (pK 13.7), tridentate oxo (pK 4.3) et monodentate hydroxo (pK 10.7). Ultérieurement, ces mêmes auteurs (HIEMSTRA et VAN RIEMSDIJK 1996 et VENEMA 1997), sur une goethite de morphologie différente, avec essentiellement des faces (110) et (021), ont utilisé les faces

prépondérantes (110), en considérant des groupes de surface monodentate hydroxoand tridentate oxo. En absence de calculs de constantes d'affinité pour ces groupes de surface, les auteurs supposent que leur constantes de protonation sont similaires, et proches du PCN mesuré. Les groupes de surface des plans (021) sont des sites mono et bidentate oxo. Aucune constante d'équilibre n'est donnée pour ces groupes.

Compte tenu des observations de l'échantillon de cette étude (Chapitre I), les particules de cette goethite présentent des plans (110) et (100) suivant l'axe c, et des plans (021) perpendiculairement à cet axe d'élongation. Ces plans seraient présents selon des proportions 6:3:1. D'autre part, sur ces particules, plusieurs types d'irrégularités sont observés : des sillons parallèles dans les plans (110), et des épaisseurs irrégulières des aiguilles, suggérant alors une croissance en couches, ce qui pourrait engendrer des quantités variables de faces (010).

L'attribution des domaines énergétiques obtenus par les distributions d'affinité de protons, en corrélation avec ces faces cristallographiques, n'est pas évidente. Les fluctuations de morphologie peuvent entre autre engendrer des modifications des contributions des différentes faces, et ainsi des propriétés acido-basiques variables à l'interface solide/liquide. La comparaison des résultats obtenus ici avec les données de HIEMSTRA *et al.* (1989 a et b) permet de mettre en évidence 2 correspondances. Le domaine obtenu à pK 4.5 pourrait être attribué à des groupes tridentaes oxo sur les faces (100), alors que le domaine à pK 10.7 serait lié aux sites monodentates hydroxo sur les plans (100) et (010). Les 2 domaines à pK 6.4 et 8.0 pourraient alors être éventuellement corrélés aux groupes de surfaces des plans (110). Suivant alors cette prévision des sites selon l'approche de HIEMSTRA and VAN RIEMSDIJK (1996), on peut supposer que, si ces plans sont prédominants, le pK de leurs groupes de surface est proche du PCN de 6.8 obtenu pour cette goethite.

VI.B.1.4. Corrélation avec les isothermes d'adsorption d'argon et d'azote

Les distributions d'affinité de protons (*TitriDIS*) et les décompositions réalisées à l'interface solide/gaz (*DIS*) présentent des similitudes de forme, notamment entre la sonde azote, et le couple H^+/OH^-. Pour l'anatase (Figure I.23 et Figure VI.6), comme pour la goethite (Figure I.34 et Figure VI.7), on distingue des sites de forte, moyenne et faible énergies. Pour la goethite par exemple, hormis le pic de très faible énergie, on note quatre pics principaux à l'azote, et quatre pics avec le proton.

Des tentatives de corrélations entre les quantités adsorbées d'azote, d'argon et de proton n'ont pas montré de liens évidents. Il n'y a pas de relations directes et univoques entre les sites géométriques détectés avec l'argon, les sites polaires détectés par l'azote, et les sites révélés par la distribution d'affinité de protons. De telles relations entre les sondes protons et les sondes azote d'une part, et entre les protons et les faces d'autre part, devraient exister puisque le couple H^+/OH^- permet la mise en évidence de différents pK locaux, corrélés chacun à une énergie de site réactif, en lien avec les sites de surface ou bien les faces cristallographiques.

Le nombre restreint de données expérimentales disponibles actuellement, à savoir 3 surfaces d'oxydes, 3 forces ioniques (Paragraphe VI.B.2.1), 3 températures (Paragraphe VI.B.2.2), ne permet pas d'atteindre un tel objectif d'attribution. Il est nécessaire disposer de manière systématique d'un grand nombre de résultats expérimentaux sur différents minéraux (oxydes, oxyhydroxydes, silicates, ...) de différentes morphologies, avec différentes faces cristallographiques exprimées, afin d'établir de telles corrélations. De plus, les densités de sites à l'azote n'étant pas obligatoirement les mêmes que les densités de sites détectés par le titrage, de telles corrélations aussi directes ne sont pas nécessairement envisageables. Les corrélations pic/face ne peuvent pas non plus être établies avec certitude. Les comparaisons avec les données cristallographiques de la littérature par exemple sont délicates dans la mesure où il est nécessaire de s'assurer que les faces exprimées sont identiques pour les différents échantillons étudiés, ce qui est par exemple rarement le cas pour les goethites dont les conditions de synthèse déterminent les faces exprimées. Enfin, pour cette étude, seule la goethite présentait des faces cristallographiques correctement exprimées et mises en évidence.

VI.B.2. Application à l'étude de l'influence de la température et de la force ionique

VI.B.2.1. Influence de la force ionique

Pour tous les solides, les isothermes correspondant aux trois forces ioniques ($NaClO_4$ 10^{-1}M, 10^{-2}M et 10^{-3}M) ont été décomposées suivant la même démarche. L'ensemble de ces résultats (distributions d'affinité de protons et tableaux de paramètres de décomposition) est présenté en Annexe H. L'utilisation des résultats obtenus est limitée par les bornes de pH correspondants à chacune des forces ioniques (Annexe E). Les formes globales sont retrouvées, mais les interprétations en termes quantitatifs sont délicates pour la force ionique 10^{-2}M voire même impossible pour 10^{-3}M dans la mesure où les courbes ne sont pas complètes pour les pH extrêmes.

Pour la silice, la distribution continue de l'affinité, superposée à la dissolution, ne permet pas la détermination d'une décomposition unique. Des contraintes ont alors été fixées concernant les positions des pics. La diminution de la force ionique semble alors se traduire par des quantités adsorbées de plus en plus élevées.

À l'inverse, pour l'anatase, les volumes adsorbés diminuent lorsque la force ionique diminue. D'autre part, les 2 principaux domaines énergétiques semblent translatés vers des pH plus basiques lorsque la force ionique diminue. Cette tendance n'a pas été observée par CONTESCU *et al.* (1994) pour lesquels les pics observés dans la distribution d'affinité de protons ont la même position pour les mesures réalisées à différentes forces ioniques.

Pour la goethite, la dispersion des points rend délicate l'exploitation, même qualitative, de ce type de résultats. Pour les forces ioniques 10^{-1} et 10^{-2}M, il semble que le domaine de pK le plus basique (respectivement domaine 4 ou 5) soit, comme pour l'anatase, translaté vers des pH plus

basiques. L'ensemble de ces observations doit cependant être considéré avec précaution. En effet, les déplacements des positions des domaines sont trop proches des erreurs expérimentales.

Dans la mesure où des artefacts liés à la dissolution n'entachent pas les points expérimentaux, il est préférable d'analyser les résultats concernant les deux forces ioniques les plus élevées, 10^{-1}M et 10^{-2}M, permettant alors, en terme de pH, un intervalle d'observation plus large. La réalisation de mesures à forces ioniques intermédiaires permettra ensuite d'affiner de telles observations.

VI.B.2.2. Influence de la température

Les titrages potentiométriques réalisés à différentes températures (10, 25 et 40°C) sur l'anatase PICA ont été traités par la méthode *TitriDIS* afin de déterminer les éventuelles évolutions des différents domaines, en terme de position ou de quantité adsorbée. Les résultats à 10 et 40°C sont présentés en Annexe H. Les décompositions ainsi obtenues ne montrent pas d'évolution évidente, indépendamment des erreurs expérimentales.

VI.B.3. Conclusion

La représentation habituelle des courbes de titrages potentiométriques (Figures V.4, V.7 et V.9 respectivement pour la silice, l'anatase et la goethite) permet de déterminer le PCN et d'estimer la densité de charge de surface. Ces deux informations sont globales et n'apportent pas directement des résultats sur l'hétérogénéité sans l'utilisation d'un modèle adéquate.

L'objectif de ce travail était de trouver une sonde et une technique expérimentale, qui associées, permettaient de mettre en évidence l'hétérogénéité énergétique. La question posée était de savoir, si les hétérogénéités énergétiques révélées par les sondes azote et argon, en association avec la méthode DIS, étaient détectables à l'interface solide/liquide. Après avoir travaillé sur les 3 méthodes de caractérisation de l'interface solide/liquide, il a été montré, sur les oxydes et oxyhydroxydes de cette étude, que les ions déterminants le potentiel, c'est à dire le couple H^+ et OH^-, associés à un titrage haute résolution, révèlent de nombreuses fluctuations sur les courbes de charges de surface.

En considérant pour le moment la surface totale comme la juxtaposition de sous domaines homogènes, on utilise alors la forme dérivée de l'isotherme d'adsorption d'OH^-, qui exprime une distribution d'affinité pour les protons ou hydroxyles. Cette isotherme dérivée est recomposée à l'aide d'isothermes dérivées théoriques locales, chacune caractérisée par un pK local, une fraction de sites réactifs, et un facteur de dispersion énergétique. Par cette nouvelle procédure de traitement des titrages, qui sondent la surface par H^+ et OH^-, on réalise une spectrométrie d'affinité de l'interface, et on obtient une lecture directe de la réactivité, indépendante de tout modèle électrochimique.

Les premières décompositions sur les trois solides étudiés ici, ainsi que l'étude de l'influence de différents paramètres comme la force ionique ou la température, ont permis de montrer les potentialités d'une telle approche. Suivant la nature des solides, leur cristallinité, les différents types de faces cristallographiques, il est possible de mettre en évidence différents types de décompositions de

l'isotherme dérivée expérimentale (distribution continue, domaines bien définis, ...). L'utilisation de la distribution d'affinité de protons apparaît comme un outil essentiel à la caractérisation de l'hétérogénéité énergétique superficielle à l'interface solide/liquide.

Ceci représente un apport supplémentaire en comparaison des grands modèles de complexation de surface, de type modèle de Stumm, Davies, le modèle à 1 ou 2 pK. Il est effectivement possible, à l'aide de sondes moléculaires (Ar, N_2, H^+, OH^-), de déterminer que les surfaces sont hétérogènes, et surtout, il est possible d'intégrer cette hétérogénéité dans les résultats expérimentaux de distribution d'affinité protonique.

Dans l'état actuel d'avancement des travaux, les interprétations quantitatives des résultats ne peuvent être menées plus loin. Il est nécessaire de disposer d'un plus grand nombre de données expérimentales qui feront l'objet d'un développement plus complet sur des solides de même nature, mais dont l'hétérogénéité géométrique s'exprime différemment (proportion des différents types de faces), sur des solides de nature différentes, sur des intervalles de température plus larges, sur différents fonds ioniques, ...

VI.C. MODELISATION THERMODYNAMIQUE DES ISOTHERMES LOCALES

Cette tentative de modélisation thermodynamique est le fruit de 2 coopérations franco-polonaises, dans le cadre d'un programme d'actions intégrées *POLONIUM* et d'une collaboration *PAN/CNRS*. Les résultats présentés ici ont été obtenus en collaboration avec W. Rudzinski, R. Charmas et W. Piasecki du Département de Chimie Théorique de l'Université M. Curie-Sklodowska de Lublin (Pologne).

La décomposition des isothermes d'adsorption de H^+/OH^- a mis en évidence des pics qualifiés de domaines énergétiques. Chaque pic est défini par un pK, ou PCN local, et une quantité adsorbée. D'autre part, l'étalement du pic reflète les interactions latérales et/ou la distribution de l'hétérogénéité. Cette tentative de modélisation vise à reproduire, à partir de la mise en équations d'un modèle électrochimique classique, préalablement étudié (Chapitre II), les pics observés lors de la décomposition du spectre d'affinité de protons. On considère dans ce cas la distribution de l'hétérogénéité en domaines homogènes. La surface totale est considérée comme la juxtaposition de domaines homogènes. Chaque pic de la distribution d'affinité de protons correspond à un domaine (*patch*) de la surface, pour lequel il est possible de décrire l'ensemble des réactions de protonation et de complexation-dissociation.

VI.C.1. Modèle théorique et procédure de modélisation

On utilise l'approche mathématique développée par RUDZINSKI *et al.* (1992, 1998, 1999 a et b). L'ensemble des équations ayant été développé au paragraphe II.D, seules les grandes étapes du traitement mathématique sont énoncées, tout en faisant référence aux calculs du chapitre II. Cette

approche considère le modèle classique de la triple couche de DAVIS *et al.* (1978 a et b, 1980) ainsi que 2 pK de réactions successives avec les protons.

L'adsorption des ions (protons, co-ions et contre-ions) est alors le résultat des réactions de surface suivantes :

$$SOH_2^+ \xleftrightarrow{K_{a1}^{int}} SOH^o + H^+ \qquad \text{Eq. VI-10}$$

$$SOH^o \xleftrightarrow{K_{a2}^{int}} SO^- + H^+ \qquad \text{Eq. VI-11}$$

$$SOH_2^+ A^- \xleftrightarrow{{}^*K_A^{int}} SOH^o + H^+ + A^- \qquad \text{Eq. VI-12}$$

$$SOH^o + C^+ \xleftrightarrow{{}^*K_C^{int}} SO^- C^+ + H^+ \qquad \text{Eq. VI-13}$$

SO^- désigne les derniers oxygènes de la surface, A+ et C- sont les anions et cations de l'électrolyte respectivement. Les constantes d'équilibre K_{a1}^{int}, K_{a2}^{int}, ${}^*K_A^{int}$, et ${}^*K_C^{int}$ sont exprimées à l'aide de la loi d'action de masse couplée à la loi de distribution de Boltzmann (Eq. II-45 à II-48).

Compte tenu des expressions de K_i (Eq. II-61 à II-64) et de f_i (Eq. II-71 à II-74), les notations relatives aux sites de surfaces SOH^o, SOH_2^+, $SOH_2^+A^-$, SO^-C^+ et SO^-, soit respectivement θ_o, θ_+, θ_A, θ_C et θ_- (Eq. II-66 à II-70), sont écrites sous la forme d'équation dite semi-Langmuir :

$$\theta_i = \frac{K_i f_i}{1 + \sum_i K_i f_i}, \quad i = 0,+,A,C \qquad \text{Eq. VI-14}$$

La dépendance du potentiel ψ_o avec le pH est exprimé à partir de l'équation de NERNST :

$$\psi_o = 2.303 \frac{kT}{e}(PCN - pH) \qquad \text{Eq. VI-15}$$

La densité de charge de surface σ_o étant obtenue par la relation :

$$\sigma_o = B_s[\theta_+ + \theta_A - \theta_- - \theta_C], \quad \text{avec } B_s = e \cdot N_s \qquad \text{Eq. VI-16}$$

il est alors possible d'écrire la charge de surface sous une forme non linéaire :

$$\sigma_o = B \frac{K_+ f_+ + K_A f_A - K_C f_C - 1}{1 + \sum_i K_i f_i} \qquad i = 0,+,A,C \qquad \text{Eq. VI-17}$$

La démarche standard classique consiste normalement à recalculer la charge de surface σ_o pour chaque valeur de pH, à l'aide d'une méthode d'itérations appliquée à cette expression non linéaire de σ_o (Eq. VI-17). La valeur de σ_o recalculée est alors comparée aux résultats expérimentaux et l'ajustement de la valeur calculée de σ_o aux données expérimentales permet d'accéder aux paramètres électrochimiques du modèle (constantes de réactions principalement). Les résultats expérimentaux (Chapitre V) ont montré que le PCN correspond au point de concours des différentes forces ioniques. L'écriture de $\sigma_o(pH = PCN) = 0$ permet alors d'établir les liens entre les différentes constantes de

réactions. Les équations II-79 et II-81 permettant de réduire le nombre de paramètres de 4 à 2, la procédure qui consiste à recomposer la charge de surface est allégée. Connaissant la valeur de σ_o, il est alors possible de recalculer les isothermes θ_i.

Pour l'approche *TitriDIS*, chaque pic peut être attribué à un *patch*, dont le PCN est donné par le pK local, soit la position X_m du maximum pic. Compte tenu de ce PCN et des deux valeurs de constantes de réaction choisies en tant que paramètres, les deux autres constantes de réactions sont alors calculées (Eq. II-79 et II-81). La charge de surface σ_o est ensuite recalculée suivant les calculs établis précédemment. Enfin, la dérivée de la charge de surface correspondant à ce pic est déterminée par calculs numériques, et finalement représentée en terme d'affinité de protons suivant les conventions *TitriDIS* établies ci-dessus.

VI.C.2. Résultats

La modélisation a été réalisée sur le pic n°1 obtenue sur la distribution d'affinité de protons de l'anatase (Figure VI.6). Le pic est positionné à pH =5.23, soit un PCN local à 5.23. On estime que le pic correspond à un domaine représentant 40 % de la somme des surfaces, soit 40% des sites réactifs. Compte tenu des données de la littérature, la densité de sites est évaluée à 12 sites/nm^2 (YATES et al. 1980). Les valeurs des capacités C_1^L et C_1^R ont été fixées à 0.4 F/m^2.

Les résultats de différentes tentatives visant à reproduire la forme des isothermes dérivées locales à partir de différents jeux de paramètres, sont présentés sur les Figures VI.8 à VI.13. Suivant les jeux de paramètres utilisés, il est possible de reconstituer différentes formes pour les isothermes dérivées locales.

Les variations de pK_{a1}^{int} montrent différents types de comportements (Figures VI.8 à VI.10). Dans les Figures VI.8 et VI.9, la distribution est unimodale. À $p^*K_C^{int}$ constant ($p^*K_C^{int}$ = 7.7), la modification de la valeur de pK_{a1}^{int} permet d'ajuster la hauteur et la largeur du pic obtenu : l'augmentation de pK_{a1}^{int} de 3.5 à 3.8 engendre un pic plus haut et moins large. Toujours pour cette même valeur de $p^*K_C^{int}$, la diminution de pK_{a1}^{int} de 3.5 à 3.2 (Figure VI.10) donne naissance à une distribution bimodale, avec des pics beaucoup moins hauts et plus étalés. La croissance de pK_{a1}^{int} de 3.2 à 3.8 donne successivement une distribution bimodale, puis une distribution unimodale avec un pic relativement étalé, et enfin une distribution unimodale avec un pic plus fin et plus haut.

De la même façon, l'influence du paramètre $p^*K_C^{int}$ (Figures VI.8, VI.11 et VI.12) permet de mettre en évidence d'autres tendances. Pour une valeur de pK_{a1}^{int} de 3.5, l'augmentation de $p^*K_C^{int}$ de 6.7 à 8.7 montre les comportements suivants. Pour $p^*K_C^{int}$ = 6.7 (Figure VI.12), le pic est large et sa hauteur est réduite. La Figure VI.8 montre une valeur de $p^*K_C^{int}$ de 7.7, et le pic est toujours large, mais plus haut. Enfin, pour une valeur de 8.7 (Figure VI.11), le pic recalculé présente une distribution

bimodale dont la résultante est globalement plus haute et plus large que les deux autres pics de même pK_{a1}^{int}. Comparativement à la distribution bimodale obtenue précédemment (Figure VI.10), les deux composantes sont plus rapprochées.

Le cas extrême est représenté sur la Figure VI.13. La modélisation avec les deux paramètres choisis ne met en évidence aucun pic évident. Seul un très léger dôme orienté vers le bas est observé.

VI.C.3. Discussion

Les modifications des paramètres électrochimiques (constantes de réaction K_{a1}^{int} et ${}^{*}K_{C}^{int}$), du modèle permettent de reconstituer différentes formes de pic, en terme de hauteur et de largeur, voire de distribution bimodale. Le principal problème de la procédure mise en œuvre ici est l'impossibilité de reproduire une ligne de base cohérente avec celle déterminée expérimentalement. D'autre part, les pics obtenus expérimentalement sont plus larges que ceux obtenus par la modélisation. Il ne semble pas possible de recréer les mêmes largeurs à mi-hauteur que celles observées sur les distributions d'affinité de protons déterminées à partir des données expérimentales. Il est probable qu'un effet non négligeable des liaisons latérales (effet répulsif entre les protons dans ce cas) vienne se superposer à la distribution en domaine homogène. Il est aussi envisageable que la notion de distribution de l'hétérogénéité en domaines homogènes ne soit pas applicable dans ce cas de figure. De même, il est possible que chaque pic contienne sa propre hétérogénéité, paramètre qui n'est pas encore pris en compte à ce niveau. L'éventualité que plusieurs domaines soient couplés entre eux n'a pas non plus été envisagée. Il est en effet possible que deux domaines distincts sur la distribution d'affinité de proton correspondent à un seul et même domaine géométrique sur la surface.

D'autre part, l'utilisation des modèles électrochimiques n'est peut-être pas conciliable avec le formalisme de distributions d'affinité de proton par décomposition des isothermes d'adsorption de protons ou d'hydroxyles. Les isothermes dérivées locales de type TEMKIN-LANGMUIR employées ici ne sont pas nécessairement adaptées à l'objectif recherché dans ce travail.

Ce type de modélisation, encore en cours de développement, représente l'une des premières tentatives visant à considérer une approche thermodynamique et électrochimique appliquée à la distribution d'affinité de protons. Cependant, dans l'état actuel de l'avancement des travaux, nous sommes amenés à constater le manque de convergence entre ce type de modélisation et l'approche *TitriDIS*. La poursuite de telles décompositions, appliquées à d'autres solides (oxyde d'aluminium par exemple) ou à d'autres modèles (modèle à un pK) doit être envisagée.

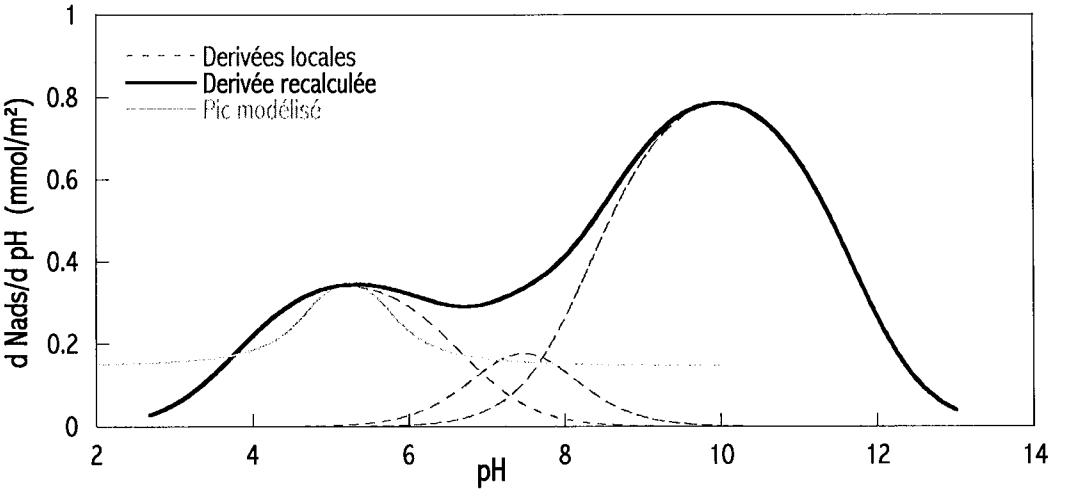


Figure VI.8 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés pK_{a1}^{int} = 3.5 *et* $p^*K_C^{\text{int}}$ = 7.7 *puis les paramètres calculés* pK_{a2}^{int} = 6.96 *et* $p^*K_A^{\text{int}}$ = 2.76.

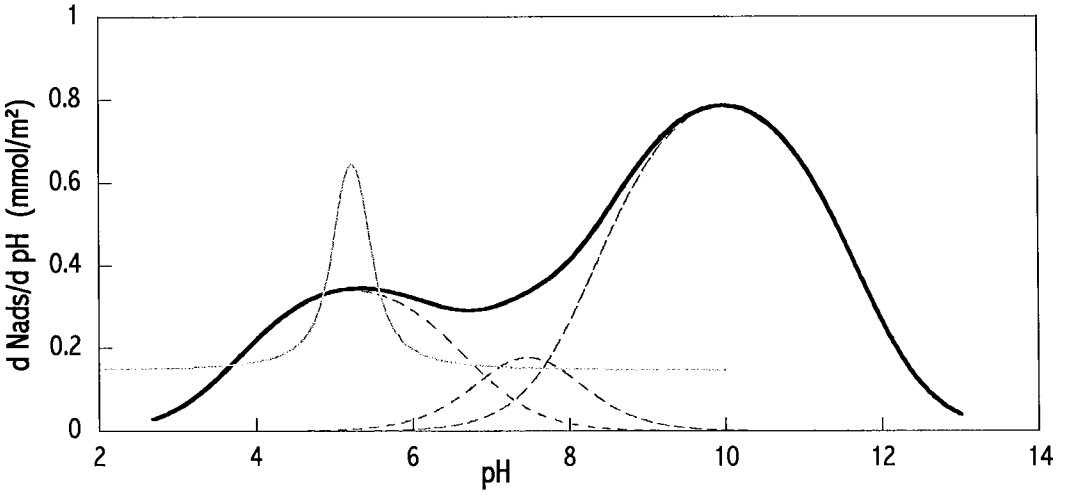


Figure VI.9 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés pK_{a1}^{int} = 3.8 *et* $p^*K_C^{\text{int}}$ = 7.7 *puis les paramètres calculés* pK_{a2}^{int} = 6.66 *et* $p^*K_A^{\text{int}}$ = 2.76.

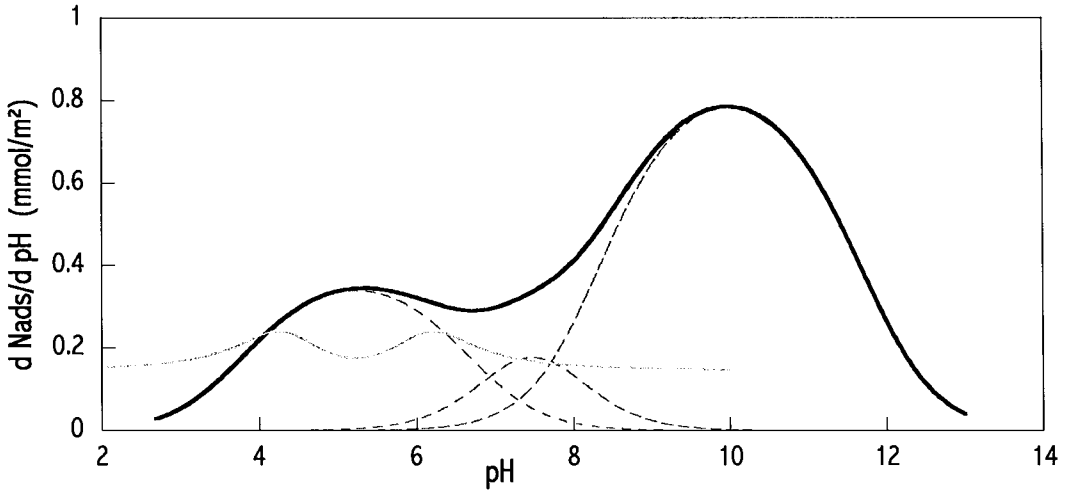


Figure VI.10 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés pK_{a1}^{int} = 3.2 *et* $p^*K_C^{\text{int}}$ = 7.7 *puis les paramètres calculés* pK_{a2}^{int} = 7.26 *et* $p^*K_A^{\text{int}}$ = 2.76.

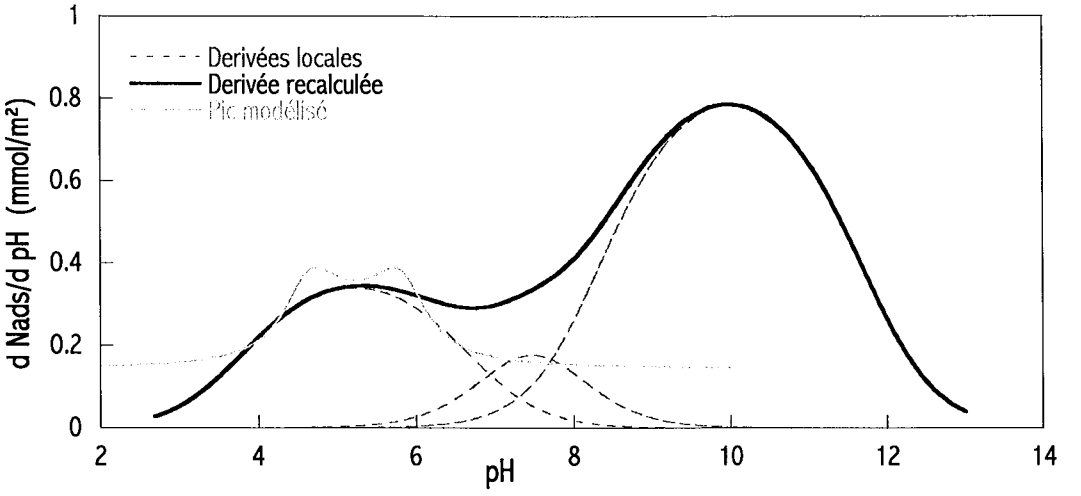


Figure VI.11 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés pK_{a1}^{int} = 3.5 et $p^*K_C^{\text{int}}$ = 8.7 *puis les paramètres calculés* pK_{a2}^{int} = 6.96 et $p^*K_A^{\text{int}}$ = 1.76

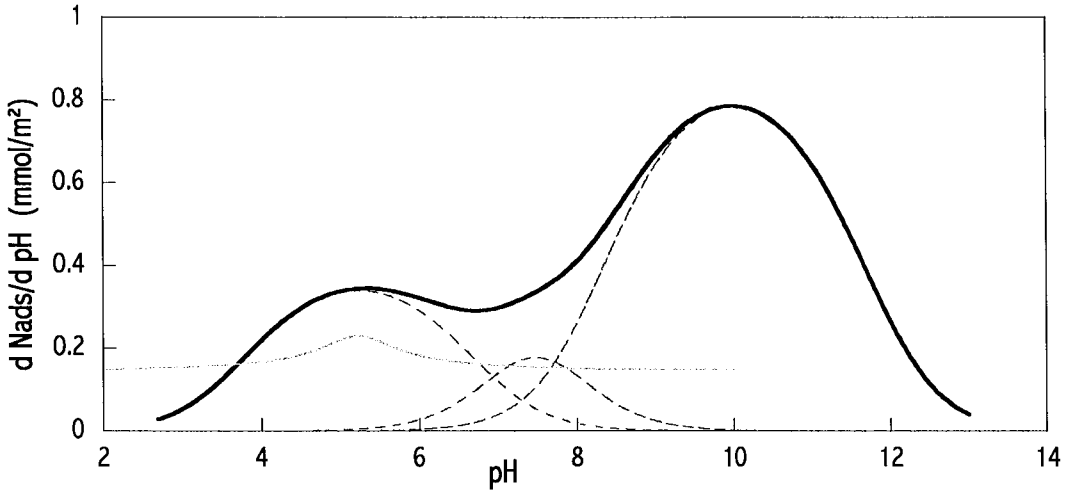


Figure VI.12 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés pK_{a1}^{int} = 3.5 et $p^*K_C^{\text{int}}$ = 6.7 *puis les paramètres calculés* pK_{a2}^{int} = 6.96 et $p^*K_A^{\text{int}}$ = 3.76.

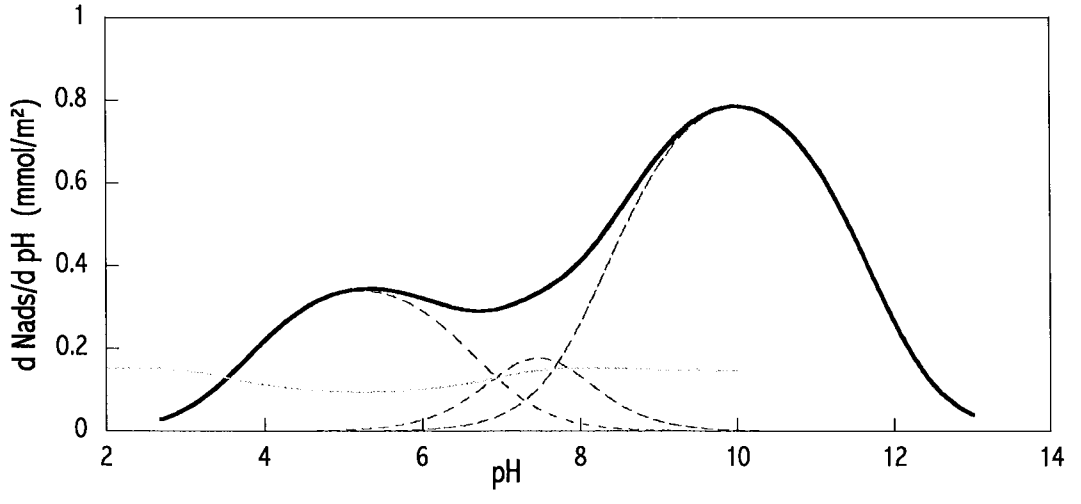


Figure VI.13 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés pK_{a1}^{int} = 3.0 et $p^*K_C^{\text{int}}$ = 5.7 *puis les paramètres calculés* pK_{a2}^{int} = 7.46 et $p^*K_A^{\text{int}}$ = 4.76.

VI.D. APPORT DE LA DEMARCHE DANS L'ETUDE DES SYSTEMES SOLIDE/ELECTROLYTE/CATIONS METALLIQUES

La méthodologie *TitriDIS* et la mise en évidence des distributions d'affinité de protons a permis de montrer les possibilités de cette démarche pour l'étude des interfaces solide/électrolyte. Les titrages potentiométriques standards réalisés en présence de cations métalliques (Paragraphe V.D.3) ont souligné les limites de l'approche classique du titrage potentiométrique et de la charge de surface. La démarche *TitriDIS* a été utilisée ici dans l'objectif de caractériser non seulement les interactions des protons et hydroxyles vis-à-vis de la surface, mais aussi des systèmes plus complexes comprenant la surface, les protons et hydroxyles, en présence des cations métalliques cadmium, cuivre et plomb.

VI.D.1. Protocole expérimental et procédure de décomposition

Les protocoles et résultats expérimentaux sont détaillés au paragraphe V.D.3.1 et V.D.3.2 pour les titrages des solutions seules et des suspensions en présence de cations métalliques. Les titrages sont réalisés dans le sens acide-base, dans $NaClO_4$ 10^{-2}M, avec des quantités croissantes de cation métallique (10^{-5}, 10^{-4} et 10^{-3}M) dans le système.

Les données utilisées sont celles obtenues par soustraction de la contribution du titrage de l'électrolyte seul à la courbe totale {suspension + cation métallique}. Ce mode de calcul correspond aux courbes notées "**a**" pour l'étude de la charge de surface (Paragraphe V.D.3.2). Le système analysé est alors le système {surface + cation métallique}, indépendamment du statut du cation, à la surface ou en solution. Au cours du titrage, le système étudié est un système ternaire constitué des sites de surface, des cations métalliques et des hydroxyles ou des protons. Il est alors envisageable de mettre en évidence deux types de compétition entre les espèces en présence. Le cation métallique peut réagir soit avec les sites SOH de surface, soit avec les hydroxyles de la solution. Parallèlement, ces mêmes hydroxyles de la solution peuvent réagir avec les sites de surface ou les cations métalliques.

La procédure *TitriDIS* est utilisée suivant la démarche développée au paragraphe VI.B. Afin de pouvoir comparer les comportements des métaux à la fois pour les solutions et les suspensions, les données ont été utilisées en mmol et non plus en $\mu mol/m^2$. Les titrages des solutions seules {électrolyte + métal} ont été utilisés dans un premier temps afin de mettre en évidence les phénomènes en solution, puis les données relatives à l'ensemble {suspension + métal} ont été analysées solide par solide. Par comparaison des données concernant les systèmes {électrolyte + métal}, {électrolyte + solide seul} et {électrolyte + solide + métal}, il est possible de découpler, au moins de façon semi-quantitative, les différentes contributions de chaque constituant.

VI.D.2. Hydrolyse en solution

La démarche TitriDIS a d'abord été appliquée sur les solutions $NaClO_4$ 10^{-2}M en présence de cation métallique. Les décompositions ont été réalisées pour les différentes concentrations en métal, de 10^{-5}M à 10^{-3}M. Seuls sont présentés les résultats correspondant à la concentration $[Me^{2+}] = 10^{-3}$M. La distribution d'affinité de protons représentée sur la Figure VI.14 met en évidence pour chacun des cations des pics plus ou moins étalés.

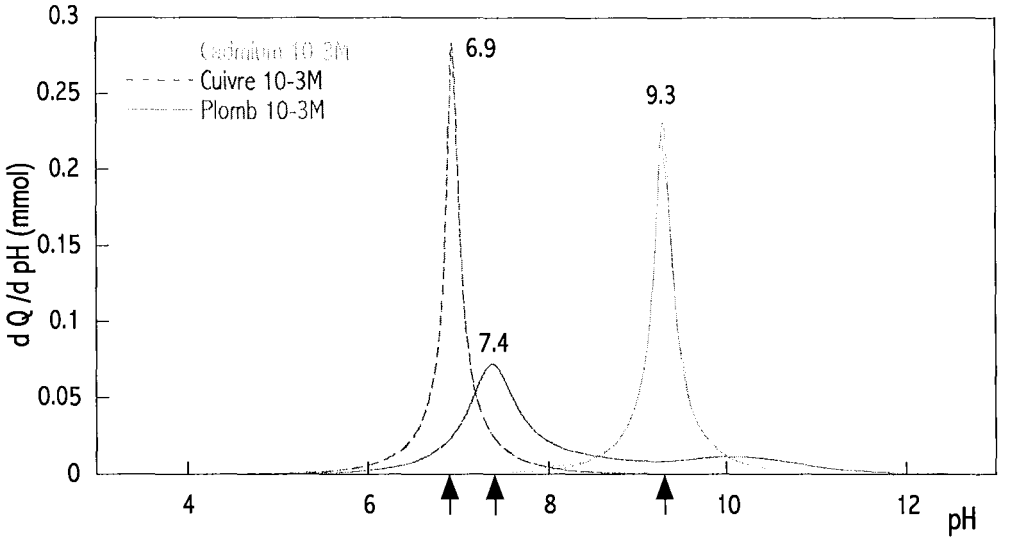


Figure VI.14 : Distribution d'affinité de protons pour les solutions de $Cd(ClO_4)_2$, $Cu(ClO_4)_2$ et $Pb(ClO_4)_2$ de concentration 10^{-3}M dans $NaClO_4$ 10^{-2}M

Pour le cuivre et le cadmium, les pics sont très fins, et sont centrés respectivement sur pH 6.9 et pH 9.3. Pour le plomb, le pic observé est plus large et est positionné à pH 7.4. Ce type de représentation permet d'observer directement les pics de consommation d'hydroxyles, et donc l'hydrolyse en solution des trois cations. L'allure plus ou moins fine des pics est liée au caractère plus ou moins ponctuel, en terme de pH, de l'hydrolyse. Les données de la littérature (Annexe F, POURBAIX 1963) ne coïncident pas avec les résultats expérimentaux obtenus ici. En effet, POURBAIX donne des pH de 8.3, 6.2 et 8.4 respectivement pour le cadmium, le cuivre et le plomb. De tels écarts peuvent être expliqués par des éventuelles pollutions de carbonates ou des interactions avec les perchlorates du fond ionique. Cependant, dans les conditions expérimentales de ce travail, ces trois positions en pH sont considérées comme les pH d'hydrolyse en solution pour les trois cations métalliques présents à une concentration de 10^{-3}M dans les systèmes étudiés ici.

Les décompositions des dérivées d'isothermes d'adsorption sont ensuite réalisées sur les systèmes {solide + métal}. Comme pour les solutions seules, uniquement les résultats relatifs à la concentration en métal de 10^{-3}M sont représentés. Les distributions d'affinité de protons pour l'ensemble des concentrations sont représentées en Annexe H afin de mettre en évidence les évolutions

des pics observés. Les neuf couples adsorbant/adsorbat ont été analysés. Par souci de clarté, les décompositions complètes n'ont pas été représentées et seules les dérivées recalculées ont été tracées. Par ailleurs, sur chacune des figures, les seuils d'adsorption du couple adsorbant/adsorbat étudié ont été superposés afin de comparer les phénomènes observés avec la partition apparente du métal entre la surface et la solution.

VI.D.3. Aérosil AE380

VI.D.3.1. Résultats

La Figure VI.15 représente les distributions d'affinité de protons sur la silice AE380 en présence de Cd^{2+}, Cu^{2+} ou Pb^{2+} 10^{-3}M. Étant donnée la dissolution de la silice qui se traduit par une allure asymptotique pour la dérivée de l'isotherme, et par conséquent par une gêne pour l'observation des résultats, seules la dérivée expérimentale et la dérivée recalculée ont été tracées. En raison du caractère continu de la distribution d'affinité, les isothermes dérivées ont été décomposées en fixant des contraintes sur les positions (pH) des isothermes locales (Paragraphe VI.B.1.2.1).

Pour les trois métaux, on note que la distribution globale des affinités est modifiée lorsque la surface est en présence de Cd^{2+}, Cu^{2+} ou Pb^{2+}. Dans les trois cas, un pic supplémentaire apparaît en plus des pics relatifs à la surface de la silice seule. Ce pic supplémentaire est plus large et moins haut que les pics d'hydrolyse en solution. D'autre part, la distribution relative à la silice seule ne semble pas modifiée. Ce nouveau pic s'ajoute donc à la distribution correspondant à la silice seule. Ces nouveaux pics sont situés à pH 7.4, 6.0 et 5.7 respectivement pour le cadmium, le cuivre et le plomb.

VI.D.3.2. Discussion

• Pour le cadmium, ce nouveau pic apparaît à pH 7.4. Étant donné le seuil d'adsorption, à ce pH, environ 50% de cadmium est adsorbé. Le nouveau pic analysé est donc lié à un phénomène d'adsorption du cadmium. Dans la mesure où le système étudié est constitué de la surface du solide et du cation, et puisque la surface de la silice ne semble pas modifiée, le pic observé correspond probablement à une consommation d'hydroxyles par le cation. Le pic à 7.4 est donc attribué à une hydrolyse du cadmium. Cependant, l'hydrolyse en solution (électrolyte $NaClO_4$) a été localisée à pH 9.3 (Paragraphe VI.D.2). Il apparaît alors que l'hydrolyse du cadmium, en présence de la silice, est déplacée à un pH plus acide. Le déplacement de pH est estimé à 1.9 unités pH. Cependant, du fait de la dissolution, il est possible que certains phénomènes se superposent, comme la précipitation du cadmium et la dissolution de la silice.

• Pour le cuivre, le pic supplémentaire à pH 6 correspond aussi au pH_{50} (50 % de quantité adsorbée). Les mêmes observations et les mêmes explications que pour le cadmium sont valables pour le cuivre. L'hydrolyse du cuivre est déplacée vers des pH plus acides. Le déplacement du pH d'hydrolyse est ici évalué à 0.9 unité pH.

• Pour le plomb, les phénomènes sont identiques. En effet, le nouveau pic à pH 5.8 correspond aussi à un pourcentage d'adsorption de 50%. L'hydrolyse est déplacée de 1.6 unités pH.

• Dans les cas du cadmium et du cuivre, le pic correspondant à l'hydrolyse en surface est plus large que le pic en solution. Alors qu'en solution l'hydrolyse est très ponctuelle, en présence de la surface, l'hydrolyse a lieu sur un intervalle de pH plus large. La largeur du pic étant liée à un effet d'hétérogénéité ou d'interactions latérales, ceci confirme l'effet de la surface sur l'hydrolyse.

VI.D.3.3. Conclusions

Dans les trois cas, le pic supplémentaire se superpose à la distribution initiale observée pour la silice et donc les sites initiaux de la silice ne semblent pas modifiés. D'autre part, le nouveau pic qui apparaît sur la distribution d'affinité se place à un pH différent du pH d'hydrolyse. Pour les trois métaux, la coïncidence entre le pH_{50} et le pic de l'hydrolyse en surface suggère qu'il y a hydrolyse au fur et à mesure de l'adsorption et inversement adsorption au fur et à mesure de l'hydrolyse. L'hydrolyse a lieu en partie sur la surface de la silice. On peut alors parler d'hydrolyse-précipitation in situ, directement sur la surface.

D'autre part, pour les 3 cations métalliques, si l'on compare l'aire du pic d'hydrolyse en solution, avec la différence d'aire entre le système {solide + métal} et le système solide seul, ces deux aires sont équivalentes. Ces aires correspondent respectivement à la consommation d'hydroxyles par les cations en solution, et à la consommation d'hydroxyles par les cations en présence de la surface, cations éventuellement adsorbés ou non. Il y a donc la même consommation d'OH^- avec ou sans solide dans le système. Or, en solution il y a consommation de 2 OH^- selon la réaction : $Me^{2+} + 2OH^- \longleftrightarrow Me(OH)_2$. En surface, il y a donc aussi consommation de 2 OH^-.

À pH acide, au début du titrage et au début de l'adsorption, les sites de surface sont majoritairement des sites SiOH. En présence de la surface, les cations métalliques réagissent avec ces sites SiOH de la surface, selon l'équation suivante : $nSiOH + Me^{2+} \longleftrightarrow (SiO)_n Me^{(2-n)+} + nH^+$, en formant alors des complexes monodentates (n = 1) ou bidentates (n = 2). Suivant la nature du complexe ainsi formé, cette adsorption libère un ou deux protons H^+, qui sont neutralisés par un ou deux hydroxyles. Dans le cas de la formation d'un complexe monodentate, le deuxième hydroxyle consommé peut être par exemple un deuxième ligand pour le métal : $SiOMe^+ + OH^- \longleftrightarrow SiOMeOH$.

VI.D.4. Anatase PICA

VI.D.4.1. Résultats

Les comportements observés pour l'anatase sont très différents (Figure VI.16). En effet, pour le cadmium et le plomb, la distribution d'affinité pour l'anatase seule et pour l'anatase en présence de

l'un ou l'autre de ces deux métaux n'est pratiquement pas modifiée. Uniquement pour le cuivre, comme cela avait été noté dans le cas de la silice, on peut observer un pic supplémentaire situé à pH 4.5.

VI.D.4.2. Discussion/Conclusions

VI.D.4.2.1. Cadmium et Plomb

Pour le cadmium et le plomb, le profil de la distribution d'affinité reste identique, sans ou avec cations métalliques, alors que le seuil montre pourtant qu'il y a adsorption. Il n'y a donc pas de consommation d'OH^- par les métaux fixés, et il n'y a pas non plus de consommation d'OH^- par les protons H^+ libérés ou par la surface. Ceci montre que, même aux pH neutres pour lesquels le seuil montre qu'il y a adsorption, cette adsorption ne modifie pas les sites d'interactions entre la surface et les hydroxyles. Ceci suggère que l'adsorption a lieu sur des sites spécifiques. Les sites réactifs des hydroxyles et les sites réactifs du cadmium ou du plomb sont des sites différents. D'autre part, une fois adsorbés, le cadmium ou le plomb ne réagissent plus avec les hydroxyles de la solution. Il n'y a pas hydrolyse in situ par les hydroxyles de la solution.

La réaction a lieu directement entre les sites de la surface et les cations métalliques. De telles observations suggèrent alors un échange avec les sodium de la surface, suivant la réaction : $n(TiO^-Na^+) + Cd^{2+} \longleftrightarrow [(TiO)nCd]^{(2-n)+} + nNa^+$.

En ce qui concerne le plomb, les observations, et par conséquent les conclusions sont plus délicates, dans la mesure où l'on se place hors fenêtre pour le seuil.

VI.D.4.2.2. Cuivre

Le comportement mis en évidence pour le cuivre est différent. Comme pour la silice, un pic supplémentaire se rajoute à la distribution d'affinité relative à la surface de l'anatase seule. La distribution de sites sur l'anatase est très peu modifiée, aux erreurs expérimentales près. Compte tenu de la position du pic supplémentaire par rapport à la position du seuil (pH_{50}), il y a à la fois adsorption et consommation d'OH^-. Puisque le cation métallique est en train de s'adsorber, il est probable que le pic supplémentaire soit lié à une hydrolyse du cuivre en surface de l'anatase et non librement en solution. La présence de l'anatase dans le système déplace cette hydrolyse du cuivre de 2.4 unités pH. D'autre part, la comparaison des aires de pics donne le même bilan que pour la silice en ce qui concerne les consommations d'OH^- par la solution seule, et par la surface en présence de cations. Il y a donc la même consommation d'OH^- avec ou sans solide dans le système. Dans le cas cuivre sur l'anatase, on peut donc faire des hypothèses similaires à celles établies pour la silice : adsorption du cation à la surface, puis neutralisation des H^+ libérés, ou consommation du deuxième hydroxyle en tant que deuxième ligand du cation adsorbé : $nTiOH + Cu^{2+} \longleftrightarrow (TiO)_nCu^{(2-n)+} + nH^+$, puis $TiOMe^+ + OH^- \longleftrightarrow TiOMeOH$.

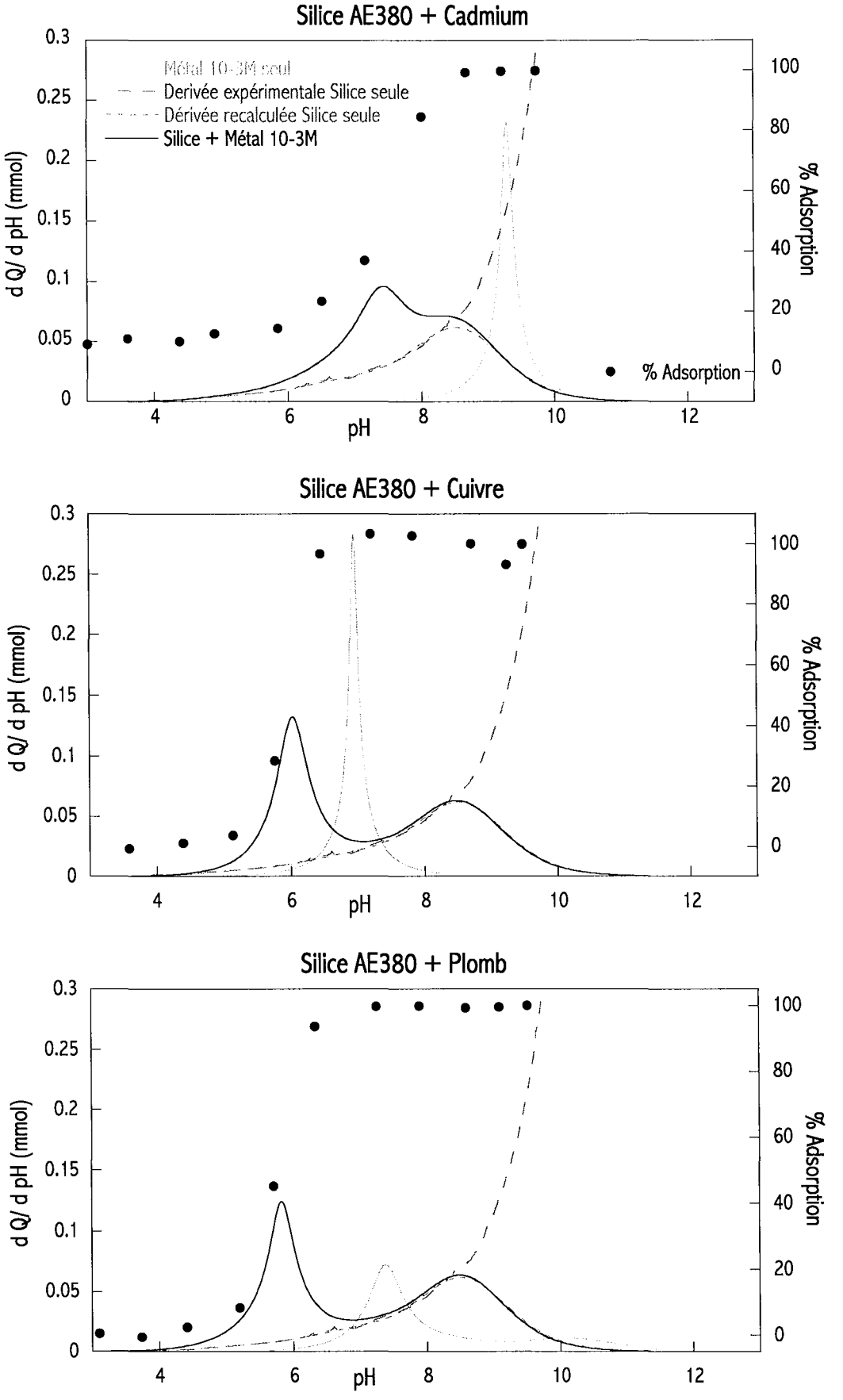


Figure VI.15 : Distribution d'affinité de protons de la silice AE380 dans $NaClO_4$ 10^{-2}M, en présence de $Cd(ClO_4)_2$ (a), $Cu(ClO_4)_2$ (b) et $Pb(ClO_4)_2$ (c) de concentration 10^{-3}M.

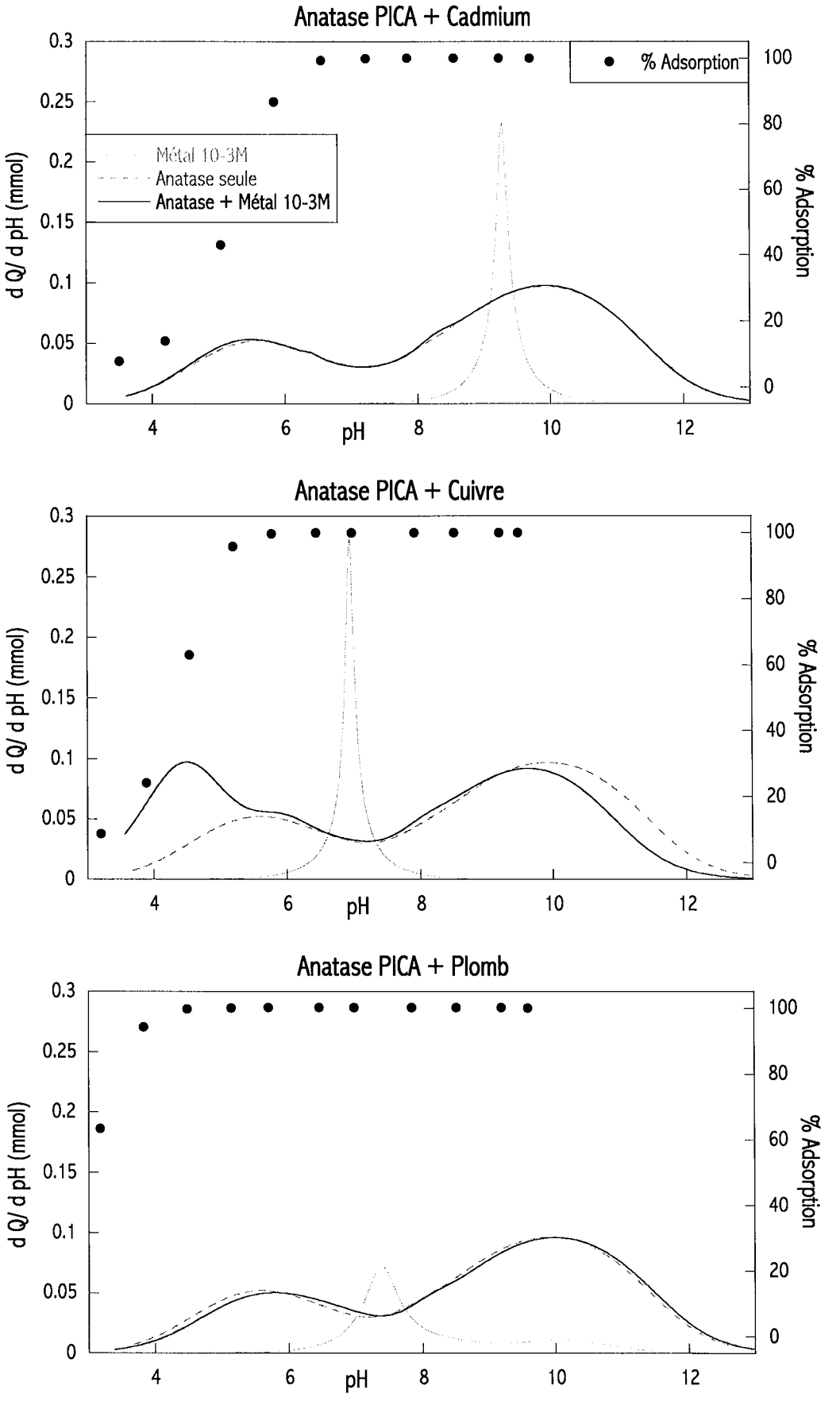


Figure VI.16 : Distribution d'affinité de protons de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ 10^{-2}M, en présence de $Cd(ClO_4)_2$ (a), $Cu(ClO_4)_2$ (b) et $Pb(ClO_4)_2$ (c) de concentration 10^{-3}M.

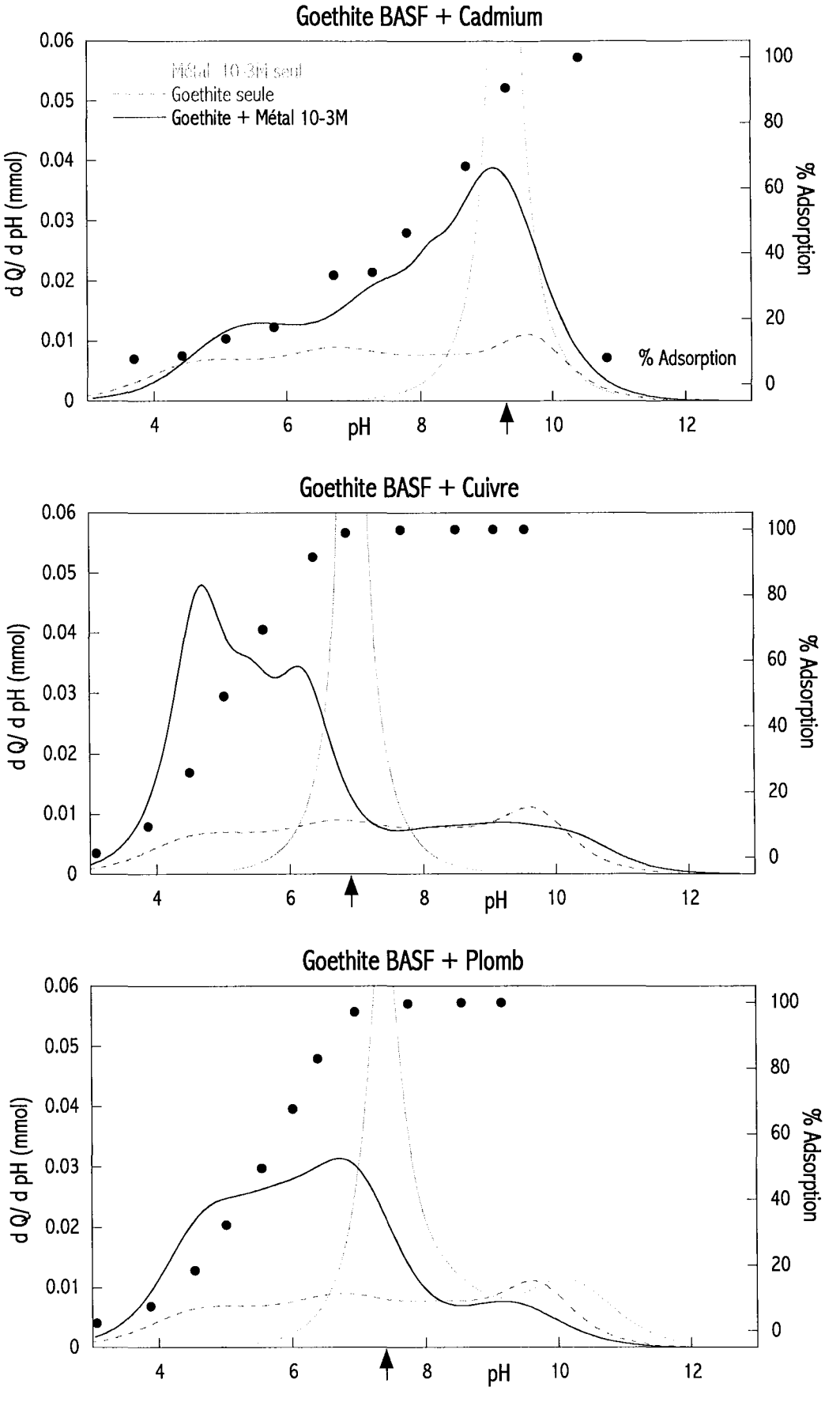


Figure VI.17 : Distribution d'affinité de protons sur la goethite BASF dans $NaClO_4$ 10^{-2}M, en présence de $Cd(ClO_4)_2$ (a), $Cu(ClO_4)_2$ (b) et $Pb(ClO_4)_2$ (c) de concentration 10^{-3}M.

VI.D.5. Goethite BASF

VI.D.5.1. Résultats

Les résultats concernant la goethite mettent en évidence des comportements plus complexes. Pour les trois métaux, la distribution des sites de la goethite est modifiée et des pics, voire des massifs supplémentaires, se superposent à la distribution initiale.

Le cadmium se distingue des deux autres métaux. Un domaine supplémentaire vers pH 5.2, et un massif entre pH 7 et 10 apparaissent. Par ailleurs, le maximum de ce massif correspond au pH d'hydrolyse en solution.

Pour le cuivre et pour le plomb, la distribution de sites de la goethite aux pH basiques n'est pas fondamentalement modifiée. En revanche, un large massif entre pH 4 et pH 7 se superpose à la distribution de la goethite seule.

VI.D.5.2. Discussion

• Pour le cadmium, deux domaines supplémentaires sont donc observés. Au niveau du pic supplémentaire vers pH 5.2, le seuil indique un pourcentage d'adsorption de 20 %. Malgré la faible quantité adsorbée, la distribution de site de la goethite étant modifiée, le pic supplémentaire correspond alors à une première étape de consommation d'hydroxyles, et donc d'hydrolyse du cadmium déjà adsorbé en surface de la goethite. Dans ce cas, le déplacement par rapport à l'hydrolyse en solution est estimé à 4.1 unités pH. Cette valeur est plus élevée que celles obtenues pour les autres couples adsorbat/adsorbant. Ce phénomène est lié au ΔpH élevé observé pour le couple {cadmium + goethite} (Paragraphe IV.A.3), ce qui traduit une adsorption, et donc une hydrolyse, qui "s'étendent" sur un plus large intervalle de pH.

Contrairement à la silice ou l'anatase, un autre phénomène s'ajoute à ce déplacement de l'hydrolyse. Le maximum du large massif observé coïncide avec le pH d'hydrolyse en solution et avec la fin de l'adsorption déterminée par le seuil. Ce massif pourrait donc être attribué à une hydrolyse en solution, associée à l'hydrolyse/précipitation encore existante en surface.

• Pour le cuivre et le plomb, le maximum du massif coïncide avec le pH_{50} du seuil d'adsorption. Ceci signifie que dans les deux cas, ce massif correspond réellement à de l'adsorption en surface, peut-être couplée à une hydrolyse in-situ. D'autre part, la conservation de la forme de la distribution d'affinité pour les pH basiques montrent que les cations adsorbés n'affectent qu'une partie des sites de la surface.

VI.D.5.3. Conclusions

En règle générale, les nouveaux domaines apparaissent avant l'hydrolyse en solution, et au cours de l'adsorption. Ceci indique qu'il se produit adsorption, puis hydrolyse en surface des complexes de métaux adsorbés. Un large pic subsiste, qui coïncide, notamment dans le cas du

cadmium, à une hydrolyse en solution des cations non adsorbés. Pour les deux autres cations, cuivre et plomb, ce large pic se place avant l'hydrolyse en solution.

D'autre part, le bilan en terme de consommation d'hydroxyles pour la solution seule, en comparaison avec la consommation en hydroxyles pour le système {surface + cation}, est déficitaire. La comparaison des aires sous les pics montre que, en moyenne, seulement 70% des OH^- normalement nécessaires à l'hydrolyse en solution sont consommés en présence de la surface. Cette observation montre que 30% des cations métalliques ont déjà leurs ligands et n'ont plus besoin d'OH^-. Un tel comportement peut être lié soit à un échange avec le sodium, comme cela a été établi pour l'anatase, soit, compte tenu des fortes concentrations mises en jeu, à l'existence de clusters de cations métalliques à la surface de la goethite.

Dans le cas de la goethite, il convient en effet de souligner que, les rapports solide/liquide étant les mêmes pour les trois solides, la proportion de nombre de sites de surface par rapport à la quantité de cations métalliques disponibles est très différente de celle obtenue pour la silice ou l'anatase. Tous les cations ont alors accès à tous les sites disponibles, sans pour autant pouvoir affirmer que tous les sites sont remplis puisque le plateau de l'isotherme n'est pas obligatoirement atteint. Dans le cas de la silice et de l'anatase dont les surfaces spécifiques sont largement supérieures, seuls les sites les plus réactifs sont occupés, d'où un aspect plus localisé, et interprété comme une homogénéité apparente.

Ainsi, les dérivées d'isothermes complexes et les différentes étapes d'hydrolyse et d'adsorption montrent que la surface de la goethite est constituée de sites de réactivité différente. Ceci confirme la présence de différents types de faces.

VI.D.6. Conclusion sur l'apport de TitriDIS pour l'étude des systèmes complexes

L'utilisation de la démarche *TitriDIS* pour l'étude des systèmes solides/électrolyte/cations métalliques a permis de mettre en évidence différents phénomènes. D'une part, le déplacement du pH d'hydrolyse en présence de solide est un aspect essentiel à prendre en considération dans les modèles de complexation de surface. La surface joue un rôle de "catalyseur" dans le mécanisme de l'hydrolyse. Les constantes d'équilibre relatives à l'hydrolyse en solution ne sont pas adaptées à l'étude de tels systèmes. L'existence en surface de phase précipitée de type hydroxyde du métal, silicate de métal dans le cas de la silice, ou de clusters, doit aussi être prise en compte dans les modèles.

La conservation de l'allure de la distribution d'affinité même en présence de cation métallique montre éventuellement l'existence de sites spécifiques pour les cations métalliques. Suivant les systèmes étudiés, la réactivité des sites de surface s'exprime différemment vis-à-vis des protons/hydroxyles ou des cations métalliques. En plus de cette spécificité, compte tenu de leur sphère d'hydratation, les cations sont susceptibles d'occuper un ou plusieurs sites réactifs.

La connaissance conjointe des seuils d'adsorption, et donc de la quantité adsorbée en fonction, et de la quantité d'OH^- consommés par la surface et/ou par le cation métallique, permet aussi de dresser des bilans concernant la stoechiométrie plus précise des réactions, notamment afin de connaître combien d'OH^- sont consommés par cations adsorbés. Cette étude est encore en cours actuellement.

Il apparaît nécessaire de compléter une telle étude par différentes vérifications et de nouvelles mesures. Dans la mesure où la quantité de cation disponible rapportée au nombre de sites de surface semble jouer un rôle essentiel dans les mécanismes, il est nécessaire modifier d'une part les rapports solide/liquide, et donc le taux de recouvrement de la surface, afin de déterminer plus précisément les mécanismes de l'influence du solide sur l'hydrolyse du cation métallique, et d'autre part de procéder à des études plus précises en termes de quantification et de caractérisation des phases adsorbées (spectroscopies locales). Enfin, il est important de valider cette démarche sur d'autres solides et avec d'autres adsorbats dont l'hydrolyse est plus complexe.

VI.E. CONCLUSION SUR LA MISE EN EVIDENCE DE L'HETEROGENEITE ENERGETIQUE SUPERFICIELLE

Ces travaux étaient essentiellement centrés autour de l'étude de l'interface solide/liquide, notamment l'étude de l'hétérogénéité énergétique des surfaces solides, à savoir une hétérogénéité liée à la chimie des surfaces, à leur géométrie, à des défauts ou impuretés... La démarche adoptée fait suite à celle validée à l'interface solide/gaz, pour laquelle on étudie l'hétérogénéité via des molécules sondes comme l'azote ou l'argon, à l'aide de la volumétrie continue basse pression (méthode DIS).

A l'interface solide/gaz, en fonction des caractéristiques de ces molécules sondes (caractère apolaire ou quadripolaire dans les cas de l'argon et de l'azote), il est possible d'étudier la morphologie ou la réactivité de ces surfaces.

Parallèlement à ce qui avait déjà été établi à l'interface solide/gaz, à l'interface solide/liquide, connaissant les caractéristiques de la double couche électrochimique et les moyens de quantifier la charge aux différents plans caractéristiques, à savoir le titrage potentiométrique, la mesure d'adsorption d'ions et la détermination du potentiel électrocinétique, l'objectif de ce travail était de trouver une sonde et une technique expérimentale, qui associées, permettaient de mettre en évidence l'hétérogénéité énergétique. La question posée était de savoir, si les hétérogénéités énergétiques révélées par les sondes azote et argon, en association avec la méthode DIS, pouvaient aussi être détectées à l'interface solide/liquide. Après avoir travaillé sur les 3 méthodes de caractérisation de l'interface solide/liquide, il a été montré, sur les oxydes et oxyhydroxydes de cette étude, que les ions déterminants le potentiel, c'est à dire le couple H^+ et OH^-, associés à un titrage haute résolution, révèlent de nombreuses fluctuations sur les courbes de charges de surface.

En considérant pour le moment la surface totale comme la juxtaposition de sous domaines homogènes, on utilise alors la forme dérivée de l'isotherme d'adsorption d'OH^-, qui exprime une distribution d'affinité pour les protons ou hydroxyles. Cette isotherme dérivée est recomposée à l'aide d'isothermes dérivées théoriques locales, chacune caractérisée par un pK local, une fraction de sites réactifs, et un facteur de dispersion énergétique.

Par cette nouvelle procédure de traitement des titrages, qui sondent la surface par H^+ et OH^-, on réalise une spectrométrie d'affinité de l'interface, et on obtient une lecture directe de la réactivité, indépendante de tout modèle électrochimique. Ceci représente un apport supplémentaire en comparaison des grands modèles de complexation de surface, de type modèle de Stumm, Davies, le modèle à 1 ou 2 pK. Une telle approcher permet de concilier des développements expérimentaux récents comme la caractéristique "haute résolution" du titrage potentiométrique, en lien avec des avancées théoriques pertinentes, notamment en ce qui concerne la prise en compte de l'hétérogénéité énergétique et la modélisation de la triple couche. Dans le cadre de la question posée initialement, il est effectivement possible, à l'aide de sondes moléculaires (Ar, N_2, H^+, OH^-), de déterminer que les surfaces sont hétérogènes, et surtout, il est possible d'intégrer cette hétérogénéité dans les résultats expérimentaux de distribution d'affinité protonique.

Les démarches *DIS* et *TitriDIS* représentent désormais deux approches complémentaires de l'hétérogénéité énergétique à l'interface solide/gaz et à l'interface solide/liquide. À l'interface solide/gaz, la méthode a d'ores et déjà été validée par la réalisation d'un grand nombre de décomposition sur des solides de nature et de géométrie très diverses.. La volumétrie continue d'adsorption basse pression associée à la méthode DIS constitue désormais une méthode standard de caractérisation de l'hétérogénéité énergétique superficielle. Suivant les sondes utilisées, il est alors possible de mettre en évidence des hétérogénéités de types géométriques avec l'argon, ou bien en terme d'affinité chimique spécifique avec l'azote.

La démarche *TitriDIS* utilise les données de titrage potentiométrique haute résolution et considère les données de charge de surface comme des isothermes d'adsorption d'hydroxyles. Appliquée aux solides de cette étude, la méthodologie *TitriDIS* a permis de mettre en évidence des distributions d'affinité de protons dont les domaines énergétiques pourraient, dans certains cas, correspondre à des domaines géométriques.

La tentative de modélisation a permis de corréler l'approche expérimentale apportée par *TitriDIS* et l'approche de la modélisation de type complexation de surface. Enfin, l'étude des systèmes solide/électrolyte/cations métalliques selon cette approche constitue un apport d'informations essentielles en vue de la modélisation de l'adsorption de cations métalliques sur les surfaces hétérogènes.

Conclusion Générale

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusions

Les surfaces des solides sont caractérisées par un désordre chimique, géométrique ou cristallographique plus ou moins important, à l'origine de fluctuations stœchiométriques locales. Ceci entraîne une distribution des propriétés d'adsorption des sites superficiels. Ce phénomène, connu sous l'expression "hétérogénéité énergétique", est considéré actuellement comme l'un des traits communs les plus fondamentaux des surfaces solides "réelles".

Les 3 solides étudiés, une silice (silice AE380 Degussa), un dioxyde de titane (anatase PICA), et un oxy-hydroxyde de fer (goethite BASF), ont été caractérisés afin de disposer d'informations structurales, texturales et superficielles aussi complètes que possible. Les analyses chimiques et cristallographiques ont dans un premier temps confirmé la nature des échantillons sélectionnés et l'absence d'impuretés majeures. L'anatase et la goethite apparaissent comme des solides bien cristallisés. La taille des cristaux d'anatase ne permet pas l'identification des faces cristallographiques. La goethite présente des cristaux en forme d'aiguilles de taille moyenne 600 x 100 x 30 nm, et dont les principales faces exprimées sont les faces (110), (100) et (010). La silice est sous forme de particules sphériques (15 nm) amorphes. Des carbonates sur l'anatase PICA ainsi que des sulfates sur la goethite BASF ont été observés par spectroscopie IR en réflexion diffuse.

Les méthodes d'adsorption de gaz (argon, azote et vapeur d'eau) ont été riches en enseignements. La volumétrie point-par-point, outre la mesure des surfaces spécifiques à l'azote (410, 320 et 18 m^2/g respectivement pour la silice, l'anatase et la goethite), a permis de mettre en évidence une porosité importante dans le cas de l'anatase PICA. Les affinités des surfaces pour la molécule d'eau, révélées par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau, sont dans l'ordre suivant : silice AE380 < anatase PICA < goethite BASF. Ces affinités peuvent être corrélées avec les comportements macroscopiques en milieu aqueux, notamment la mise en suspension, les points de charge nulle ou isoélectrique. Enfin, l'analyse par adsorption d'argon et d'azote associée à la méthode *DIS* a montré l'hétérogénéité énergétique superficielle dont l'origine est liée à la cristallographie et à la chimie de la surface. Pour la silice, la distribution relativement continue des énergies est liée au caractère amorphe de la surface. Pour l'anatase et la goethite, les distributions de sites à l'argon mettent en évidence les caractéristiques géométriques des surfaces, alors que l'azote permet d'identifier des sites de forte énergie correspondant à des interactions spécifiques entre les molécules d'azote et la surface. L'attribution fine des domaines d'adsorption aux faces cristallographiques ne peut pas être réalisée avec certitude pour le moment.

L'analyse bibliographique des modèles de l'interface solide/liquide a montré d'une part les charnières et les étapes de leur évolution, et d'autre part leur diversité en terme d'hypothèses de base, d'approche, de qualité de modélisation, ... Historiquement, trois grands types d'approches se sont succédés, en apportant chacune une plus grande finesse des observations de l'interface : les approches électriques (Helmholtz jusqu'à 1950 environ), les approches chimiques ou de complexation de surface à partir de 1960, et enfin, récemment, les approches de distribution d'affinité. Ces dernières sont fondées sur la prise en compte de l'hétérogénéité énergétique dans la modélisation théorique (mathématique, thermodynamique), et servies par des progrès analytiques dans la résolution des courbes de titrages protoniques. Ces nouvelles démarches ont été développées afin de prendre en considération les charges formelles des sites de surface en tenant compte de l'arrangement géométrique des ions. Nous nous sommes efforcés de contribuer à cette dernière approche.

La mise en évidence de cette hétérogénéité à partir d'informations issues directement des expériences est très rarement mise en œuvre. L'objectif initial de ce travail était alors de trouver une sonde et une technique expérimentale, qui, associées, permettent de mettre en évidence l'hétérogénéité énergétique à l'interface solide/électrolyte. L'approche développée ici a donc été essentiellement expérimentale.

L'étude des plans caractéristiques de l'interface solide/liquide par des méthodes classiques a permis de déterminer d'une part l'évolution du potentiel zêta (ou mobilité électrophorétique, par micro-électrophorèse) ou de la charge de surface (par titrage potentiométrique) en fonction du pH, de la force ionique et de la présence de cations métalliques (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}), et d'autre part d'estimer l'affinité des surfaces pour les métaux, via la mesure de l'adsorption de ces cations (seuils d'adsorption) en fonction du pH, à différentes forces ioniques et avec différentes concentrations initiales en cations.

L'évolution de la mobilité électrophorétique avec le pH a principalement montré les valeurs des points isoélectriques relatives à chacun des solides. Pour la silice, l'anatase et la goethite, on obtient respectivement 4.3, 6.7 et 9.6. Les renseignements concernant l'influence de la nature et de la force ionique de l'électrolyte, ainsi que les amplitudes de variations de la mobilité électrophorétique constituent un apport essentiel pour les études concernant les forces interparticulaires. Cependant, dans le cadre de ce travail, la micro-électrophorèse associée au proton ne permet pas d'accéder directement à l'hétérogénéité superficielle puisque l'information relative à la surface est écrantée, ou bien la mesure au plan de coupure hydrodynamique est trop éloignée de la surface elle-même. L'influence de l'adsorption de cations métalliques (Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+}) sur la mobilité électrophorétique, à pH libre ou pH contrôlé, permet en revanche de dresser des hypothèses quant aux réactions de complexation des cations métalliques. Les variations de pH observées dans le protocole

pH libre montrent les libération ou consommation de protons associées aux réactions avec les cations métalliques, mettant ainsi en évidence l'implication éventuelle des protons dans l'adsorption des métaux. D'autre part, l'influence des cations métalliques sur la mobilité électrophorétique renseigne sur la nature des complexes formés. Pour les neuf couples adsorbat/adsorbant étudiés, il est possible uniquement d'émettre des hypothèses concernant les mécanismes de sorption à l'interface.

La mesure de seuils d'adsorption a été abordée selon une approche exclusivement qualitative et hors modèle. Il apparaît en effet difficile, compte tenu de la complexité de l'hydrolyse et dans l'état actuel de nos connaissances, d'émettre des hypothèses concernant les mécanismes exacts de fixation. Les seuils des neuf couples adsorbat/adsorbant étudiés ont permis de distinguer différentes affinités des métaux pour les surfaces. Les paramètres pH_{50} et ΔpH sont très différents suivant le solide considéré ou suivant le métal étudié. Pour la silice et l'anatase, malgré une surface spécifique de même ordre de grandeur, ces deux solides présentent des comportements distincts : les trois cations présentent une affinité importante pour la surface de l'anatase, alors que dans le cas de la silice, l'adsorption semble limitée. Les trois métaux ont aussi des affinités très différentes pour une même surface. Ainsi, pour le cadmium, l'adsorption semble se produire sur une échelle de pH plus étendue que les deux autres cations, en corrélation avec son pH d'hydrolyse en solution plus élevé. D'autre part, pour tous les cations, il apparaît que l'adsorption semble se produire avant le pH d'hydrolyse en solution des cations.

Pour le couple silice AE380/cadmium, une étude plus détaillée a permis d'estimer l'influence de la force ionique, de la concentration initiale en cadmium, ... À pH donné, lorsque la force ionique diminue, l'écrantage de la surface est réduit, et l'adsorption est favorisée. D'autre part, l'effet de la concentration initiale en cadmium est lié à une compétition entre les ions Na^+ et Cd^{2+}. L'interpolation des données à pH constant a permis de montrer que les isothermes d'adsorption $Q_{ads} = f(C_{eq})$ répondent au modèle mathématique de Freundlich. Les mesures de seuils d'adsorption, recoupées avec les informations relatives à l'hydrolyse en solution, apportent des renseignements sur la répartition sur la surface ou en solution.

Afin d'obtenir des données expérimentales de titrage potentiométrique avec suffisamment de résolution, un titrateur automatique haute résolution et un protocole précis ont été mis en œuvre. Ces données de titrage potentiométrique ont ensuite été exploitées suivant deux approches. Les charges de surface des solides étudiés de manière standard ont mis en évidence les valeurs des points de charge nulle pour les trois solides, à savoir pH 5.7 pour l'anatase et 9.6 pour la goethite. Pour la silice, le point de charge nulle est inférieur à pH 4. L'apport d'une technique haute résolution a permis d'observer sur les courbes expérimentales de nombreuses fluctuations et modulations. Cependant, le format des données, tel qu'il est classiquement utilisé, ne permet pas de renseigner sur les mécanismes

à l'interface et sur l'hétérogénéité sans recourir à l'utilisation de modèles électrochimiques. Cette constatation est encore plus évidente pour les titrages des surfaces réalisés en présence de cations métalliques, le formalisme de "charge de surface" nécessitant l'utilisation d'un blanc ou d'une référence relative à la solution, et la spéciation des cations métalliques en présence de solide étant imprécise.

Afin de mettre en évidence l'hétérogénéité énergétique superficielle, nous avons développé une méthodologie de détermination des distributions d'affinité protonique (ou hydroxylique en l'occurrence), fondée sur la recomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'OH^-. Les titrages potentiométriques sont considérés comme des isothermes d'adsorption d'hydroxyles ou de protons, pour lesquelles le nombre élevé de points expérimentaux (entre 200 et 400) permet de travailler sur la dérivée numérique des courbes, sans recourir à l'interpolation des données. La démarche de recomposition des isothermes dérivées d'adsorption par des isothermes dérivées théoriques locales (de type Langmuir-Temkin), validée à l'interface solide/gaz (*DIS*), a été appliquée à l'interface solide/électrolyte. Sur les trois solides étudiés, des distributions d'affinité de proton ont été mises en évidence, en lien avec les caractéristiques cristallochimiques des surfaces. Nous avons ainsi pu identifier : sur la silice, une quasi-continuité de la distribution, sur l'anatase, 2 domaines majeurs, et sur la goethite, 4 familles de sites réactifs. Chaque domaine énergétique est alors caractérisé par une constante thermodynamique (le pK moyen), une abondance relative des sites, et un terme traduisant les interactions latérales en même temps que l'hétérogénéité locale.

Enfin, l'étude de l'influence des cations métalliques (Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+}) sur les distributions d'affinité de proton a permis d'atteindre des objectifs supplémentaires. Nous avons montré expérimentalement que l'hydrolyse des cations en solution et l'hydrolyse des cations en présence de solide ne se produisent pas aux mêmes pH. La présence de solide dans le système déplace l'hydrolyse des cations métalliques vers des pH plus acides, avec un décalage de 1 à 4 unités pH. La surface joue un rôle de "catalyseur" dans le mécanisme de l'hydrolyse. D'autre part, suivant la valeur de ce décalage et en fonction de la position de ce nouveau pic par rapport au seuil d'adsorption (pH_{50}), il s'avère qu'il y a conjointement adsorption et hydrolyse-précipitation in situ, directement sur la surface. De plus, compte tenu des bilans de consommation ou de libération d'hydroxyles, des hypothèses de mécanismes de réactions ont alors été proposées. Quel que soit le cation dans le cas de la silice, et pour l'anatase en présence de cuivre, il y a formation de complexes mono- ou bidentates entre le cation et le site de surface, par échange du ou des protons de ces sites avec les cations métalliques de la solution. Cet échange est alors suivi de la neutralisation des protons ainsi libérés, en consommant les hydroxyles du titrant. L'anatase en présence de cadmium ou de plomb fait exception à ce comportement. Dans ces conditions d'expérience, les profils de distribution énergétique ne sont pas modifiés, et on met probablement en évidence des sites spécifiques d'échange avec le sodium. Dans le

cas de la goethite, sa faible surface spécifique permet une adsorption sur l'ensemble des sites, et les différents phénomènes sont observés simultanément : hydrolyse en solution, adsorption puis hydrolyse in situ, et échange avec le sodium.

Perspectives et Objectifs ultérieurs

La démarche développée dans ce travail se place ainsi dans une approche semi-empirique (descriptive et naturaliste) qualifiable de "hors modèle électrochimique". En effet, les données obtenues à partir des différentes techniques expérimentales sont couplées afin de prendre en compte l'ensemble des informations relatives à l'interface solide/électrolyte.

Ce travail constitue une démarche novatrice pour la caractérisation de l'interface solide/liquide. Il convient dès lors de compléter cette étude suivant diverses approches, pour que l'exploitation de ces spectres d'affinité puisse être développée dans diverses directions.

La littérature a montré qu'il existe d'importantes lacunes (imprécisions voire absence d'informations) concernant les protocoles précis des titrages. L'expérience de chacun et de chaque laboratoire représente les seules références qui existent pour la mise au point d'un protocole expérimental. Les résultats apparaissent alors difficilement comparables. Il convient donc d'une part d'analyser l'influence des conditions expérimentales sur les données brutes, et d'autre part d'uniformiser les protocoles de titrages et les méthodes de calculs de la charge de surface afin de pouvoir convenablement comparer les résultats de différents auteurs. D'autre part, pour un solide donné, on constate aussi des disparités de point de charge nulle ou de point isoélectrique. La définition de standards concernant les solides étudiés permettrait ainsi la comparaison des résultats dans de meilleures conditions.

De façon à établir des corrélations entre les sites réactifs des solides et les domaines énergétiques observés sur les distributions d'affinité de protons, il est essentiel de procéder à des études sur des solides de complexité variable, étudiés de façon systématique, de manière à pouvoir affiner les estimations quantitatives. Nous proposons ainsi d'appliquer la même démarche de caractérisation sur d'autres matériaux dont l'hétérogénéité énergétique, morphologique ou réactionnelle, est caractéristique. Par exemple, des surfaces comme celles des hydroxydes d'aluminium (gibbsite, bayerite), qui présentent différents rapports surface latérale/surface basale, paramètre que l'on peut contrôler à partir des conditions de synthèse, pourraient être étudiées. Les mélanges d'oxydes, par exemple le TiO_2 P25 (Degussa), mélange de rutile et d'anatase couramment étudié dans la littérature, constituent un support de choix pour l'application de cette démarche. Enfin, les matières organiques naturelles (acide humique, acide fulvique, en interaction ou non avec les

métaux) représentent aussi des systèmes dont les propriétés de surface pourront être caractérisées par une démarche analogue.

D'autre part, il est nécessaire de travailler sur le développement des modèles et de compléter, améliorer et réitérer la modélisation qui a été mise en œuvre. Les différentes théories d'adsorption et de complexation de surface doivent être intégrées afin de rendre compte des différentes familles de sites et des propriétés électrochimiques de l'interface. L'écriture des isothermes locales d'adsorption de protons prenant en compte les paramètres relatifs à la double couche électrochimique constitue l'une des prochaines phases de ce travail.

Suivant une démarche environnementale, il est aussi important de se rapprocher des systèmes naturels et de considérer les nombreux paramètres qui influent sur les systèmes réels. Ainsi, l'étude de l'influence de la température sera déterminante et pourra être complétée par des études de micro-calorimétrie. L'influence des carbonates doit aussi être prise en compte.

Enfin, les techniques macroscopiques riches en informations impliquant des équilibres globaux ne suffisent cependant pas à extraire les contributions individuelles des sites réactifs ainsi que les effets coopératifs qui existent entre eux à des échelles nanométriques. Pour atteindre ce type d'informations, la microscopie à force atomique, les spectrométries vibrationnelles et la spectroscopie d'absorption X peuvent être utilisées. Le microscope à force atomique (AFM) permettra de décrire les topographies des surfaces étudiées, mais aussi et surtout de mesurer localement la nature et la portée des forces intermoléculaires en fonction des paramètres pH, force ionique, nature et concentration des espèces en solution. Les spectrométries vibrationnelles quant à elles permettront d'atteindre la structure des sites de surface ainsi que les structures et les natures des complexes de surface. En effet, l'utilisation conjointe in situ de la spectrométrie infrarouge en mode réflexion totale atténuée et de la spectroscopie de diffusion inélastique Raman sur des interfaces solide-solution aqueuse donnera accès au moins qualitativement à la distribution des sites superficiels ainsi qu'aux complexes de sphère (interne ou externe) formés.

Références Bibliographiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ADACHI M., CONTESCU C., SCHWARZ J.A. (1996) - The use of proton affinity distributions for the characterization of active sites of alumina-supported Co-Mo catalysis, *Colloids Surf. A*, **158**, 411-419.

AHMED S.M. (1966) - Studies of the dissociation of oxide surfaces at the liquid-solid Interface, *Can. J. Chem.*, **44**, 1663-1670.

ANONYMOUS (1995) - Principes et applications de l'Aérosil, Principes fondamentaux de l'Aérosil Numéro 11, *Bulletin technique Pigments Degussa*.

ATKINS P.W. (1986) - Physical chemistry, *Oxford University Press*, *Oxford*.

ATKINSON R.J., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1967) - Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide-aqueous solution interface, *J. Phys. Chem.*, **71**, 3, 550-558.

AVENA M.J., KOOPAL L.K., VAN RIEMSDIJK W.H. (1999) - Proton binding to humic acids: electrostatics and intrinsic interactions, *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, 1, 37-48.

BAKAEV V.A., STEELE W.A. (1992 a) - Computer Simulation of the Adsorption of Argon on the Surface of Titanium Dioxide. 1. Crystalline Rutile, *Langmuir,* **8**, 1372-1378.

BAKAEV V.A., STEELE W.A. (1992 b) - Computer Simulation of the Adsorption of Argon on the Surface of Titanium Dioxide. 2. Amorphous Surface, *Langmuir,* **8**, 1379-1384.

BABIC B.M., MILONJIC S.K., POLOVINA M.J., KALUDIEROVIC B.V. (1999) - Point of Zero Charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth, *Carbon*, **37**, 477-481.

BANDOSZ T.J., JAGIELLO J., CONTESCU C., SCHWARZ J.A. (1993) - Characterization of the surfaces of activated carbons in terms of their acidity constant distributions, *Carbon*, **31**, 7, 1193-1202.

BARDOT F. (1998) - Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle : Influence de la nature des cations compensateurs de l'illite sur les mécanismes d'adsorption de gaz, *Thèse Doct. INPL*, *Nancy*, 232 pages.

BARGAR J.R., BROWN G.E., PARKS G.A. (1997) - Surface complexation of Pb (II) at oxide-water Interfaces. II. XAFS and bond-valence determination of mononuclear Pb (II) sorption products and surface functional groups on iron oxides, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **61**, 13, 2639-2652.

BARRETT E.P., JOYNER L.G., HALLENDA P.P. (1951) - The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 373-380.

BARRON V., TORRENT J. (1996) - Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 2, 407-410.

BARROW N.J. (1987) - Reactions with variable charge soils. *Martinus Nijhoff Publishers*, *Dordrecht*.

BASTOS-GONZALES D., HIDALGO-ALVARES R., DE LAS NIEVES F.J. (1996) - Influence of heat treatment on the surface properties of functionalized polymer colloids, *Progr. Coll. Polym. Sci.*, **100**, 217-220.

BEBIE J., SCHOONEN M.A.A., FUHRMANN M., STRONGIN D.R. (1998) - Surface charge development on transition metal sulfides: An elektrokinetic study, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **62**, 4, 633-642.

BENJAMIN M.M., LECKIE J.O. (1981) - Multisite adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous iron oxyhydroxyde, *J. Colloid Interface Sci.*, **79**, 1, 209-221.

BÉRUBÉ Y.G., DE BRUYN P.L. (1968 a) - Adsorption at the rutile-solution interface. I. Thermodynamic and experimental study, *J. Colloid Interface Sci.*, **27**, 2, 305-318.

BÉRUBÉ Y.G., DE BRUYN P.L. (1968 b) - Adsorption at the rutile-solution interface. II. Model of the electrochemical double layer, *J. Colloid Interface Sci.*, **28**, 1, 92-104.

BISCAN J., KOSEC M., KALLAY N. (1993) - The isoelectric conditions of the constituents of the complex oxide $Pb(Zr,Ti)O_3$, *Colloids Surf. A*, **79**, 217-226.

BLEAM W.F. (1993) - On the modeling proton affinity at the oxide/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **159**, 312-318.

BLESA M.A., MAROTO A.J.G., REGAZZONI A.E. (1990) - Surface acidity of metal oxides immersed in water: a critical analysis of thermodynamic data, *J. Colloid Interface Sci.*, **140**, 1, 287-290.

BLESA M.A., MAGAZ G., SALFITY J.A., WEISZ A.D. (1997) - Structure and reactivity of colloidal metal oxide particles immersed in water, *Solid State Ionics*, **101/103**, 1235-1241.

BOEHM H.P. (1971) - *Discuss. Far. Soc.*, **52**, 264-289.

BOEHM H.P., KNÖZINGER H. (1983) - Catalysis, Science & Technology, *Anderson J.R et Boudart M. Eds*, *Akademie-Verlag*, *Berlin*, **4**, 39.

BOLT G.H., VAN RIEMSDIJK W.H. (1982) - Ion adsorption on inorganic variable charge constituents, in Bolt G.H. (eds) *Soil Chemistry B. Physicochemical Models*, *Elsevier Amsterdam*.

BORKOVEC M., RUSCH U., CERNIK M., KOPER G.J.M., WESTALL J.C. (1996) - Affinity distributions and acid-base properties of homogeneous and heterogeneous sorbents: exact results versus experimental data inversion, *Colloids Surf. A*, **107**, 285-296.

BORKOVEC M. (1997) - Origin of 1-pK and 2-pK models for ionizable water-solid interfaces, *Langmuir*, **13**, 10, 2608-2613.

BOUSSE L., DE ROOIJ N.F., BERGVELD P. (1983) - Operation of chemically sensitive field-effect sensors as a function of the insulator-electrolyte interface, *IEEE Trans. Electron Devices*, **30**, 10, 1263-1270.

BOUSSE L., MOSTARSHED S., VAN DER SHOOT B., DE ROOIJ N.F., GIMMEL P., GÖPEL W. (1991) - Zeta potential measurements of TaO_5 and SiO_2 thin films, *J. Colloid Interface Sci.*, **147**, 1, 22-32.

BOWDEN J.W., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1977) - Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical charge development and titration curve. *Aust. J. Soil Res.*, **15**, 121-136.

BRADY P.V., CYGAN R.T., NAGY K.L. (1996) - Molecular controls on kaolinite surface charge, *J. Colloid Interface Sci.*, **183**, 2, 356-364.

BRAGG W.L., WILLIAMS E.G. (1934) - The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys (I.), *Proc. Roy. Soc.*, **145**, 699.

BRAGG W.L., WILLIAMS E.G. (1935) - The effect of thermal agitation on atomic arrangement in alloys (II.), *Proc. Roy. Soc.*, **151**, 699.

BRAUN J.J. (1987) - Adsorption comparée du cérium et du lanthane sur la goethite et l'alumine, *Rapport de DEA*, Université de Nancy 1.

BROWN G.E. (1990) - Spectroscopic studies of chemisorption reaction mechanisms at oxide-water interfaces, *dans* Hochella M.F., White A.F. (eds) Mineral water interface geochemistry, *Reviews in Mineralogy, Mineralogical Society of America, Washington.*

BROWN I.D. (1978) - Bound valences, a simple structural model for inorganic chemistry, *Chem. Soc. Rev.*, **7**, 359-376.

BRUNAUER S., EMMET P.H., TELLER E. (1938) - Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309-319.

BURNEAU A., BARRÈS O., GALLAS J.P., LAVALLEY J.C. (1990) - Comparison study of the surface hydroxyl groups of fumed and precipitated silicas. 2. Characterization by infrared spectroscopy of the interactions with water, *Langmuir*, **6**, 1364-1372.

BUTLER M.A., GINLEY D.S. (1978) - Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 228-232.

CASES J.M. et MUTAFTSCHIEV B. (1968) - Adsorption et condensation des chlorhydrates d'alkylamine à l'interface solide-liquide, *B. Surf. Sci.*, **9**, 57.

CASES J. M. et VILLIÉRAS F. (1992) - Thermodynamic model of ionic and nonionic surfactant adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces, *Langmuir*, **8**, 1251-1264.

CASEY W. (1994) - Enthalpy changes for Bronsted acid-base reactions on silica, *J. Colloid Interface Sci.*, **163**, 2, 407-419.

CERNIK M., BORKOVEC M., WESTALL J.C. (1996) - Affinity distribution of competitive ion inding to heterogeneous materials, *Langmuir*, **12**, 6127-6137.

CERPA A., GARCIA-GONZALES M.T., TARTAJ P., REQUENA J., GARCELL L., SERNA C.J. (1999) - Mineral-content and particle-size effects on the colloidal properties of concentrated lateritic suspensions, *Clays Clay Miner.*, **47**, 4, 515-521.

CHAMEROIS M. (2000) - Interactions entre trisiloxanes fonctionnalisés et surfaces minérales : Application à l'hydrofugation, *Thèse Doct. INPL, Nancy*, 299 pages.

CHAN D., PERRAM J.W., WHITE L.R., HEALY T.W. (1975) - Regulation of surface potential at amphoteric surfaces during particle-particle interaction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **71**, 1046-1057.

CHAPMAN D. (1913) - A Contribution to the theory of electrocapillarity, *Phil. Mag.*, **25**, 5, 475-481.

CHARMAS R., PIASECKI W., RUDZINSKI W. (1995) - Four layer complexation model for ion adsorption at electrolyte/oxide interface: theoretical foundations, *Langmuir*, **11**, 3199-3210.

CHARMAS R., PIASECKI W. (1996) - Four layer complexation model for ion adsorption at electrolyte/oxide interface: interrelations of model parameters, *Langmuir*, **12**, 5458-5465.

CHARMAS R. (1998) - Calorimetric effects of simple ion adsorption at the metal oxide/electrolyte interfaces : An analysis based on the four layer complexation model, *Langmuir*, **14**, 21, 6179-6191.

CHARMAS R. (1999) - Four layer complexation model for ion adsorption at energetically heterogeneous metal oxide/electrolyte interfaces, *Langmuir*, **15**, 17, 5635-5648.

CHOI G.Y., KANG J.F., ULMAN A., ZURAWSKY W. (1999) - Acid-base interaction in the adhesion between two solid surfaces, *Langmuir*, **15**, 26, 8733-8786.

CONNOR P.A., DOBSON K.D., MCQUILLAN A.J. (1999) - Infrared spectroscopy of the TiO_2/aqueous solution interface, *Langmuir*, **15**, 2402-2408.

CONTESCU C., JAGIELLO J., SCHWARZ J.A. (1993 a) - Heterogeneity of proton binding sites at oxide/solution interface, *Langmuir*, **9**, 1754-1765.

CONTESCU C., JAGIELLO J., SCHWARZ J.A. (1993 b) - Chemistry of surface tungsten species on WO_3/Al_2O_3 composite oxides under aqueous conditions, *J. Phys. Chem.*, **97**, 10152-10157.

CONTESCU C., CONTESCU A., SCHWARZ J.A. (1994) - Thermodynamics of protons binding at the alumina/aqueous solution interface. A phenomenological approach, *Colloids Surf. A*, **98**, 4327-4335.

CONTESCU C., POPA V.T., SCHWARZ J.A. (1996) - Heterogeneity of hydroxyl and deuteroxyl groups on the surface of TiO_2 polymorphs, *J. Colloid Interface Sci.*, **180**, 1, 149-161.

CONTESCU A., CONTESCU C., PUTYERA K., SCHWARZ J.A. (1997) - Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration, *Carbon*, **35**, 1, 83-94.

CORNELL R.M., POSNER A.M., QUIRCK J.P. (1975) - A titrimetric and electrophoretic investigation of the PZC and the IEP of pigment rutile, *J. Colloid Interface Sci.*, **53**, 1, 006-13.

CRAWFORD R.J., HARDING I.H., MAINWARING D.E. (1996) - The zeta potential of iron and chromium hydrous oxides during adsorption and coprecipitation of aqueous heavy metals, *J. Colloid Interface Sci.*, **181**, 2, 561-571.

DANIELEWICZ-FERCHMIN I. (1995) - Phase diagram of hydration shells in ionic solutions, *J. Phys. Chem.*, **99**, 5658-5665.

DANIELEWICZ-FERCHMIN I., FERCHMIN A.R. (1996) - Water density in the double layer, *J. Phys. Chem.*, **100**, 17281-17286.

DAVIES C.W. (1962) - Ion association. *Butterwoths, London.*

DAVIS J.A., JAMES R.O., LECKIE J.O. (1978 a) - Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 3, 480-499.

DAVIS J.A., LECKIE J.O. (1978 b) - Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions, *J. Colloid Interface Sci.*, **67**, 1, 90-107.

DAVIS J.A., LECKIE J.O. (1980) - Surface ionization and complexation at the oxide/water interface. III. Adsorption of anions, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 1, 32-43.

DE BOER J.H., LIPPENS B.C., LINSEN B.G., BROKHOFF J.C.P., VAN DER HEUVEL A., OSINGA T.J. (1966) - The t-curve of multimolecular N_2 adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 405-414.

DE KEIZER A., FOKKINK L.G.J., LYKLEMA J. (1990) - Thermodynamics of proton charge formation on oxides. Microcalorimetry, *Colloids Surf.*, **49**, 149-163.

DEBYE P.J. (1933) - *J. Chem. Phys.*, **1**, 13.

DERJAGIN B.V., LANDAU L. (1941) - Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolyte, *Acta Physiochem. USSR*, **14**, 633-662.

DOBSON K.D., CONNOR P.A., MCQUILLAN A.J. (1997) - Monitoring hydrous metal oxide surface charge and adsortion by STIRS, *Langmuir*, **13**, 2614-2616.

DOMINGO C., RODRIGUEZ-CLEMENTE R., BLESA M. (1994) - Morpological properties of α-FeOOH, γ-FeOOH and Fe_3O_4 obtained by oxidation of aqueous Fe(II) Solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **165**, 244-252.

DOREN A., LEMAITRE L., ROUXHET P.G. (1989) - Determination of the zeta potential of macroscopic specimens using microelectrophoresis, *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 1, 146-156.

DREES L.R., WILDING L.R., SMECK N.E., SENKAYI A.L. (1989) - Silica in soils: Quartz and distorted silica polymorphs, *Minerals in soil Environments, Ed. Dixon J.B & S.B. Weed, Pub. Soil Science Society of America*, 913-974.

DU Q., SUN Z., FORSLING W., TANG H. (1997) - Acid-base properties of aqueous illites surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 221-231.

DUMONT F., WARLUS J., WATILLON A. (1990) - Influence of the Point of Zero Charge of titanium dioxyde hydrosols on the ionic adsorption sequences, *J. Colloid Interface Sci.*, **138**, 2, 543-554.

DZOMBAK D.A., MOREL F.M.M. (1990) – Surface complexation modeling, Hydrous Ferric Oxides, *Wiley, New York.*

EGGLESTON C.M., HUG S., STUMM W., SULZBERGER B., DOS SANTOS AFONSO M. (1998) - Surface complexation of sulfate by hematite surfaces: FTIR and STM observations, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **62**, 4, 585-593.

EGGLESTON C.M., JORDAN G. (1998) - A new approach to pH of Point of Zero Charge measurements: Crystal-face specificity by scanning force microscopy (SFM), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **62**, 11, 1919-1923.

EL SHAFEI G.M.S. (2000) - Silica surface chemical properties, in "Adsorption on Silica Surfaces". *Surfactant Science Series, vol. 90, edited by E.Papirer, Marcel Dekker*, 35-62.

ENNIS J., WHITE L.R. (1997) - Electrophoretic mobility of a semi-dilute suspension of spherical particles with thick double layers and low zeta potentials, *J. Colloid Interface Sci.*, **185**, 1, 157-173.

EVANS D.L., KING S.V. (1966) - Random network model of vitreous silica, *Nature*, **212**, 5068, 1353-1354.

EVANS T.D., LEAL J.R., ARNOLD P.W. (1979) - The interfacial electrochemistry of goethite (α-FeOOH) especially the effect of CO_2 contamination, *J. Electroanal. Chem.*, **105**, 161-167.

FARMER V.C. (1974) - The infrared spectra of minerals, *Mineralogical Society, London*, pp539.

FOISSY A. (1985) - Analyses de l'adsorption d'ions et d'acides polyacryliques dans les dispersions aqueuses de dioxyde de titane, *Thèse de doctorat, Université de Franche-Comté*, 309 pages.

FOISSY A., M'PANDOU A., LAMARCHE J.M., JAFFREZIC-RENAULT N. (1982) - Surface and diffuse layer charge at the TiO_2-electrolyte interface, *Colloids Surf.*, **5**, 363-368.

FOKKINK L.G.J., DE KEIZER A., LYKLEMA J. (1987) - Specific ion adsorption on oxide: surface charge adjustments and proton stoichiometry, *J. Colloid Interface Sci.*, **118**, 2, 454-462.

FOKKINK L.G.J., DE KEIZER A., LYKLEMA J. (1989) - Temperature dependence of the electrical double layer on oxides: rutile and hematite, *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 1, 116-131.

FORD R.G., BERTSCH P.M. (1999) - Distinguishing between surface and bulk dehydration-dehydroxylation reactions in synthetic goethites by high-resolution thermogravimetric analysis, *Clays Clay Miner.*, **47**, 3, 329-337.

GADDE R.R., LAITINEN H.A. (1973) - Study of the sorption of lead by hydrous ferric oxide, *Environ. Lett.*, **5**, 223-235.

GOLDBERG S. (1992) - Use of surface complexation models in soil chemical systems, *Adv. Agron.*, 47, 233.

GONZALEZ-CABALLERO F. et DELGADO A.V. (2000) - Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena, *First Draft IUPAC Project 160/5/98.*

GOUY M.G. (1917) - Sur la fonction électrocapillaire, *Ann. Phys.*, **9**, 7, 129-184.

GRAHAME D.C. (1947) - The electrical double layer and the theory of electrocapillarity, *Chem. Rev.*, **41**, 441-501.

GRAN G. (1952) - Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II., *Analyst*, 77, 661-671.

GREGG S.G. et SING K.S.W. (1982) - Adsorption, surface area and porosity, *2nd edition*, *Academic Press*, *London*, 303p.

GROSSE C., SHILOV V.N. (1999) - Electrophoretic mobility of colloidal particles in weak electrolyte solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 1, 160-170.

GÜNGOR N., DILMAC S. (1996) - Difference in the influence of Na and Ca ions on the zeta potential of anatolian bentolitic clays, *J. Incl. Phen. and Molec. Rec. in Chem.*, **26**, 93-101.

GUN'KO V.M., TUROV V.V. (1999) - Structure of hydrogen bonds and 1H NMR spectra of water at the interface of oxides, *Langmuir*, **15**, 19, 6405-6415.

HABIB M.A. et BOCKRIS J.O'M. (1984) - Specific adsorption of ions, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Ed. J.O'M. Bockris, B.E Conway, E.Yeager, Plenum Press*, **1**, 135-219.

HAGYMASSY J., BRUNAUER S., MIKHAIL R.S. (1969) - Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curve for water vapor. *J. Colloid Interf. Sci.*, **29**, 3, 485-491.

HALL P.G., CLARKE N.S., MAYNARD S.C.P. (1995) - Inelastic neutron scaterring (TFXA) study of hydrogen modes in α-FeOOH (Goethite) and γ-FeOOH (Lepidocrocite), *J. Phys. Chem.*, **99**, 5666-5673.

HALTER W.E. (1999) - Surface acidity constants of α-Al_2O_3 between 25 and 70°C, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **63**, 19/20, 3077-3085.

HAWORTH (1990) - A review of the modelling of sorption from aqueous solution. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 32, 43.

HELMHOLTZ H. (1879) - Studien über elektrische Grenzschichten, *Annalen der Physik und Chemie*, **7**, 337-382.

HENDERSHOT W.H. (1978) - Measurement technique effects on the value of Zero Point of Charge and its displacement from zero point of titration. *Can. J. Soil Sci.*, **58**, 439-442.

HENRY D.C. (1931) - *Proc. Roy. Soc. London A*, **133**, 106.

HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H., BOLT G.H. (1989 a) - Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 1, 91-104.

HIEMSTRA T., DE WIT J.C.M., VAN RIEMSDIJK W.H. (1989 b) - Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach. II. Applications to various important (hydr)oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, **133**, 1, 105-117.

HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H. (1991) - Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxides, *Colloids Surf.*, **59**, 7-25.

HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H. (1996) - A surface structural approach to ion adsorption: The charge distribution model, *J. Colloid Interface Sci.*, **179**, 2, 488-508.

HIEMSTRA T., YONG H., VAN RIEMSDIJK W.H. (1999) - Interfacial charging phenomena of aluminium (hydr)oxides, *Langmuir*, **15**, 18, 5942-5955.

HILL T.L. (1956) - In statistical mechanics, *McGraw-Hill, New York.*

HOHL H., STUMM W. (1976) - Interaction of Pb^{2+} with hydrous γ-Al_2O_3, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 2, 281-288.

HOLMEN B.A., TEJEDOR-TEJEDOR M.I., CASEY W.H. (1997) - Hydroxamate complexes in solution and at the goethite-water interface: a cylindrical internal reflection Fourier transform infrared spectroscopy, *Langmuir*, **13**, 8, 2197-2206.

HOUSE W.A., ORR D.R. (1992) - Investigation of the pH dependence of the kinetics of quartz dissolution at 25°C, *J. Chem. Sc. Faraday Trans* , **88**, 2, 233-241.

HSI C.K.D., LANGMUIR D. (1985) - Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxides: Application of the surface complexation site-binding model, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **49**, 1931-1941.

HÜCKEL E. (1924) - *Phys. Z.*, **25**, 204.

HUG S.J., SULZBERGER B. (1994) - In situ fourier transform infrared spectroscopic evidence for the formation of several different surface complexes of oxalate on TiO_2 in the aqueous phase, *Langmuir*, **10**, 10, 3587-3597.

HUNTER R.J. (1986) - Foundations of Colloid Science, *Oxford Science Publications*, **Tomes 1 et 2**,

HUNTER R.J. (1986) - Zeta potential in Colloid Science. Principles and applications, *Academic Press, Harcourt Brace Jovanovitch*, pp.383.

ILER (1979) - The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, *A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons*, 622-729.

JAMES R.D., PARKS G.A. (1982) - Characterization of aqueous colloids by their electrical double-Layer and intrinsic surface chemical properties, *In "Surface and Colloid Science", E. Matijevic Ed., Plenum Press, New York*, **12**, 119-216

JAMES R.O., DAVIS J.A., LECKIE J.O. (1978) - Computer simulation of the conductometric and potentiometric titrations of the surface groups on ionizable latexes, *J. Colloid Interface Sci.*, **65**, 2, 331-344.

JAMES R.O., HEALY T.W. (1972 a) - Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. I. Co(II) adsorption on SiO_2 and TiO_2 as model systems, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 1, 42-52.

JAMES R.O., HEALY T.W. (1972 b) - Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. II. Charge reversal of SiO_2 and TiO_2 colloids by adsorbed Co(II), La(III) and Th(IV) as model systems, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 1, 53-64.

JAMES R.O., HEALY T.W. (1972 c) - Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. III. A thermodynamic model of adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 1, 65-81.

JANUSZ W. (1991) - Determination of surface ionization and complexation constants from potentiometric titration data, *Polish J. Chem.*, **65**, 799-807.

JANUSZ W. (1999) - Electrical double layer at the metal oxide-electrolyte interface, in "Interfacial forces and fields. Theory and Applications". *Surfactant Science Series*, ***vol. 85***, *edited by J.P. Hsu, Marcel Dekker*, 135-206.

JANUSZ W., KOBAL I., SWORSKA A., SZCZYPA J. (1997) - Investigation of the electrical double layer in a metal oxide/monovalent electrolyte solution system, *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 2, 381-387.

JANUSZ W., SZCZYPA J. (1999) - Determination of the ionization and complexation surface reaction constants in the metal oxide/electrolyte system, *J. Dispers. Sci. and Technol.*, **20**, 3, 1041-1067.

JOLIVET J.P. (1994) - De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes, *InterEditions/CNRS Editions*, pp.387.

KALLAY N., BABIC D., MATIJEVIC E. (1986) - Adsorption at solid/solution interfaces. II. Surface charge and potential of spherical colloidal titania., *Colloids Surf.*, **19**, 375-386.

KALLAY N., COLIC M., FUERSTENAU D.W., JANG H.M., MATIJEVIC E. (1994) - Lyotropic effect in surface charge, electrokinetics, and coagulation of a rutile dispersion, *Colloid Polym Sci.*, **272**, 554-561.

KALLAY N., PREOCANIN T. , ZALAC S., LEWANDOWSKI H., NARRES H.D. (1999) - Electrostatic contribution to the enthalpy of charging at hematite/electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **211**, 2, 401-407.

KALLAY N., ZALAC S., STEFANIC G. (1993) - Enthalpies of reactions at the metal oxide/aqueous interface, *Langmuir*, **9**, 3457-3460.

KAVANAGH B.V., POSNER A.M., QUIRK J.P. (1977) - The adsorption of phenoxyacetic acid herbicides on goethite, *J. Colloid Interface Sci*, **61**, 3, 545-553.

KINNIBURGH D.G., MILNE C.J., VENEMA P. (1995) - Design and construction of a personal-computer-based automatic titrator, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **59**, 417-422.

KOMAGATA. S. (1933) - *Res. Electrotech. Lab. Tokyo.*, **348**, 1.

KOOPAL L.K., VAN RIEMSDIJK W.H. (1989) - Electrosorption on random & patchwise heterogeneous surfaces: Electrical double-layer effects, *J. Colloid Interface Sci.*, **128**, 1, 188-200.

KOOPAL L. (1992)- Adsorption, dans Laskowski J.S., Ralston J. (eds). Colloid Chemistry in Mineral Processing, Developments in Mineral Processing, 12, *Elsevier, Amsterdam.*

KOOPAL L.K., DUKHIN S.S. (1993) - Modelling of the double layer and electrosorption of a patchwise heterogeneous surface on the basis of its homogeneous analogue. 1. Non-interacting patches., *Colloids Surf. A,* **73,** , 201-209.

KOOPAL L.K., VAN RIEMSDIJK W.H., DE WIT J.C.M., BENEDETTI M.F. (1994) - Analytical isotherm equations for multicomponent adsorption to heterogeneous surfaces, *J. Colloid Interface Sci.,* **166**, 51-60.

KOOPAL L.K. (1996) - Mineral hydroxides: from homogeneous to heterogeneous modelling, *Electrochimica Acta,* **41,** 14, 2293-2306.

KOOPAL L.K., MESHCHERYAKOVA E.V., DUKHIN S.S. (1997) - The influence of bimodal mosaic surface heterogeneity on the specific surface charge-solution pH dependences obtained by potentiometric acid-base titration, *Colloid Journal*, **59**, 4, 498-503.

KOSMULSKI M. (1992) - The role of the activity coefficients of surface groups in the formation of surface charge oxides, *Polish J. Chem.*, **66**, 1867-1878.

KOSMULSKI M. (1997) - Attempt to determine pristine Points of Zero Charge of Nb_2O_5, Ta_2O_5 and HfO_2, *Langmuir*, **13**, 6315-6320.

KOSMULSKI M., ERIKSSON P., GUSTAFSSON J., ROSENHOLM J.B. (1999 a) - Specific adsorption of nickel and ζ potential of silica at various solid-liquid ratios, *J. Colloid Interface Sci.*, **220**, 1, 128-132.

KOSMULSKI M., GUSTAFSSON J., ROSENHOLM J.B. (1999 b) - Ion specificity and viscosity of rutile dispersions, *Colloid Polym Sci* ,**277**, 550-556.

KOSMULSKI M., GUSTAFSSON J., ROSENHOLM J.B. (1999 c) - Correlation between the zeta potential and rheological properties of anatase dispersions, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 1, 200-206.

KOSMULSKI M., MATIJEVIC E. (1992 a) - Zeta potential of anatase (TiO_2) in mixed solvents,*Colloids Surf.*, **64**, 57-65.

KOSMULSKI M., MATIJEVIC E. (1992 b) - Zeta potential of silica in water-alcohol mixtures, *Langmuir*, **8**, 1060-1064.

KOSMULSKI M., MATYSIAK J., SZCZYPA J. (1994) - Solvent effects on standard thermodynamic functions of surface dissociation of oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, **164**, 2, 280-284.

KOSMULSKI M., ROSENHOLM J.B. (1996) - Electroacoutic study of adsorption of ions on anatase and zirconia from very concentrated electrolytes, *J. Phys. Chem.*, **100**, 28, 11681-11687.

KUSTOVA G.N., BURGINA E.B., SADYKOV V.A., PORYVAEV S.G. (1992) - Vibrational spectroscopic investigation of the goethite thermal decomposition products, *Phys. Chem. Minerals*, **18**, 379-382.

LABROSSE A. (1998) - Synthèse et caractérisation de silices pures et organiquement modifiées. Propriétés complexantes en milieu aqueux. *Thèse Doct. UHP, Nancy*, 192 pages.

LANGMUIR L. (1918) - The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinium, *J. Amer.Chem. Soc.*, **40**, 1361-1403.

LEE E., CHU J.W., HSU J.P. (1999) - Elecrophoretic mobility of a concentrated suspension of spherical particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 1, 240-246.

LEGRAND A.P., HOMMEL H., TUEL A., VIDAL A., BALLARD A., PAPIRER E., LEVITZ P., CZERNICHOWSKI M., ERRE R., VANDAMNE H., GALLAS J.P., HEMIDY J.F., LAVALLEY J.C., BARRES O., BURNEAU A., GRILLET Y. (1990) - Hydroxyls of silica powders, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **33**, 91-330.

LIU W., SUN Z., FORSLING W., DU Q., TANG H. (1999) - A comparative study of surface acid-base characteristics of natural illites from different origins, *J. Colloid Interface Sci.*, **219**, 1, 48-61.

LU W., SMITH E.H. (1996) - Modeling potentiometric titration behavior of glauconite, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **60**, 18, 3363-3373.

LUDWIG C., SCHINDLER P.W. (1995) - Surface complexation on TiO_2. I. Adsorption of H^+ and Cu^{2+} ions onto TiO_2 (Anatase), *J. Colloid Interface Sci.*, **169**, 2, 284-290.

LÜTZENKIRCHEN J. (1996) – Description des interactions aux interfaces liquide-solide à l'aide des modèles de complexation et de précipitation de surface, *Thèse Doct. ULP Strasbourg*, 351 pages

LÜTZENKIRCHEN J. (1998) - Comparison of 1-pK and 2pK versions of surface complexation theory by the goodness of fit in describing surface charge data of (hydr)oxides, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3149-3154.

LYKLEMA J. (1983) - Adsorption of small ions, dans Parfitt G.A., Rochester C.H. (eds.) *Adsorption from solution at the solid/solution interface, Academic Press, London.*

LYKLEMA J. (1984) - Points of Zero Charge in the presence of specific adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **99**, 1, 109-117.

MACHESKY M.L., ANDERSON M.A. (1986) - Calorimetric acid-base titrations of aqueous goethite and rutile suspensions, *Langmuir*, **2**, 5, 582-587.

MACHESKY M.L., WESOLOWSKI D.J., PALMER D.A., ICHIRO-HAYASHI K. (1998) - Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250°C, *J. Colloid Interface Sci.*, **200**, 2, 298-309.

MARMIER (1994) - Etude expérimentale de la fixation d'éléments en trace sur des oxydes minéraux. Contribution à l'étude des propriétés adsorbantes des solides naturels, *Thèse Université de Reims Champagne Ardenne*, 195 pages.

MEEUSSEN, J.C/L/, SCHEIDEGGER A., HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H., BORKOVEC M. (1996) - Predicting multicomponent adsorption and transport of fluorude at variable pH in a goethite-silice sand, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 481-488.

MICHOT L., FRANÇOIS M., CASES J.M. (1990) - Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium gas adsorption procedure, *Langmuir*, **6**, 677-681

MILLER S.E., LOW P.F. (1990) - Characterization of the electrical double layer of montmorillonite, *Langmuir*, **6**, 572-578.

MILIC N.B., DURISIC Z.M. (1996) - A computer program GEZ for determination of the equivalence point of the acid-base titration and E_0 of the glass electrode, *Anal. Chim. Acta*, **331**, 23-32.

MIYATAMI T., OKAMOTO S., ROSA A., MARTI O., FUJIHIRA M. (1998) - Surface charge mapping of solid surfaces in water by pulsed-force-mode atomic force microscopy, *Appl. Phys. A*, **66**, 349-352.

MONTICONE V., FAVORITI P., LEMORDANT D., TREINER C. (2000) - Effect of pH on the coadsorption of weak acids to silica/water and weak bases to alumina/water interfaces as induced by ionic surfactants, *Langmuir*, **16**, 1, 258-264.

MUSTIN C., BRIONÈS R., PRÉLOT B., NAJA G., ROUILLIER J., MEYER M. (2001) - New automated potentiometric titrator to study solid/electrolyte interface, *to be submitted in Analusis*.

NAJA G., DENEUX-MUSTIN S., ROUILLER J., MUSTIN C., BERTHELIN J. (2001) - Quantification of the acidities of heterogeneous organic matter by Gran's method: A new approach applied to study ionic bonding sites of fungi, bacteria and activated sludge, *submitted to Environ. Sci. Technol.*

NAGASHIMA K., BLUM F.D. (1999) - Proton adsorption onto alumina: extension of multisite complexation (MUSIC) theory, *J. Colloid Interface Sci.*, **217**, 1, 28-36.

NAONO H., FUJIWARA R. (1980) - Micropore formation due to thermal decomposition of acicular microcrystals of α-FeOOH, *J. Colloid Interface Sci.*, **73**, 2, 406-415.

NEDERLOF M.M., VAN RIEMSDIJK W.H., KOOPAL L.K. (1990) - Determination of adsorption affinity distributions: A general framework for methods related to local isotherm approximations, *J. Colloid Interface Sci.*, **135**, 2, 410-426.

NOH J.S., SCHWARZ J.A. (1989) - Estimation of the Point of Zero Charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid Interface Sci.*, **130**, 1, 157-164.

O'BRIEN R.W., WHITE L.R. (1978) - Electrophoretic mobility of a spherical colloid particle, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **78**,1607-1626.

O'DAY P.A., CHISHLOM-BRAUSE C.J., TOWLE S.N., PARKS G.A., BROWN G.E. (1996) - X-ray absorption spectroscopy of Co(II) sorption complexes on Quartz (a-SiO_2) and rutile (TiO_2), *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **60**, 14, 2515-2532.

OHSHIMA H. (1995) - Electrophoretic mobility of soft particles, *Colloids Surf. A*, **103**, 249-255.

OHSHIMA H. (1997) - Electrophoretic mobility of spherical colloidal particles in concentrated suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, **188**, 2, 480-485.

OHSHIMA H. (2000) - Electrophoretic mobility of soft particles in concentrated suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, **225**, 1, 233-242.

ONODA G.Y, DE BRUYN P.L. (1966) - Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface. I. A kinetic study of adsorption, *Surf. Sci.*, **4**, 48-63.

PARKER J.C., ZELAZNY L.W., SAMPATH S., HARRIS W.G. (1979) - A critical evaluation of the extension of Zero Point of Charge (ZPC) theory to soil systems, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **43**, 668-674.

PARKS G.A. (1965) - The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxydes, and aqueous hydroxo complex systems, *Chem. Rev.*, **65**, 177-198.

PARKS G.A. (1967) - Aqueous surface chemistry of oxides and complex minerals, *Adv. Chem. Series*, **97**, 6, 121-159.

PARKS G.A., DE BRUYN P.L. (1962) - The Zero Point of Charge of oxides, *J. Phys. Chem.*, **66**, 967-972.

PAULING L. (1929) – J. Am. Chem. Soc., **51**, 1010.

PAULING L. (1967) - The nature of electrostatic bonds, *Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 3rd ed.*, Chap. 13-6

PEAK D., FORD R.G., SPARKS D.L. (1999) - An in-situ ATR-FTIR investigations of sulfate bonding mechanisms on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, **218**, 1, 289-299.

POPA V.T., CONTESCU C., SCHWARZ J.A. (1997) - Nonuniformity windows at the oxide/aqueous interface. Apparent proton transfer rates in pH-jump relaxation kinetics, *Polish J. Chem*, **71**, 583-593.

RANDALL S.R., SHERMAN D.M., RAGNARSDOTTIR K.V., COLLINS C.R. (1999) - The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **63**, 19/20, 2971-2987.

RIETRA R.P.J.J., HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H. (1999) - The relationship between molecular structure and ion adsorption on variable charge minerals, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **63**, 19/20, 3009-3015.

RIVIN D. (1971) - *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 307.

ROBERTSON A.P., LECKIE J.O. (1997) Cation binding predictions of surface complexation models: Effects of pH, ionic strength, cation loading, surface complex, and model fit, *J. Colloid Interface Sci,* **188**, 2, 444-472.

ROBERTSON A.P., LECKIE J.O. (1998) - Acid/base, copper binding, and Cu^{++}/H^{+} exchange properties of goethite, an experimental and modeling studies, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2519-2530.

ROCHESTER C.H., TOPHAM S.A. (1979) - Infrared study of surface hydroxyl groups on goethite, *J.C.S. Faraday I.*, **75**, 591-602.

ROE A.L., HAYES K., CHISHOLM-BRAUSE C., BROWN G.E., PARKS G.A., HODGSON K.O. ET LECKIE J.O. (1991) - In situ X-ray adsorption study of lead ion surface complexes at the goethite-water interface, *Langmuir*, **7**, 367-373.

ROSS S. et OLIVIER (1964) - On physical Adsorption, *Intersciences Publishers, New-York*, 401p.

ROUQUEROL J. (1970) - L'analyse thermique à vitesse de décomposition constante, *J. Thermal Analysis*, **2**, 123-140.

ROUQUEROL J., BORDERE S. et ROUQUEROL F. (1992) - Control rate evolved gas analysis: Recent experimental set-up and typical results, *Thermochimica Acta*, **203**, 193-202.

RUDZINSKI W., CHARMAS R., PARTYKA S., THOMAS F., BOTTERO J.Y. (1992) - On the nature of the energetic surface heterogeneity in ion adsorption at a water/oxide Interface : The behavior of potentiometric, electrokinetic, and radiometric data, *Langmuir*, **8**, 1154-1164.

RUDZINSKI W., CHARMAS R., PIASECKI W., GROSZEK A.J., THOMAS F., VILLIÉRAS F., PRÉLOT B. et CASES J.M. (1999 b) - Experimental studies and theoretical interpretation of the calorimetric effects accompanying ion adsorption at oxide/electrolyte interfaces: Application of flow adsorption calorimetry, *Langmuir*, **15**, 18, 5921-5931.

RUDZINSKI W., CHARMAS R., PIASECKI W., PRÉLOT B., THOMAS F., VILLIÉRAS F., CASES J.M. (1999 a) - Calorimeric effects of simple ion adsorption at the silica/electrolyte interfaces : quantitative analysis of surface energetic heterogeneity, *Langmuir*, **15**, 18, 5977-5983.

RUDZINSKI W., CHARMAS R., PIASECKI W., THOMAS F., VILLIÉRAS F., PRÉLOT B., CASES J.M. (1998) - Calorimeric effects accompanying ion adsorption at the charged metal oxide/electrolyte interfaces: effects of oxide surface energetic heterogeneity, *Langmuir*, **14**, 5210-5225.

RUDZINSKI W., JAGIELLO J., GRILLET Y. (1982) - Physical adsorption of gases on heterogeneous solid surfaces: evaluation of the adsorption energy distribution from adsorption isotherms and heats of adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, **87**, 2, 478-491.

RUSSEL J.D., PARFITT R.L., FRASER A.R., FARMER V.C. (1974) - Surface structures of gibbsite, goethite and phosphated goethite, *Nature*, **248**, 220-221.

RUSSEL J.D., PATERSON E., FRASER A.R., FARMER V.C. (1975) - Adsorption of carbon dioxide on goethite (α-FeOOH) surfaces, and its implications for anion adsorption, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **71**, 1623-1630.

RUSSELL A.S. (1999) - An experimental investigation of high frequency electrokinetic, *PhD Thesis, Scool of Chemitry, Univ. of Melbourne*, 327 pages.

RUSTAD J.R., WASSERMAN E., FELMY A.R. (1999) - Molecular modeling of the surface charging of hematite. II. Optimal proton distribution and simulation of surface charge versus pH relationships, *Surf. Sci.*, **424**, 28-35.

SAHAI N. (2000) - Estimating adsorption enthalpies and affinity sequences of monovalent electrolyte ions on oxide surfaces in aqueous solution, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **64**, 21, 3629-3641.

SCHERRER P. (1918) - *Bestimmung der grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen, Nach. Ges. Wiss. Göttingen*, 2, 96-100.

SCHINDLER P.W. (1981) - Surface complexes at oxide-water interfaces In "Adsorption of inorganics at the solid-liquid interface", *M. Anderson - A. Rubin Editors, Ann. Arbor Science Publishers*, 001-49.

SCHINDLER P.W. (1984) - Surface complexation : *Metal ions in biological systems, H. Siegel Editors*, **4**, 106-135.

SCHINDLER P.W., FÜRST B., DICK R., WOLF P.U. (1976) - Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+}, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 2, 469-475.

SCHINDLER P.W., GAMSJÄGER H. (1970) - Acid-base reactions of the TiO_2 (Anatase)-water interface and the Point of Zero Charge of TiO_2 suspensions. *Kolloid Z.Z. Polymere*, **250**, 759.

SCHINDLER P.W., KAMBER H.R. (1968) - Die Acidität von Silanolgruppen, *Helv. Chim. Acta*, **51**, 1781.

SCHROTH B.K., SPOSITO G. (1997) - Surface charge properties of kaolinite, *Clays Clay Miner.*, **45**, 1, 85-91.

SCHULTHESS C.P., SPARKS D.L. (1986) - Backtitration technique for proton isotherm modeling of oxide surfaces, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 1406-1411.

SCHWARZ J.A., CONTESCU C., POPA V.T., CONTESCU A., LIN Y. (1996) - Determination of dissolution donstants of weak acids by deconvolution of proton binding isotherms derived from potentiometric data, *J. Solution Chem.*, **25**, 9, 877-894.

SECOR R.B., RADKE C.J. (1985) - Spillover of the diffuse double layer on montmorillonite particles, *J. Colloid Interface Sci.*, **103**, 1, 237-244.

SHEN J., EBNER A.D., RITTER J.A. (1999) - Points of Zero Charge and intrinsic equilibrium constants of silica-magnetite composite oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, **214**, 2, 333-343.

SIGG L., STUMM W. (1981) -The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α-FeOOH) surface, *Colloids Surf.*, **2**, 2, 101-117.

SISKENS C.A., STEIN H.N., STEVELS J.M. (1975) - Surfaces of silicates in aqueous alkaline solutions I., *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 2, 244-250.

SISKENS C.A., STEIN H.N., STEVELS J.M. (1975) - Surfaces of silicates in alkaline aqueous solutions II., *J. Colloid Interface Sci.*, **52**, 2, 251-259.

SLYLLBERG U., BORGGAARD O.K. (1998) - Proton surface charge determination in Spodosol horizons with organically bound aluminium, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **62**, 10, 1677-1689.

SMIT W. et HOLTEN C.L.M. (1980) - Zeta potential and radiotracer adsorption measurements on EFG α-Al_2O_3 single crystals in NaBr solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, **78**, 1, 1-14.

SMIT W., HOLTEN C.L.M., STEIN H.N., DE GOEIJ J.J.M., THEELEN H.M.J. (1978) - A radiotracer determination of adsorption of sodium ion in the compact part of the double layer of vitreous silica, *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 1, 120-128.

SONNEFELD J. (1993) - An analytic expression for the particle size dependence of the surface acidity of colloidal silica, *J. Colloid Interface Sci.*, **155**, 1, 191-199.

SONNEFELD J. (1996) - The influence of an acid treatment on the surface charge density of silica gel, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 1137-1144.

SONNEFELD J., GÖBEL A., VOGELSBERGER W. (1995) - Surface charge density on spherical silica particles in aqueous alkali chloride solutions. Part I. Experimentals results, *Colloid Polym. Sci.*, **273**, 926-931.

SPADINI L., MANCEAU A., SCHINDLER P.W., CHARLET L. (1994) - Structure and stability of Cd^{++} surface complexes on ferric oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, **168**, 73-86.

SPANOS N., GEORGIADOU I., LYCOURGHIOTIS A. (1995) - Investigation of rutile, anatase, and industrial titania/water solution interfaces using potentiometric titration and microelectrophoresis, *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 2, 374-382.

SPOSITO G. (1981) - The operational definition of the Zero Point of Charge in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 292-297.

SPOSITO G. (1998) - On Points of Zero charge, *Environ. Sci. & Technol.*, **32**, 19, 2815-2819.

SPRYCHA R. (1982) - Determination of electrical charge at Zn_2SiO_4/solution interface, *Colloids Surf.*, **5**, 147-157.

SPRYCHA R. (1984) - Surface charge and adsorption of background electrolyte ions at anatase/electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 1, 173-185.

SPRYCHA R. (1986) - Zeta potential and surface charge components at anatase/electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **110**, 1, 278-281.

SPRYCHA R. (1989) - Electrical double layer at alumina/electrolyte interface. I. Surface charge and zeta potential, *J. Colloid Interface Sci.*, **127**, 1, 1-11.

SPRYCHA R., SZCZYPA J. (1984) - Estimation of surface ionization Constants from Electrokinetic Data, *J. Colloid Interface Sci.*, **102**, 1, 288-291.

STERN O. (1924) - Zur Theorie des elektrolytischen Doppelschicht, *Z. Elektrochemie*, **30**, 508-516.

STUMM W., HUANG C.P., JENKINS S.R. (1970) - Specific chemical interactions affecting the stability of dispersed systems, *Croat. Chem. Acta*, **53**, 291.

STUMM W., MORGAN J.J. (1981) - Aquatic chemistry. An introduction emphazing chemical equilibria in natural waters, *A Wiley Interscience Publication.* 780 p.

STUMM W., SIGG L., SULZBERGER B. (1992) - Chemistry of the solid-water interface: processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems, *Wiley, New York*, 428 p.

STUDEBAKER M.L. (1963) - *Proc. 5th Conf. Carbon, Pergamon Press, NewYork*, **2**, 189.

SVERJENSKY D.A. (1994) - Zero-Point-of-Charge prediction from crystal chemistry and solvatation theory, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **58**, 14, 3123-3129.

SVERJENSKY D.A., SAHAI N. (1996) - Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **60**, 20, 3773-3797.

SVERJENSKY D.A., SAHAI N. (1998) - Theoretical prediction of single-site enthalpies of surface protonation for oxides and silicates in water, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **62**, 23/24, 3703-3716.

TEWARI P.H., CAMPBELL A.B. (1976) - Temperature dependence of Point of Zero Charge of cobalt and nickel oxides and hydroxydes, *J. Colloid Interface Sci.*, **55**, 3, 531-539.

TEWARI P.H., MCLEAN A.W. (1972) - Temperature dependence of Point of Zero Charge of alumina and magnetite, *J. Colloid Interface Sci.*, **40**, 2, 267-272.

TONEY M.F., HOWARD J.N., RICHER J., BORGES G.L., GORDON J.G., MELROY O.R., WIESLER D.G., YEE D., SORENSEN L.B. (1995) - Distribution of water molecule at Ag(111)/electrolyte interface as studied with surface X-ray scattering, *Surface Sci.*, **335**, 326-332.

TURNER G.D., ZACHARA J.M., MC KINLEY J.P., SMITH S.C. (1996) - Surface charge properties and $U(O2)^{2+}$ adsorption of a subsurface smectite, *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **60**, 18, 3399-3414.

VAN DER MAREL H.W. et BEUTELSPACHER H. (1976) - Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, *Elsevier Scientific Publishing Company*, 396 pages.

VAN DER VLEKKERT H., BOUSSE L., DE ROOIJ N. (1988) - The temperature dependence of the surface potential at the Al_2O_3/electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, **122**, 2, 336-345.

VAN GEEN A., ROBERTSON A.P., LECKIE J.O. (1994) - Complexation of carbonate species at the goethite surface: Implications for adsorption of metal ions in natural ions in natural waters, *Geochim. et Cosmochim. Acta,* **58**, 9, 2073-2086.

VAN RIEMSDIJK W.H., BOLT G.H., KOOPAL L.K., BLAAKMER J. (1986) - Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces : Adsorption models, *J. Colloid Interface Sci.*, **109**, 1, 219-228.

VAN RIEMSDIJK W.H., DE WIT J.C.M., KOOPAL L.K., BOLT G.H. (1987) - Metal ion adsorption on heterogeneous surfaces: Adsorption models, *J. Colloid Interface Sci.*, **116**, 2, 511-522.

VENEMA P., HIEMSTRA T., VAN RIEMSDIJK W.H. (1997) - Interaction of cadmium with phosphate on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, **192**, 94-103.

VERWEY F.J.W., OVERBEEK J.TG. (1948) - Theory of the stability of lyophobic colloids, *Elsevier, Amsterdam.*

VILLIÉRAS F. (1993) - Etude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique, *Thèse Doct. INPL, Nancy*, 568 pages.

VILLIÉRAS F., CASES J.M., FRANÇOIS M., MICHOT L., THOMAS F. (1992) - Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms, *Langmuir*, **8**, 1789-1795.

VILLIÉRAS F., MICHOT L., BARDOT F., CASES J.M., FRANÇOIS M., RUDZINSKI W. (1997 a) - An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals, *Langmuir*, **13**, 1104-1117.

VILLIÉRAS F., MICHOT L., CASES J.M., BÉREND I., BARDOT F., FRANÇOIS M., GÉRARD G., YVON J. (1997 b) - Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals - in : *Equilibria and Dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*, Eds Rudzinski W., Steel W.A. and Zgrablich C., Elsevier amsterdam, 573-623.

VON SMOLUCHOWSKI M. (1918) - *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129.

WEIDLER P.G., HUG S.J., WETCHE T.P., HIEMSTRA T. (1998) - Determination of growth rates of (100) and (110) faces of synthetic goethite by scanning force microscopy, *Geochim. et Cosmochim. Acta* **62**, 3407-3412.

WEISSENBORN P.K., DUNN J.G, WARREN L.J. (1994) - Quantitative thermogravimetric analysis of heamatite, goethite and kaolinite in Western Australia iron ores, *Thermochimica Acta*, **239**, 147-156.

WESTALL J., HOHL H. (1980) - A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface, *Adv. in Coll. & Interf. Sci*, **12**, 265-294.

WESTALL J.C. (1982a) – FITEQL. A computer program for determination of equilibrium constants from experimental date. Version 1.2. Report 82-01. *Department of Chemistry, Oregon State Univ.*

WESTALL J.C. (1982b) – FITEQL. A computer program for determination of equilibrium constants from experimental date. Version 2.0. Report 82-02. *Department of Chemistry, Oregon State Univ.*

YAMANAKA J., HAYASHI Y., ISE N., YAMAGUCHI T. (1997) - Control of the surface charge density of colloidal silica by sodium hydroxide in salt-free and low-salt dispersions, *Physical Review E*, **55**, 3, 3028-3336.

YATES D.E., JAMES R.O., HEALY T.W. (1980) - Titanium dioxyde-electrolyte interface. Part 1. Gas adsorption and tritium exchange studies, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **76**, 1-8.

YATES D.E., LEVINE S., HEALY T.W. (1974) - Site binding model of the electrical model at the oxide/water interface, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* I., **70**, 1807-1818.

YOON R.H., SALMAN T., DONNAY G. (1979) - Predicting Points of Zero Charge of oxides and hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.*, **70**, 3, 483-493.

ZALAC S., KALLAY N. (1992) - Application of mass titration to the Point of Zero Charge determination, *J. Colloid Interface Sci.*, **149**, 1, 233-240.

ZELTNER W.A., ANDERSON M.A. (1988) - Surface charge development at the goethite/aqueous solution interface: Effects of CO_2 adsorption, *Langmuir*, **4**, 469-474.

ZHURAVLEV L.T. (2000) - The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids Surf. A*, **173**, 1-38.

ZUKOVSKI C.F., SAVILLE D.A. (1986) - The interpretation of electrokinetic measurements using a dynamic model of the Stern layer. I. The Dynamic model, *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 1, 32-44.

ZUKOVSKI C.F., SAVILLE D.A. (1986) - The interpretation of electrokinetic measurements using a dynamic model of the Stern layer. II. Comparisons between theory and experiment, *J. Colloid Interface Sci.*, **114**, 1, 45-53.

Listes des Figures, Photographies et Tableaux

LISTE DES FIGURES

Chapitre I.

Figure I.1 : Schéma de principe de la comparaison d'isothermes. Détermination des surfaces externes et volumes poreux à l'aide de la méthode t-plot. St = Surface totale, St' = Surface hors micropores, Sw = Surface hors mésopores. 13

Figure I.2 : Adsorption d'argon à 77K, exemple de la goethite BASF, a) Isotherme en fonction de la pression relative ; b) isotherme en fonction du logarithme de la pression relative ; c) Isotherme dérivée par rapport au logarithme de la pression relative et fonction de condensation. 16

Figure I.3 : Diffractogramme X de la silice AE380 (raie Kα du cuivre). 19

Figure I.4 : Disposition schématique des tétraèdres SiO_4 dans les silices Aérosil (d'après une maquette de Evans et King 1966). 20

Figure I.5 : Spectre IR en réflexion diffuse de la silice AE380. 21

Figure I.6 : Types d'hydroxyles des silices (d'après Zhuravlev 2000). 22

Figure I.7 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur la silice AE380 à 77K (a) et sa transformée BET (b). 23

Figure I.8 : t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K sur la silice AE380. 23

Figure I.9 : Distribution en taille de mésopores sur la silice AE380 (méthode BJH appliquée aux branches d'adsorption et désorption d'azote). 23

Figure I.10 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la silice AE380. 24

Figure I.11 : Transformée BET(a) et t-plot (b) relatif à l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur la silice AE380. 25

Figure I.12 : Dérivées des isothermes d'adsorption d'argon (a) et d'azote (b) sur la silice AE380 et leur décomposition en dérivées d'isothermes locales. 26

Figure I.13 : Diffractogramme X de l'Anatase PICA (raie Kα du cuivre). 28

Figure I.14 : Représentation de l'arrangement (système quadratique) des atomes pour l'anatase (d'après Foissy 1985 et Jolivet 1994). 29

Figure I.15 : Schéma des différents types d'OH superficiels de l'anatase (d'après Boehm 1971). 29

Figure I.16 : Spectre IR en réflexion diffuse de l'Anatase PICA. 30

Figure I.17 : Spectre IR en réflexion diffuse de l'Anatase PICA. 31

Figure I.18 : Courbes ATG/DTG (a) et ATD (b) de l'anatase PICA. 32

Figure I.19 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur l'anatase PICA à 77K (a) et sa transformée BET (b). 32

Figure I.20 : t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K sur l'anatase PICA. 33

Figure I.21 : Distribution en taille de mésopores sur l'anatase PICA (méthode BJH appliquée aux branches d'adsorption et désorption d'azote). 33

Figure I.22 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur l'anatase PICA. 34

Figure I.23 : Transformée BET (a) et t-plot (b) relatif à l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur l'anatase PICA. 35

Figure I.24 : Dérivées des isothermes d'adsorption d'argon (a) et d'azote (b) sur l'anatase PICA et leur décomposition en dérivées d'isothermes locales. 36

Figure I.25 : Diffractogramme X de la Goethite BASF (raie Kα du cobalt). 38

Figure I.26 : Représentation de l'arrangement (système orthorhombique) des atomes pour la goethite (d'après Hall et al. 1995 et Jolivet 1994). 39

Figure I.27 : Représentation des coordinences des atomes de surface de la goethite suivant les faces considérées (d'après Barron et Torrent 1996). 39

Figure I.28 : Spectre IR en réflexion diffuse de la goethite BASF. 41

Figure I.29 : Courbes ATG/DTG (a) et ATD (b) de la Goethite BASF. 42

Figure I.30 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote sur la goethite BASF à 77K (a) et sa transformée BET (b). 44

Figure I.31 : t-plot relatif à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77K sur la goethite BASF. 44

Figure I.32 : Distribution en taille de mésopores sur la goethite BASF (méthode BJH, appliquée aux branches d'adsorption et désorption d'azote). 44

Figure I.33 : Isotherme d'adsorption-désorption de vapeur d'eau sur la goethite BASF. 45

Figure I.34 : Transformée BET (a) et t-plot (b) relatif à l'isotherme d'adsorption de vapeur d'eau sur la goethite BASF. 45

Figure I.35 : Dérivées des isothermes d'adsorption d'argon (a) et d'azote (b) sur la goethite BASF et leur décomposition en dérivées d'isothermes locales. 47

Chapitre II.

Figure II.1 : Schéma de la dissociation de l'eau sur une surface d'oxyde (d'après Jolivet 1994). 48

Figure II.2 : Schéma du CCM. Variation du potentiel Ψ en fonction de la distance à la surface. 58

Figure II.3 : Schéma du DLM : Variation du potentiel Ψ en fonction de la distance à la surface. La valeur x_d correspond à la distance minimale d'approche des ions de la couche diffuse. 58

Figure II.4 : Schéma du Modèle de STERN : Variation du potentiel Ψ en fonction de la distance à la surface. 59

Figure II.5 : Schéma du TLM : Variation du potentiel Ψ en fonction de la distance à la surface. La valeur x_d correspond à la distance minimale d'approche des ions de la couche diffuse. 59

Figure II.6 : Méthodes de caractérisation de l'interface solide/électrolyte (cas de complexes de sphère externe). 70

Chapitre III.

Figure III.1 : Principe de la mesure du potentiel au plan de coupure hydrodynamique. 73

Figure III.2 : Illustration du phénomène d'électro-osmose : Profil de vitesse du liquide dans la cellule de mesure. 75

Figure III.3 : Domaines de validité des différentes formules de conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta. 77

Figure III.4 : Photographie du zêtaphorémètre et schéma de la cellule de mesure. 78

Figure III.5 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la silice AE 380 dans $NaClO_4$. 81

Figure III.6 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la silice OX50 dans KCl. 82

Figure III.7 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour l'anatase PICA dans $NaClO_4$. 83

Figure III.8 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour l'anatase PICA dans KCl. 84

Figure III.9 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la goethite BASF dans $NaClO_4$. 85

Figure III.10 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la goethite BASF dans NaCl. 86

Figure III.11 : Évolution de la mobilité électrophorétique en fonction du pH pour la goethite BASF dans KCl. 86

Figure III.12 : Illustration des points de "charge reversal" : Représentation schématique de la mobilité électrophorétique en absence et en présence d'ions hydrolysables d'après James et Healy (1972 b). 88

Figure III.13 : Évolution du pH (a) et variation de la mobilité électrophorétique (b) en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour la silice AE380 dans $NaClO_4$. Méthode du pH libre. 91

Figure III.14 : Évolution du pH (a) et variation de la mobilité électrophorétique (b) en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour l'anatase PICA dans $NaClO_4$. Méthode du pH libre. 91

Figure III.15 : Évolution du pH (a) et variation de la mobilité électrophorétique (b) en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour la goethite BASF dans $NaClO_4$. Méthode du pH libre. 91

Figure III.16 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour la silice AE380 dans $NaClO_4$. Méthode du pH contrôlé. 93

Figure III.17 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour l'anatase PICA dans $NaClO_4$. Méthode du pH contrôlé. 93

Figure III.18 : Variation de la mobilité électrophorétique en fonction de [Cd], [Cu] et [Pb] pour la goethite BASF dans $NaClO_4$. Méthode du pH contrôlé. 94

Chapitre IV.

Figure IV.1 : Seuils d'adsorption de Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+} avec $[Me^{2+}] = 10^{-3}M$, dans $NaNO_3$ $10^{-2}M$ pour la silice AE380, l'anatase PICA et la goethite BASF. Les flèches indiquent le pH d'hydrolyse. 99

Figure IV.2 : Seuil d'adsorption sur la silice AE380, l'anatase PICA et la goethite BASF avec $[Me^{2+}] = 10^{-3}M$, dans $NaNO_3$ $10^{-2}M$ pour Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+}. Les flèches indiquent le pH d'hydrolyse. 100

Figure IV.3 : Seuil d'adsorption du Cadmium sur la silice AE380. Influence de la force ionique pour une concentration initiale en cadmium de $10^{-6}M$. 104

Figure IV.4 : Seuil d'adsorption du Cadmium sur la silice AE380. Influence de la force ionique pour une concentration initiale en cadmium de $10^{-7}M$. 104

Figure IV.5 : Influence de la force ionique sur les valeurs de pH50 et ΔpH. 105

Figure IV.6 : Influence de la concentration initiale en cadmium sur les valeurs de pH50 et ΔpH. 105

Figure IV.7 : Seuil d'adsorption du Cadmium sur la silice AE380. Influence de la concentration initiale pour une force ionique $NaClO_4$ de $10^{-1}M$ (a), de $10^{-2}M$ (b) et de $10^{-3}M$ (c). 106

Figure IV.8 : Isothermes d'adsorption du cadmium sur la silice AE380 : Influence du pH et de la force ionique. 107

Chapitre V.

Figure V.1 : Exemple d'évolution du pH en fonction du volume de titrant ajouté, avec ou sans solide (Anatase PICA). 114

Figure V.2 : Représentation schématique du montage du titrateur. 118

Figure V.3 : Photographies du montage du titrateur. 118

Figure V.4 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans $NaClO_4$. 125

Figure V.5 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans KNO_3. 126

Figure V.6 : Densité de charge de surface de la silice OX50 dans KNO_3. 127

Figure V.7 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$. 128

Figure V.8 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans KNO_3. 129

Figure V.9 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans $NaClO_4$. 130

Figure V.10 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans KNO_3. 130

Figure V.11: Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ à 10 °C. 134

Figure V.12 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ à 40 °C. 134

Figure V.13 : Influence de la température sur le PCN de l'anatase PICA. 135

Figure V.14 : Courbe de titrage de solutions de $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Cadmium : mise en évidence de l'hydrolyse. 137

Figure V.15 : Courbe de titrage de solutions de $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Cuivre : mise en évidence de l'hydrolyse. 137

Figure V.16 : Courbe de titrage de solutions de $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Plomb : mise en évidence de l'hydrolyse. 137

Figure V.17 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Cadmium. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cadmium. 140

Figure V.18 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Cuivre. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cuivre. 140

Figure V.19 : Densité de charge de surface de la silice AE380 dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Plomb. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Plomb. 140

Figure V.20 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Cadmium. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cadmium. 141

Figure V.21 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Cuivre. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cuivre. 141

Figure V.22 : Densité de charge de surface de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Plomb. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Plomb. 141

Figure V.23 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Cadmium. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cadmium. 142

Figure V.24 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Cuivre. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Cuivre. 142

Figure V.25 : Densité de charge de surface de la goethite BASF dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ en présence de Plomb. Courbe de référence : a : électrolyte seul, b : électrolyte + Plomb. 142

Chapitre VI.

Figure VI.1 : Représentation schématique des distributions de sites d'adsorption d'une surface hétérogène. a. Modèle de domaines homogènes. b. Modèle de distribution aléatoire. 148

Figure VI.2 : Isothermes dérivées calculées pour une distribution gaussienne en domaines homogènes ou une distribution aléatoire des énergies d'adsorption. a. adsorption limitée à une couche. b. adsorption multicouche. 154

Figure VI.3 : Relation entre la variance de la distribution gaussienne et le paramètre d'interaction latérale déterminé à l'aide de la méthode DIS. 155

Figure VI.4 : Principe de traitement des données de titrage potentiométrique. 158

Figure VI.5 : Distribution d'affinité de protons sur la silice AE380 dans $NaClO_4$ $10^{-1}M$. 160

Figure VI.6 : Distribution d'affinité de protons sur l'anatase PICA dans $NaClO_4$ $10^{-1}M$. 161

Figure VI.7 : Distribution d'affinité de protons sur la goethite BASF dans $NaClO_4$ $10^{-1}M$. 162

Figure VI.8 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés $pK_{a1}^{int} = 3.5$ et $p^*K_C^{int} = 7.7$ puis les paramètres calculés $pK_{a2}^{int} = 6.96$ et $p^*K_A^{int} = 2.76$. 171

Figure VI.9 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés $pK_{a1}^{int} = 3.8$ et $p^*K_C^{int} = 7.7$ puis les paramètres calculés $pK_{a2}^{int} = 6.66$ et $p^*K_A^{int} = 2.76$. 171

Figure VI.10 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés $pK_{a1}^{int} = 3.2$ et $p^*K_C^{int} = 7.7$ puis les paramètres calculés $pK_{a2}^{int} = 7.26$ et $p^*K_A^{int} = 2.76$. 171

Figure VI.11 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés $pK_{a1}^{int} = 3.5$ et $p^*K_C^{int} = 8.7$ puis les paramètres calculés $pK_{a2}^{int} = 6.96$ et $p^*K_A^{int} = 1.76$ 172

Figure VI.12 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés $pK_{a1}^{int} = 3.5$ et $p^*K_C^{int} = 6.7$ puis les paramètres calculés $pK_{a2}^{int} = 6.96$ et $p^*K_A^{int} = 3.76$. 172

Figure VI.13 : Résultats de la modélisation pour les paramètres présumés $pK_{a1}^{int} = 3.0$ et $p^*K_C^{int} = 5.7$ puis les paramètres calculés $pK_{a2}^{int} = 7.46$ et $p^*K_A^{int} = 4.76$. 172

Figure VI.14 : Distribution d'affinité de protons pour les solutions de $Cd(ClO_4)_2$, $Cu(ClO_4)_2$ et $Pb(ClO_4)_2$ de concentration $10^{-3}M$ dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$ 174

Figure VI.15 : Distribution d'affinité de protons de la silice AE380 dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$, en présence de $Cd(ClO_4)_2$ (a), $Cu(ClO_4)_2$ (b) et $Pb(ClO_4)_2$ (c) de concentration $10^{-3}M$. 178

Figure VI.16 : Distribution d'affinité de protons de l'anatase PICA dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$, en présence de $Cd(ClO_4)_2$ (a), $Cu(ClO_4)_2$ (b) et $Pb(ClO_4)_2$ (c) de concentration $10^{-3}M$. 179

Figure VI.17 : Distribution d'affinité de protons sur la goethite BASF dans $NaClO_4$ $10^{-2}M$, en présence de $Cd(ClO_4)_2$ (a), $Cu(ClO_4)_2$ (b) et $Pb(ClO_4)_2$ (c) de concentration $10^{-3}M$. 180

LISTE DES PHOTOGRAPHIES

Chapitre I.

Photo I.1 : Photographie MEB (électrons secondaires) des agrégats de silice AE380. 19

Photo I.2 : Micrographie MET des particules de silice AE380. 19

Photo I.3 : Photographie MEB (électrons secondaires) des agrégats d'anatase PICA. 29

Photo I.4 : Micrographie MET des amas de particules d'anatase PICA. 29

Photo I.5 : Photographie MEB (électrons secondaires) de la goethite BASF. 39

Photo I.6 : Micrographie MET des aiguilles de la goethite BASF. 39

Photo I.7 : Micrographie MET d'une aiguille de goethite BASF, réalisé perpendiculairement à la face (001). 39

Photo I.8 : Cliché de diffraction de la goethite BASF et indexation dans le cas d'un axe de zone [110]. 40

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I.

Tableau I.1 : Analyse chimique élémentaire de la silice AE380. 18

Tableau I.2 : Paramètres de la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon et d'azote en dérivées d'isothermes locales sur la silice AE380. 26

Tableau I.3 : Analyse chimique élémentaire de l'anatase PICA. 27

Tableau I.4 : Domaine de cohérence de l'anatase PICA. 28

Tableau I.5: Paramètres de la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon et d'azote en dérivées d'isothermes locales sur l'anatase PICA. 36

Tableau I.6 : Analyse chimique élémentaire de goethite BASF. 37

Tableau I.7 : Domaine de cohérence de la Goethite BASF. 38

Tableau I.8: Paramètres de la décomposition des isothermes d'adsorption d'argon et d'azote en dérivées d'isothermes locales sur la goethite BASF. 46

Chapitre III.

Tableau III.1 : Méthodes de mesure des phénomènes électrocinétiques. 74

Tableau III.2 : Formules de conversion de la mobilité électrophorétique en potentiel zêta. 76

Tableau III.3 : Limites des intervalles de pH pour lesquels la force ionique reste quasi-constante. 79

Tableau III.4 : Valeurs de PIE pour SiO2. Données de la littérature. 81

Tableau III.5 : Valeurs de PIE pour TiO2. Données de la littérature. 85

Tableau III.6 : Valeurs de PIE pour α-FeOOH. Données de la littérature. 87

Tableau III.7 : Analyse de l'évolution du pH lors du mélange de la solution de Me(ClO4)2 et de la suspension de silice, d'anatase ou de goethite à pH initial = 5 (méthode du pH libre). 90

Tableau III.8 : Analyse de l'évolution de la mobilité électrophorétique avec des quantités croissantes de Me2+ dans système, pour la silice, l'anatase ou la goethite (méthode du pH contrôlé). 93

Tableau III.9 : Récapitulatif des évolutions du pH et de la mobilité électrophorétique des quantités croissantes de Me2+ dans système, pour la silice AE380, l'anatase PICA ou la goethite BASF. Colonne "pH" = méthode pH libre, colonne "Mobilité" = méthode pH contrôlé. 95

Chapitre IV.

Tableau IV.1 : Valeurs de pH10, pH50, pH90 et ΔpH sur les seuils d'adsorption de Cd^{2+}, Cu^{2+} et Pb^{2+} (ND : Non déterminé). 98

Tableau IV.2 : Récapitulatif des expériences de seuils d'adsorption pour le couple silice AE380/cadmium. 103

Chapitre V.

Tableau V.1 : Définitions des points de charge nulle. Correspondance des termes français et anglais. 111

Tableau V.2 : Valeurs des quantités d'acide ajouté (exemple du réacteur de 50 ml). 123

Tableau V.3 : Valeurs de PCN pour TiO_2. Données de la littérature. 128

Tableau V.4 : Valeurs de PCN pour α-FeOOH. Données de la littérature. 131

Tableau V.5 : Influence du cation métallique (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}) sur les valeurs de PCN apparent de la silice AE380, l'anatase PICA, et la goethite BASF. ND = Non Déterminé. 144

Chapitre VI.

Tableau VI.1 : Équations des isothermes théoriques locales. Voir le texte pour les significations des symboles. 151

Tableau VI.2 : Paramètres de la décomposition en isothermes dérivées locales sur la silice AE380 dans $NaClO_4$ 10^{-1}M. 160

Tableau VI.3 : Paramètres de la décomposition en isothermes dérivées locales sur l'anatase PICA dans $NaClO_4$ 10^{-1}M. 161

Tableau VI.4 : Paramètres de la décomposition en isothermes dérivées locales sur la goethite BASF dans $NaClO_4$ 10^{-1}M. 161

Annexes

ANNEXE A

Tableau A.1 : Adsorption d'azote : Valeurs de t utilisées pour la méthode dite du t-plot.

P/Po	t(Å)	P/Po	t(Å)
0,01	2,944	0,52	6,66
0,02	3,033	0,54	6,8
0,03	3,119	0,56	6,99
0,04	3,204	0,58	7,17
0,05	3,287	0,6	7,36
0,06	3,367	0,62	7,56
0,07	3,447	0,64	7,77
0,08	3,524	0,66	8,02
0,1	3,674	0,68	8,26
0,12	3,819	0,7	8,57
0,14	3,94	0,72	8,91
0,16	4,1	0,74	9,27
0,18	4,23	0,76	9,65
0,2	4,36	0,78	10,07
0,22	4,49	0,8	10,57
0,24	4,62	0,82	11,17
0,26	4,75	0,84	11,89
0,28	4,88	0,86	12,75
0,3	5,01	0,88	13,82
0,32	5,14	0,9	14,94
0,34	5,27	0,91	15,55
0,36	5,41	0,92	16,2
0,38	5,56	0,93	16,87
0,4	5,71	0,94	17,58
0,42	5,86	0,95	18,32
0,44	6,02	0,96	19,09
0,46	6,18	0,97	19,91
0,48	6,34	0,98	20,78
0,5	6,5	0,99	21,75

D'après DE BOER (1966).

Tableau A.2 : Adsorption de vapeur d'eau : Valeurs de t utilisées pour la méthode dite du t-plot.

P/P0	C = 50-200	C = 23	C = 10-14,5	C=5,2	C = 10-200
0.01	1,62	1,35	0,9	0,6	
0.025	1,89	1,62	1,2	0,9	
0.05	2,61	1,89	1,47	1,23	
0.1	3,09	2,37	1,92	1,68	
0.15	3,39	2,82	2,34	2,04	
0.20	3,66	3,24	2,76	2,37	
0.25	3,93	3,63	3,12	2,67	
0.30	4,17	3,99	3,51	2,97	
0.35	4,41	4,38	3,87	3,3	
0.40	4,68	4,68	4,23	3,63	
0.45	4,92	4,92	4,71	3,93	
0.50	5,25	5,25	5,16	4,29	5,25
0.55				4,62	5,64
0.60				5,01	6
0.65				5,46	6,48
0.70				5,88	6,99
0.75				6,33	7,59
0.80				6,9	8,34
0.85				7,65	9,33
0.90				9,09	10,62
0.925				10,35	11,4
0.95				12	12,45
0.975				14,04	14,04
0.99				17,16	17,16
1.00				18,18	18,18

D'après HAGYMASSY (1969).

ANNEXE B

Les tableaux 1, 2 et 3 présentent les résultats complets des analyses chimiques réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy sur les 3 échantillons de cette étude, silice AE380, anatase PICA et goethite BASF. Les résultats des analyses par ICP-AES et par ICP-MS sont exprimés respectivement en % d'oxydes et en ppm.

Tableau B.1 : Analyses chimiques de la silice AE380.

Analyses par ICP-AES

SiO_2	92.5
Al_2O_3	0.02
Fe_2O_3	0.09
MnO	traces
MgO	traces
CaO	traces
Na_2O	0.01
K_2O	0.01
TiO_2	traces
P_2O_5	traces
Perte au Feu	6.60
Total	99.23

Analyses par ICP-MS

As	0.17
Ba	1.9
Be	0.51
Bi	0.08
Cd	0.09
Ce	0.122
Co	0.01
Cr	0.5
Cs	traces
Cu	4.2
Dy	traces
Er	0.008
Eu	traces
Ga	0.52
Gd	0.009

Ge	0.19
Hf	0.03
Ho	traces
In	0.01
La	traces
Lu	traces
Mo	0.17
Nb	traces
Nd	traces
Ni	0.4
Pb	2.08
Pr	traces
Rb	0.18
Sb	0.03
Sm	0.021

Sn	0.16
Sr	0.5
Ta	traces
Tb	traces
Th	traces
Tm	0.001
U	traces
V	0.9
W	0.03
Y	traces
Yb	traces
Zn	2.4
Zr	1.52

Tableau B.2 : Analyses chimiques de l'anatase PICA.

Oxyde	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
%	0.09	0.01	0.011	0.001	0.002	0.015	0.015	0.004

Traces	Cu	Cd	Pb	Cl	S tot
ppm	<5	<5	79	34	0.34%

Tableau B.3 : Analyses chimiques de la goethite BASF.

Analyses par ICP-AES

SiO_2	<l.d.
Al_2O_3	<l.d.
Fe_2O_3	86.82
MnO	<l.d.
MgO	0.18
CaO	0.12
Na_2O	0.09
K_2O	<l.d.
TiO_2	<l.d.
P_2O_5	<l.d.
Perte au Feu	12.96
Total	100.17

Analyses par ICP-MS

As	0.67
Ba	<l.d.
Be	<l.d.
Bi	<l.d.
Cd	<l.d.
Ce	<l.d.
Co	38.1
Cr	5.6
Cs	0.43
Cu	<l.d.
Dy	<l.d.
Er	<l.d.
Eu	<l.d.
Ga	<l.d.
Gd	<l.d.

Ge	0.16
Hf	0.05
Ho	<l.d.
In	<l.d.
La	<l.d.
Lu	<l.d.
Mo	0.35
Nb	<l.d.
Nd	<l.d.
Ni	51.9
Pb	0.77
Pr	<l.d.
Rb	<l.d.
Sb	0.11
Sm	<l.d.

Sn	<l.d.
Sr	<l.d.
Ta	<l.d.
Tb	<l.d.
Th	<l.d.
Tm	<l.d.
U	<l.d.
V	<l.d.
W	<l.d.
Y	0.06
Yb	<l.d.
Zn	41.3
Zr	1.19

ANNEXE C

Cette annexe donne les différentes étapes des calculs dits de Helmholtz et de Gouy-Chapman. Elle a été établie à l'aide des ouvrages suivants : ADAMSON (1976, 1990), CLARK (1993), HIEMENZ (1997), HUNTER (1986), JOLIVET (1994), STUMM et MORGAN (1981), JAMES et PARKS (1982).

THÉORIE D'HELMHOLTZ OU THÉORIE DES CONDENSATEURS MOLÉCULAIRES

Expression du champ $\vec{E}$ régnant au voisinage immédiat d'un conducteur chargé

On se place au voisinage d'un conducteur chargé, sur lequel les charges sont localisées à la surface extérieure. Le théorème de Gauss appliqué au voisinage de ce conducteur permet d'écrire :

$$\phi_{(\Sigma)} = \iint_{(\Sigma)} d\phi = \iint_{(\Sigma)} \vec{E}.\vec{dS} = \frac{Q_{\text{int}(\Sigma)}}{\varepsilon} \qquad (1)$$

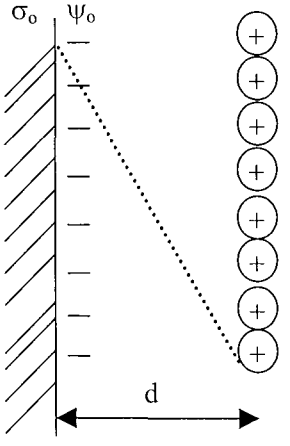
Compte tenu des expressions du flux et de la charge intérieure d'une part :

$$d\phi = \vec{E}.\vec{dS} = \frac{dq_{\text{int}}}{\varepsilon} \qquad (2) \qquad \text{et} \qquad dq_{\text{int}} = \sigma.dS \quad (3)$$

et des différentes composantes du flux d'autre part, $d\phi = d\phi_{surf\,\text{int}} + d\phi_{lat} + d\phi_{(S_1)}$ (4)
il vient alors l'expression du champ électrostatique :

$$E(P) = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{ou} \quad \vec{E}(P) = \frac{\sigma}{\varepsilon} \times \vec{n} \qquad (5)$$

Relation de Helmholtz (condensateurs moléculaires)



La surface de la particule porte une charge nette σ_0. On considère que les contre ions de la solution sont situés dans un plan à une distance d de la surface. Une telle disposition rappelle la configuration d'un condensateur : on parle alors de condensateurs moléculaires.

Compte tenu de la relation $E(P) = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ (5)

Or, le champ E s'exprime comme le quotient de la tension U et de la distance d qui sépare les deux plaques du condensateur (c'est à dire la surface chargée et le plan décrit par les molécules) :

$$E = \frac{U}{d} \qquad (6)$$

Compte tenu des conditions aux limites ($\psi_\infty = 0$), on a $U = V - V_\infty = \psi - \psi_\infty$

l'expression $\sigma = \frac{\varepsilon \times U}{d}$ (7) donne alors $\boxed{\sigma = \frac{\varepsilon_0 \times \varepsilon_r \times \psi}{d}}$ (8) appelée la relation d'Helmholtz.

avec ε_0 : permittivité du vide ($10^{-9}/36\pi$ F.m^{-1}) ψ : potentiel
ε_r : permittivité du milieu (adimensionnel) d : distance.

THÉORIE DE LA COUCHE DIFFUSE OU THÉORIE DE GOUY CHAPMANN

Détermination de la loi de Poisson-Boltzmann

La charge globale de la couche diffuse est donnée par $\sigma_d = \int_d^\infty \rho_r d^3 r$ (9)

où d est l'épaisseur de la couche de Stern, ρ_r est la densité de charge nette en un point r de la solution. Elle est reliée au potentiel électrique an même point ψ_r, par l'équation de Poisson :

$$\boxed{\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\varepsilon}} \quad (10) \qquad \text{avec} \nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \qquad \text{et} \qquad \varepsilon = \varepsilon_O . \varepsilon_r \qquad (11)$$

Équation générale

On se place très proche de la particule. L'épaisseur de la "couche" des contre ions est considérée comme très faible par rapport au diamètre de la particule. La surface de la particule peut alors être considérée comme un plan infini, et on peut ramener l'équation de Poisson à une seule dimension, soit:

$$\nabla^2 \psi = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{d^2 \psi}{dx^2} \qquad (12)$$

Or, on sait que $\rho = \sum_i z_i e n_i$ (13) avec z_i valence des ions et n_i le nombre d'ions par m^3

n_i est donné par la relation de la distribution de Boltzmann :

$$n_i = n_{io} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right) \quad (14)$$

D'où la relation générale :

$$\boxed{\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \times \sum_i z_i e n_{io} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right)} \qquad (15)$$

Cas de l'approximation des faibles potentiels : Approximation de Debye Hückel

La fonction exponentielle peut être écrite comme la somme infinie d'une série :

$$\exp x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + ... + \frac{x^n}{n!} + ... \quad (16)$$

Si x est suffisamment petit, on ne conserve que les deux premiers termes : $\exp x = 1 + x$

Dans le cas de l'approximation des faibles potentiels, c'est à dire pour

$$\frac{-z_i e \psi}{kT} << 1, \text{ c'est à dire pour } \psi << 25mV, \quad (17)$$

la relation (15) devient : $\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \times \sum_i z_i e n_{io} \left(1 - \frac{z_i e \psi}{kT}\right)$ (18)

Or, si l'on tient compte de l'électroneutralité de la solution ($\sum_i z_i e n_{io} = 0$), on a alors :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{1}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \times \sum_i \frac{z_i^2 e^2 n_{io} \psi}{kT} \quad (19a) \qquad \text{ou} \qquad \frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{e^2 \sum_i \left(z_i^2 n_{io}\right)}{\varepsilon_o \varepsilon_r kT} \times \psi \qquad (19b)$$

On obtient finalement $\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \kappa^2 \times \psi$ avec $\kappa^2 = \frac{e^2 \sum_i \left(z_i^2 n_{io}\right)}{\varepsilon_o \varepsilon_r kT}$ (20)

La solution de cette équation est de la forme :

$$\psi(x) = A\exp(\mathrm{K}x) + B\exp(-\mathrm{K}x)$$

En utilisant les conditions initiales suivantes, $\psi = \psi_O$ pour x = 0, et $d\psi/dt = 0$ pour x->∞, A = 0 et $B = \psi_O$, on arrive finalement à :

$$\boxed{\psi(x) = \psi_o \exp(-\mathrm{K}x)} \quad (21)$$

Le terme κ est l'inverse d'une longueur. C'est la distance pour laquelle le potentiel baisse de 1/e. On l'appelle distance de Debye-Hückel, ou "épaisseur de la double couche".

Dans le cas de cette approximation, on peut calculer la charge σ à la surface du solide, définie par :

$$\sigma = \int_0^\infty \rho.dx \quad (22) \quad \text{et} \quad \rho = -\varepsilon_o\varepsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad \text{d'après (10) et (12)}$$

D'où $\sigma = -\int_0^\infty \varepsilon_o\varepsilon_r \frac{d^2\psi}{dx^2} \mathrm{dx}$ (23) qui donne ensuite $\sigma = -\varepsilon_o\varepsilon_r \left[\frac{d\psi}{dx}\right]_0^\infty$ (24)

Dans la mesure où pour x -> ∞ , $d\psi/dx = 0$, on obtient finalement

$$\sigma = \varepsilon_o\varepsilon_r \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0 \quad (25)$$

Compte tenu des équations (21) et (25), on a alors $\boxed{\sigma_o = -\varepsilon_o\varepsilon_r \mathrm{K}\psi_o}$ et $\boxed{\sigma = -\varepsilon_o\varepsilon_r \mathrm{K}\psi}$ (26)

Cas d'un électrolyte symétrique z-z

Dans le cas où l'électrolyte est symétrique, on peut écrire : $z^+ = z$ et $z^- = -z$

D'autre part, on a $n_+ = n_o \exp\left(\frac{-ze\psi}{kT}\right)$ $n_- = n_o \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)$ (27)

L'équation (13) devient alors $\rho = ze(n_+ - n_-)$ ou bien

$$\rho = zen_o\left[\exp\left(-\frac{ze\psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{ze\psi}{kT}\right)\right] \quad (28) \quad \text{soit} \quad \rho = -2zen_o \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (29)$$

Compte tenu des équations ci-dessus, l'équation de Poisson devient ensuite :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2}{\varepsilon_o\varepsilon_r} \times zen_o \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \quad (30)$$

$$2\frac{d\psi}{dx}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{4zen_o}{\varepsilon_o\varepsilon_r} \times \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) \times \frac{d\psi}{dx}$$

Or $2\frac{d\psi}{dx}\frac{d_2\psi}{dx_2}dx$ est la dérivée par rapport à x de $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2$

D'où

$$\int \frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 dx = \int \frac{4zen_o}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) d\psi \quad (31)$$

Or, à l'infini, $\psi = 0$ et $d\psi/dx = 0$

On arrive alors à

$$\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{4n_okT}{\varepsilon}\left[\cosh\left(\frac{ze\psi}{kT}\right) - 1\right] \quad (32)$$

D'après la formule trigonométrique (a), on obtient :

$$\frac{d\psi}{dx} = -\sqrt{\frac{8n_o kT}{\varepsilon}}\sinh\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right) \qquad \frac{d\psi}{dx} = -\frac{2\mathrm{K}kT}{ze}\sinh\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right) \qquad (33)$$

Le signe négatif provient du fait que dψ/dx est négatif lorsque ψ est positif.

En utilisant le changement de variable $y = \frac{ze}{2kT}\psi$ (34)

l'équation (33) devient :

$$\frac{dy}{dx} = -\mathrm{K}\sinh(y) \quad (35)$$

En utilisant les formules (2) à (4), on arrive à

$$\frac{d\tanh\frac{y}{2}}{\tanh\frac{y}{2}} = -\mathrm{K}dx \quad (36), \text{ soit } \left[\ln\left(\tanh\frac{y}{2}\right)\right]_{\psi_o}^{\psi} = -\mathrm{K}[x]_0^x$$

$$\Rightarrow \left[\ln\left(\tanh\frac{ze\psi}{4kT}\right) - \ln\left(\tanh\frac{ze\psi_o}{4kT}\right)\right] = -\mathrm{K}x \quad (37)$$

On pose alors $\gamma = \tanh\frac{ze\psi}{4kT} = \frac{\exp\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right)+1}$, **et** $\gamma_o = \tanh\frac{ze\psi_o}{4kT} = \frac{\exp\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right)-1}{\exp\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right)+1}$

La solution est finalement : $\gamma(x) = \gamma_o \exp(-\mathrm{K}x)$ (38)

$$\boxed{\psi(x) = \frac{2kT}{ze}\ln\left(\frac{1+\gamma_o\exp(-\mathrm{K}x)}{1-\gamma_o\exp(-\mathrm{K}x)}\right)} \qquad (39)$$

d'où le calcul de la charge :

$$\sigma = \int_0^\infty \rho.dx = \varepsilon_o\varepsilon_r\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0 \quad \text{d'après (22) à (25) soit } \sigma_o = -\varepsilon_o\varepsilon_r \times \frac{2\mathrm{K}kT}{ze}\sinh\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right) \quad (40)$$

ou sous la forme $\boxed{\sigma_o = -\frac{4n_o ze}{\mathrm{K}}\sinh\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right)}$

On obtient finalement la relation générale liant la charge σ d'un plan à son potentiel ψ.

$$\sigma = -\frac{4n_o ze}{\mathrm{K}}\sinh\left(\frac{ze\psi}{2kT}\right) \qquad (41)$$

Calcul de la capacité différentielle :

$$C_i = -\frac{d\sigma_o}{d\psi_o} = \frac{2n_o z^2e^2}{\mathrm{K}kT}\cosh\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right) \qquad (42)$$

Calcul de la capacité intégrale :

$$C_d = -\frac{\sigma_o}{\psi_o} = \frac{4n_o ze}{\mathrm{K}\psi_o}\sinh\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right) \qquad (43)$$

Calcul de l'épaisseur de la double couche :

D'après la formule (25), on a $\sigma = \varepsilon_o\varepsilon_r\left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0$

d'où $dx = \frac{\varepsilon}{\sigma}d\psi$ (44)

$$dx = -\frac{\mathrm{K}\varepsilon}{4n_o ze}\frac{d\psi}{\sin\dfrac{ze\psi}{2kT}} \qquad (45)$$

Résolution de l'équation (45) à partir des équations (b) à (d) :

$$\frac{d\psi}{\sin\dfrac{ze\psi}{2kT}} = d\psi\frac{1}{2\cosh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)\times\sinh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)} \qquad \text{d'après (b)}$$

$$\frac{d\psi}{\sin\dfrac{ze\psi}{2kT}} = \frac{d\psi}{2}\frac{\sec h^2\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)}{\tanh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)} \qquad \text{d'après (c)}$$

$$\frac{d\psi}{\sin\dfrac{ze\psi}{2kT}} = \frac{d\psi}{2}\times\frac{1}{\tanh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)}\times\frac{d\left(\tanh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)\right)}{d\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)} \qquad \text{d'après (d)}$$

$$\frac{d\psi}{\sin\dfrac{ze\psi}{2kT}} = \frac{4kT}{2ze}\times\frac{d\left(\tanh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)\right)}{\tanh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)} \qquad \text{et} \qquad dx = \frac{\mathrm{K}\varepsilon}{4n_o ze}\frac{2kT}{ze}\times\frac{d\left(\tanh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)\right)}{\tanh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)}$$

$$dx = \frac{1}{\mathrm{K}}\times\frac{d\left(\tanh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)\right)}{\tanh\left(\dfrac{ze\psi}{4kT}\right)} \qquad (46)$$

$$d = x - x_\infty = \frac{1}{\mathrm{K}}\left[\ln\left(\tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right)\right)\right]_{x_\infty}^{x} = \frac{1}{\mathrm{K}}\ln\left(\tanh\left(\frac{ze\psi}{4kT}\right)\right) \qquad (47)$$

Aux basses valeurs de potentiels, on devrait retrouver :

$$d = \frac{1}{\mathrm{K}} \qquad (48)$$

N.B. : Formules trigonométriques

(a) $\cosh p = 2\sinh^2\left(\dfrac{p}{2}\right)+1$

(b) $\sinh p = 2\sinh\left(\dfrac{p}{2}\right)\cosh\left(\dfrac{p}{2}\right)$

(c) $\dfrac{1}{\cosh p} = \sec hp$

(d) $\sec h^2 p = \dfrac{d(\tanh p)}{dp}$

Cas général

Dans l'hypothèse où l'électrolyte n'est pas symétrique et que les potentiels ne répondent pas aux conditions de Debye-Hückel, les équations prennent la forme général :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_o\varepsilon_r}\times\sum_i z_i e n_{io}\exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right) \qquad (49)$$

$$2\frac{d\psi}{dx}\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2}{\varepsilon_o\varepsilon_r}\times\sum_i z_i e n_{io}\exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)\times\frac{d\psi}{dx}$$

Or $2\dfrac{d\psi}{dx}\dfrac{d^2\psi}{dx^2}dx$ est la dérivée par rapport à x de $\left(\dfrac{d\psi}{dx}\right)^2$

D'où

$$\int \frac{d}{dx}\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 dx = -\frac{2}{\varepsilon_o \varepsilon_r} \times \int\left(\sum_i z_i e n_{io} \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)\right) d\psi \qquad (50)$$

Or, à l'infini, c'est à dire dans la solution, $\psi = 0$ et $d\psi/dx = 0$

On arrive à $\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2 = \frac{2}{\varepsilon} \times \sum_i kTn_{io} \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)$

$$\boxed{\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{\frac{2kT}{\varepsilon} \times \sum_i n_{io} \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)}} \qquad (51)$$

On procède ensuite au calcul de la charge.

$$\sigma = \int_0^\infty \rho.dx = \varepsilon_o \varepsilon_r \left(\frac{d\psi}{dx}\right)_0 \qquad \text{d'après (22) à (25)}$$

D'après (44), $\sigma_o = \sqrt{2kT\varepsilon \times \sum_i n_{io}\left[\exp\left(\frac{-z_i e\psi_o}{kT}\right) - 1\right]}$ (52),

il vient d'une manière générale la relation liant la charge σ d'un plan à son potentiel ψ :

$$\boxed{\sigma = \sqrt{2kT\varepsilon \times \sum_i n_{io}\left[\exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right) - 1\right]}} \qquad (53)$$

Synthèse

TABLEAU

HYPOTHÉSE DE CALCUL	EXPRESSION DU POTENTIEL ψ	EXPRESSION DE LA CHARGE σ
Cas général	$\frac{d\psi}{dx} = \sqrt{\frac{2kT}{\varepsilon} \times \sum_i n_{io} \exp\left(\frac{-z_i e\psi}{kT}\right)}$	
Hypothèse des faibles potentiels	$\psi(x) = \psi_o \exp(-\mathrm{K}x)$	$\sigma_o = -\varepsilon_o \varepsilon_r \mathrm{K} \psi_o$
Cas de l'électrolyte symétrique	$\psi(x) = \frac{2kT}{ze} \ln\left(\frac{1+\gamma_o \exp(-\mathrm{K}x)}{1-\gamma_o \exp(-\mathrm{K}x)}\right)$	$\sigma_o = -\varepsilon_o \varepsilon_r \times \frac{4n_o ze}{\mathrm{K}} \sinh\left(\frac{ze\psi_o}{2kT}\right)$

ANNEXE D

LES PHÉNOMÈNES ELECTROCINÉTIQUES (HUNTER 1986)

Électrophorèse

Lorsqu'une phase se compose d'un liquide ou d'un gaz dans lequel une deuxième phase (respectivement solide ou liquide) est mise en suspension, on peut alors induire le déplacement électrophorétique des particules en appliquant un champ électrique à travers le système. La mesure de la vitesse (ou mobilité électrophorétique) des particules sous ce champ électrique donne des informations sur la charge électrique nette résiduelle ou sur le potentiel par rapport à la solution. L'électrophorèse est probablement la technique la plus utilisée pour l'étude des propriétés électrocinétiques des colloïdes. L'une des mises en œuvre de cette méthode, la mesure de la mobilité électrophorétique par micro-électrophorèse, décrite en détail au paragraphe III.A.2, est utilisée dans cette étude.

Électro-osmose

On appelle électro-osmose le phénomène inverse à l'électrophorèse. La phase solide reste stationnaire et le mouvement de la phase liquide est induit par l'application d'un champ électrique. Le solide est sous forme de capillaire ou de bouchon poreux rempli de liquide. Le champ appliqué agit sur les charges dans le liquide (habituellement les ions), et en se déplaçant elles entraînent le liquide. La mesure de la vitesse ou du volume de liquide transporté fournit des informations sur la charge ou le potentiel au plan de coupure c'est à dire le potentiel zêta. L'électro-osmose est couramment utilisée sur des surfaces comme les membranes (MULLET *et al.* 1997), les milieux fibreux (LEE *et al.* 2000) ou les capillaires (ARULANANDAM et LI 2000)

Potentiel d'écoulement

Plutôt que d'imposer un champ électrique au liquide pour le déplacer, il est envisageable d'appliquer un gradient de pression afin de forcer le déplacement du liquide à travers une colonne. Le nuage ionique est transporté par le liquide et cette accumulation des charges crée un champ électrique (courant de convection). Par conduction ionique dans le liquide il se crée en retour un courant électrique opposé à l'écoulement de liquide. Un état d'équilibre est rapidement établi, et la différence de potentiel mesurée à travers le capillaire ou le bouchon est appelé le potentiel d'écoulement. La relation liant la pression appliquée et la différence de potentiel résultante permet de déterminer le potentiel zêta. La technique du potentiel d'écoulement est employée pour l'étude des surfaces de géométries très variées : plaques (SCALES *et al.* 1992), membranes (BOWEN et CAO 1998), bouchon poreux (MINOR *et al* 1998 a et b). La comparaison entre la technique de la micro-électrophorèse et celle du potentiel d'écoulement conduit généralement à de bonnes corrélations (JOHNSON 1999).

Potentiel de Sédimentation

Lorsque des particules colloïdales chargées sédimentent dans un fluide par effet de la gravité ou dans un champ centrifuge, une différence de potentiel est produite. Ce phénomène est appelé potentiel de sédimentation. Puisque chaque particule est habituellement entourée par un nuage ionique de charge opposée à celle de la particule, on pourrait penser que ce mouvement ne provoque pas de différence de potentiel. Cependant, lors du déplacement, le nuage ionique se désolidarise de la particule, et le flux de charges établit à chaque fois une nouvelle atmosphère chargée. Les particules négatives installent un champ négatif dans la direction de leur mouvement, et l'état de quasi-équilibre est engendré par un mouvement de retour (refoulement) des cations.

Acoustophorèse

Le phénomène dit de *l'amplitude électrocinétique sonique* et la technique qui y est associée, l'acoustophorèse, ont été initialement développés par l'équipe de O'BRIEN, HUNTER et ROWLANDS dans les années 90. D'après Debye (1933), une onde sonore peut générer un champ électrique alternatif lorsqu'elle passe à travers un électrolyte ou une suspension colloïdale. Ce phénomène est appelé *potentiel de vibration colloïdale*. L'effet électroacoustique est le phénomène inverse. Lorsqu'un voltage alternatif est appliqué à une suspension colloïdale, les particules bougent alternativement dans un sens puis dans l'autre, à une vitesse qui dépend de leur taille, de leur potentiel zêta, et de la fréquence du champ appliqué. Lors de leur mouvement, les particules génèrent une onde sonore (O'BRIEN *et al.* 1995).

L'analyse de l'amplitude et de l'argument du signal recueilli à différentes fréquences (jusqu'à 10 MHz), appelé aussi spectre de mobilité dynamique, permet simultanément la détermination de la taille et du potentiel zêta. De nombreux développements sont encore en cours, notamment en ce qui concerne des mises en équations des phénomènes pour la prise en compte de la conductivité au sein de la couche de Stern (ROWLANDS et O'BRIEN 1995, RASMUSSON *et al.* 1997), et pour le développement d'équations spécifiques à chaque système (double couche dite fine ou épaisse, diverses géométries de solide) (ENNIS *et al.* 2000 a et b, GIBB et HUNTER 2000). Les applications sont là aussi diverses et multiples et surtout cette technique permet de travailler avec des suspensions pour lesquels les techniques classiques ne conviennent pas : flocs, émulsions, suspensions concentrées jusqu'à 60% en volume (RASMUSSON *et al.* 1997).

ANNEXE E

NOTION DE FORCE IONIQUE

Définition de la force ionique : La force ionique d'une solution ou d'une suspension est donnée par la formule :

$$FI = \frac{1}{2}\sum_i C_i Z_i^2$$

↪ Avec C_i concentration de l'ion considéré, et Z_i sa valence.

Suivant la valence de l'électrolyte, le lien entre force ionique et concentration est le suivant :

- Pour un électrolyte 1:1 de concentration C (Par exemple NaCl, KCl, $NaNO_3$, KNO_3, $NaClO_4$)
  $FI = 1 \times C$
- Pour un électrolyte 1:2 de concentration C (Par exemple $CaCl_2$) $FI = 3 \times C$
- Pour un électrolyte 2:2 de concentration C (Par exemple $CaSO_4$) $FI = 4 \times C$
- Pour un électrolyte 1:3 de concentration C (Par exemple $LaCl_3$) $FI = 6 \times C$
- Pour un électrolyte 3:3 de concentration C (Par exemple $LaPO_4$) $FI = 9 \times C$
- Pour un électrolyte 2:3 de concentration C (Par exemple $LaSO_4$) $FI = 15 \times C$

Influence du pH : L'expression de la force ionique pour un électrolyte 1:1 de concentration initiale C, et influence de la variation de pH est donnée par : $FI = \frac{1}{2}\left[C.1^2 + C.1^2 + 2\times 10^{-pH}.1^2 + 2\times 10^{pH-14}.1^2\right]$

À partir de cette formule et pour les 4 concentrations en électrolyte couramment utilisées, l'évolution de la force ionique en fonction du pH, pour un électrolyte 1:1 utilisé dans cette étude, est représentée sur les figures ci-dessous. On détermine alors les limites de l'intervalle de pH à l'intérieur duquel la force ionique peut être considérée comme constante (Tableau ci-dessous).

Concentration de l'électrolyte 1:1	Limites de pH
10^{-1}M	2-12
10^{-2}M	3-11
10^{-3}M	4-10
10^{-4}M	4.5-9.5

Tableau E.1 : Limites des intervalles de pH pour lesquels la force ionique reste quasi-constante.

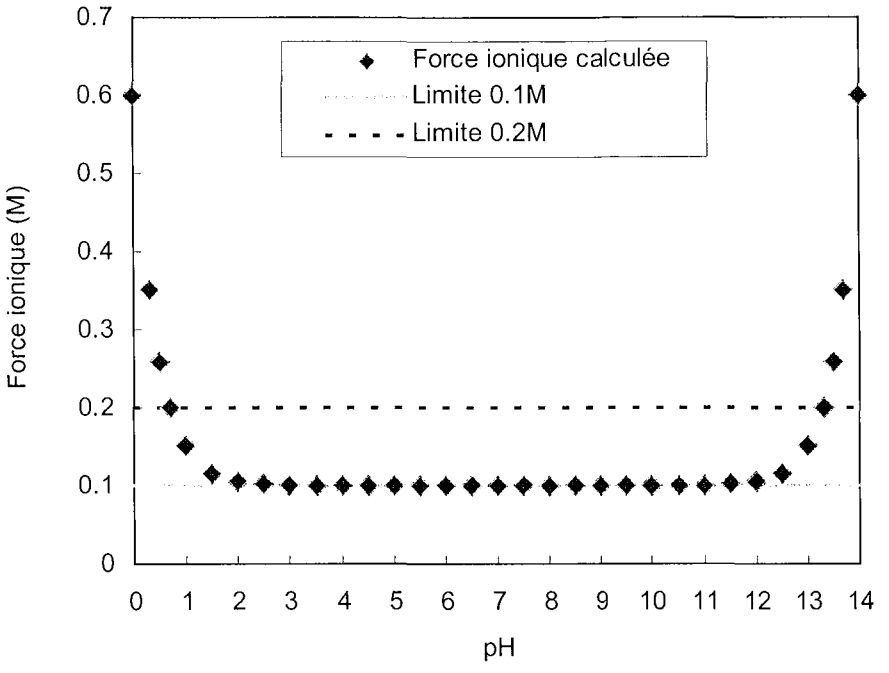


Figure E.1 : Évolution de la force ionique avec le pH. Force ionique initiale : 10^{-1} M.

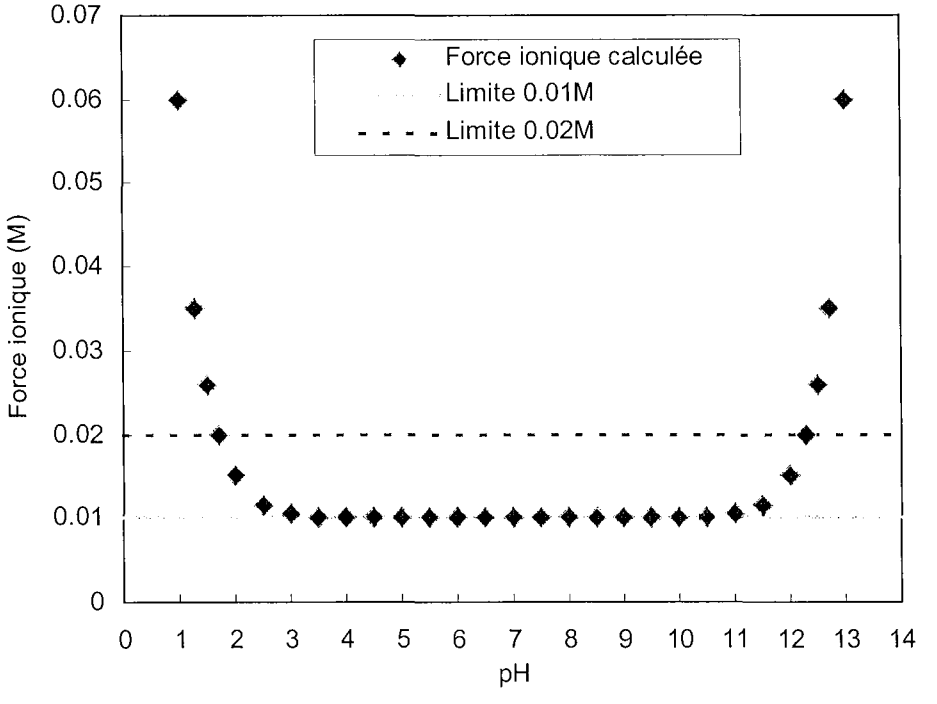


Figure E.2 : Évolution de la force ionique avec le pH. Force ionique initiale : 10^{-2} M.

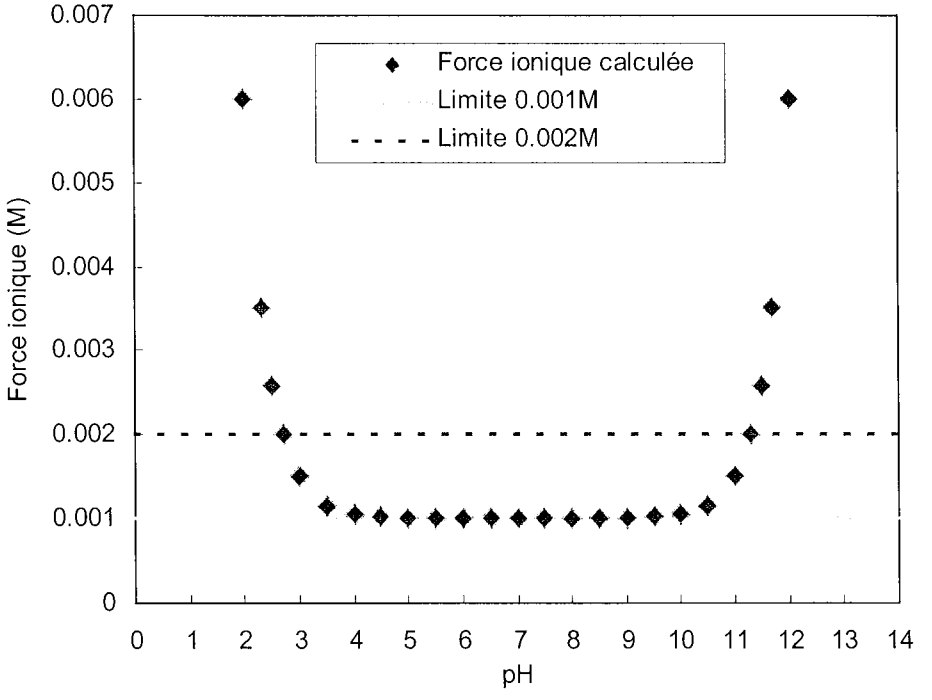


Figure E.3 : Évolution de la force ionique avec le pH. Force ionique initiale : 10^{-3} M.

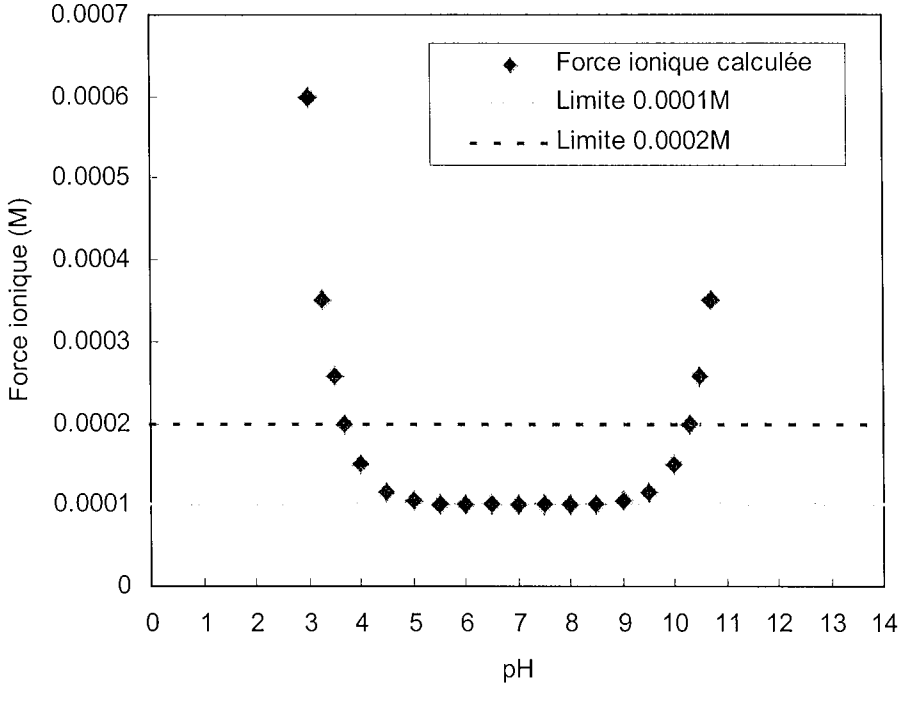


Figure E.4 : Évolution de la force ionique avec le pH. Force ionique initiale : 10^{-4} M.

ANNEXE F

DIAGRAMMES DE STABILITÉ DU CADMIUM, DU CUIVRE ET DU PLOMB (D'APRÈS Pourbaix (1963)).

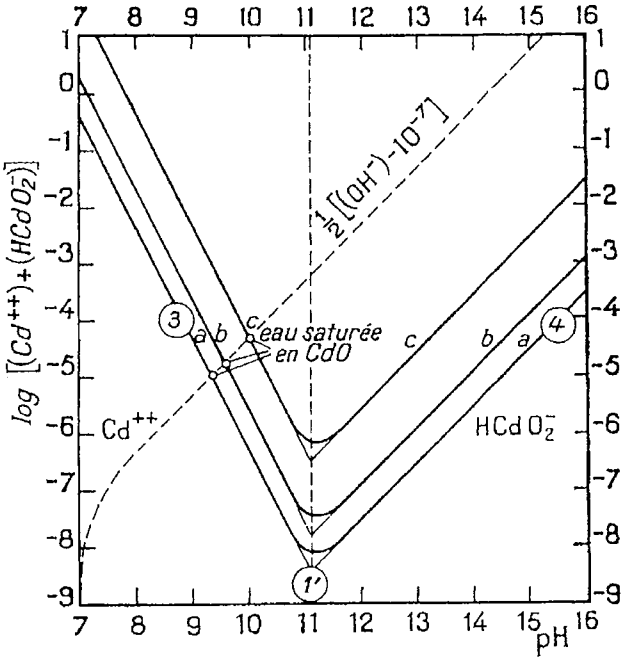


Figure F1 : Influence du pH sur la solubilité du cadmium, à 25°C. a, $Cd(OH)_2$ "inactif" ; b, $Cd(OH)_2$ "actif"; c, CdO anhydre.

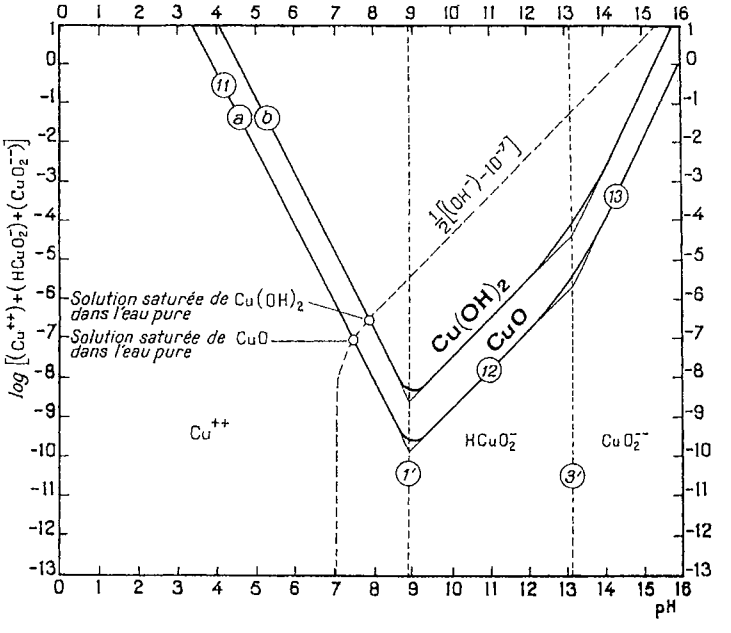


Figure F.2 : Influence du pH sur la solubilité de CuO et $Cu(OH)_2$, à 25°C.

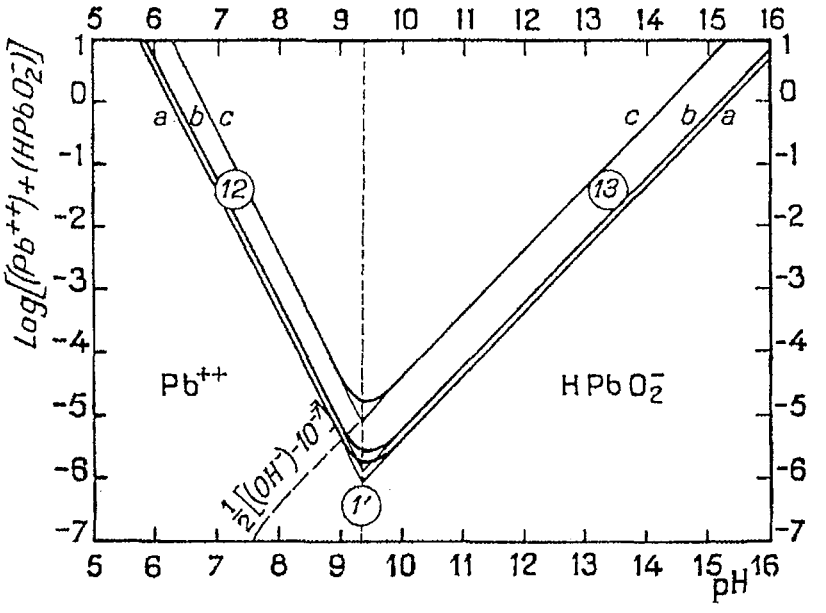


Figure F.3 : Influence du pH sur la solubilité des oxydes PbO rouge et jaune et de l'hydroxyde $Pb(OH)_2$, à 25°C. a, PbO rouge; b, PbO jaune; c$Pb(OH)_2$.

ANNEXE G

FICHE TECHNIQUE DU PROTOCOLE DE TITRAGE

- Étalonnage quotidien du pHmètre, sur 5 points.

-Mise en place de 50 ml (ou 250 ml suivant le réacteur) d'électrolyte, puis du solide ou directement ajout d'une suspension.

- Mise en place des électrodes (pH, sonde de température, électrode spécifique).

- Ajouter un volume donné d'acide ou de base afin d'atteindre le point de départ choisi pour le titrage. La dose d'acide ajoutée dépend du pH naturel du solide et de la force ionique. Le tableau ci dessous donne un récapitulatif des valeurs utilisées pour les solides de cette étude.

Solide	PH naturel	Force ionique	Volume et normalité de l'acide ajouté
Silice AE380	≈ 4.3	10^{-1}M	1.4 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-2}M	0.5 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-3}M	0.1 ml $HClO_4$ 0.2M
Anatase PICA	≈ 5.7	10^{-1}M	1.4 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-2}M	0.5 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-3}M	0.1 ml $HClO_4$ 0.2M
Goethite BASF	≈ 6.7	10^{-1}M	0.8 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-2}M	0.5 ml $HClO_4$ 0.2M
		10^{-3}M	0.1 ml $HClO_4$ 0.2M

Tableau G.1 : Valeurs des quantités d'acide ajouté (exemple du réacteur de 50 ml).

- La suspension est maintenue sous un flux d'azote pendant 1 heure, temps nécessaire à la dispersion du solide et à la stabilisation de la température.

- Lancer programme TestPoint™ (PH1B-BAS ou PH1B-ACI)

- Initialiser le système (initialisation des appareils, remise à zéro des compteurs, paramètres par défaut, vider les fichiers de stockage des données, effacer les écrans…

- Purges des burettes (attention aux bulles dans les tubulures).

- Choix des paramètres de pilotage

- Max points : nombre maximum de points au bout desquels le titrage s'arrête automatiquement.
- Pause (sec) : temps de pause entre chaque point (auquel il faut ajouter les temps d'acquisition des données (pH, Volume, température)).
- Vi (ml) : Volume initial du réacteur (volume suspension + volume acide ou base éventuellement ajouté).
- Ci (mmol) : Concentration du titrant (Acide ou Base).
- End : pH final au bout duquel le titrage s'arrête automatiquement.

- Choix des paramètres de régulation:

PID Max. : Contrainte sur la valeur maximum de la réponse du PID.

PID Min. : Contrainte sur la valeur minimum de la réponse du PID.

P (%) : Valeur du paramètre P de la régulation PID.

dpH (mpH) : Choix du pas de pH désiré.

Dz : Dead Zone.

Speed (µl/s) Vitesse de la burette lors de l'ajout du titrant.

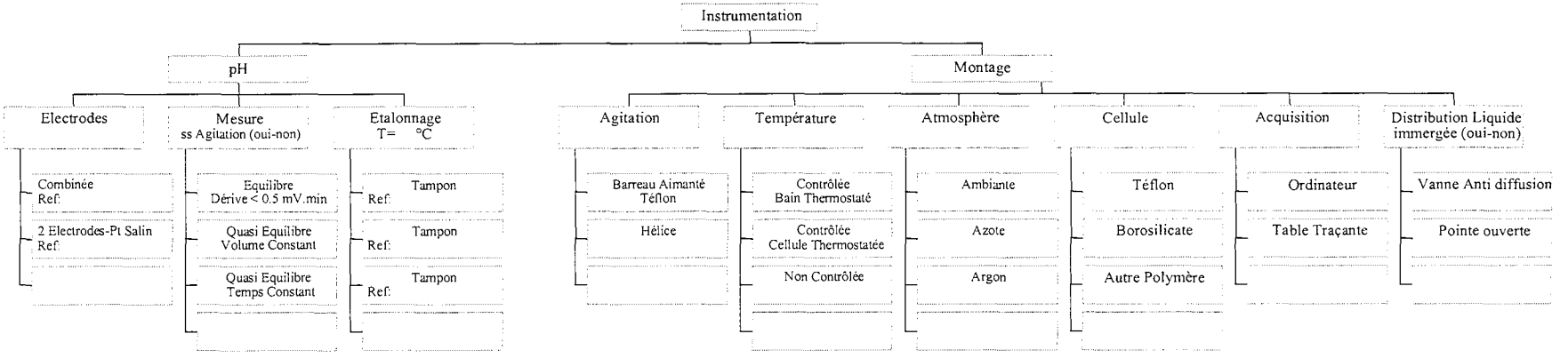
Stab (mV/min) : Critère de Stabilisation du pH avant acquisition de la mesure.

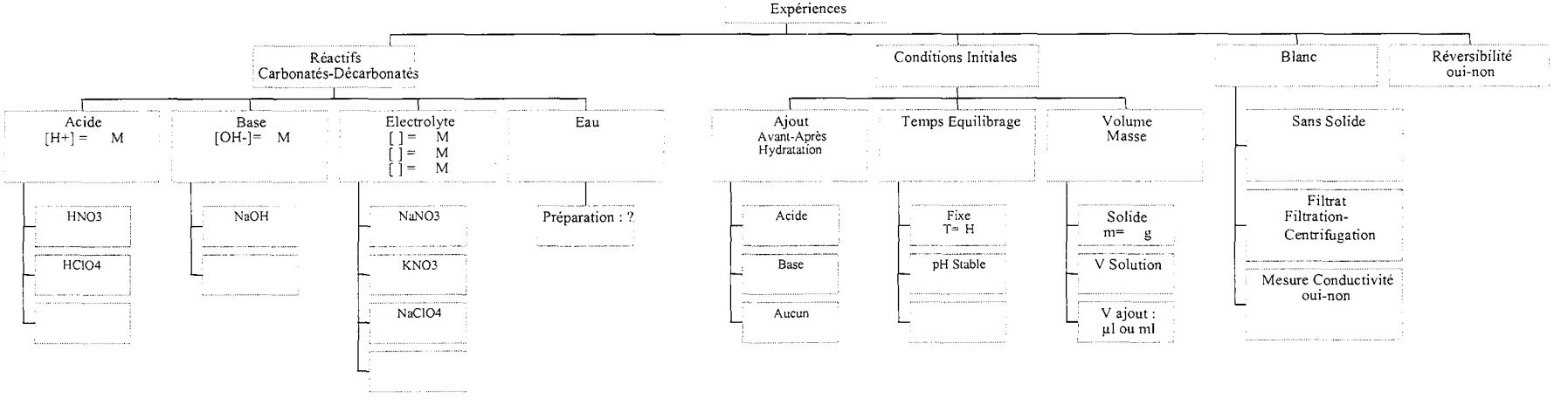
Inc Vol (µl) : Volume de l'incrément.

- Installer la pointe d'ajout.
- Choix du nom de fichier d'enregistrement. Dans "Data", allez dans "File" pour donner un nom au fichier de sauvegarde des données. Par défaut, ce fichier s'appelle "C:\titri\default.ttr".
- Cliquez sur "Run" pour lancer le titrage.
- Dans "Gran & Der" on peut observer la dérivée expérimentale ainsi que la fonction de Gran.
- Le titrage s'arrête automatiquement au pH final programmé, ou à l'aide du bouton "Stop". La sauvegarde s'effectue automatiquement. Par sécurité, allez dans "Data" pour sauvegarder les données.

Figure G.1 : Exemple d'Organigramme de protocole de Titrage

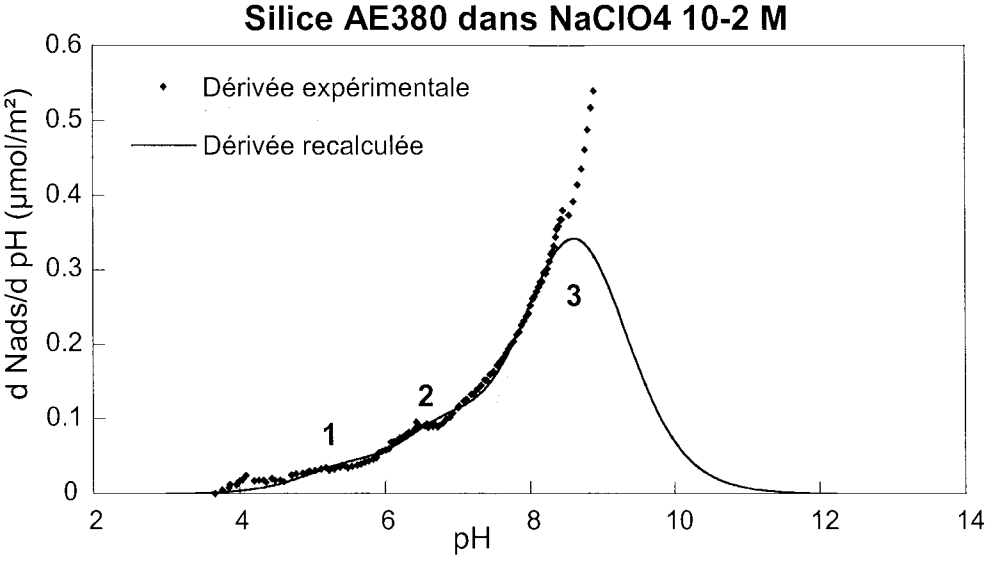
L'organigramme ci-joint a été mis au point par F. Gaboriaud (LCPME, Villers-les-Nancy). Il permet de centraliser et de récapituler l'ensemble des détails relatifs aux instruments utilisés ou aux protocoles expérimentaux mis en œuvre.


Instrumentation
pH
Montage
Electrodes
Mesure
ss Agitation (oui-non)
Etalonnage
T= °C
Agitation
Température
Atmosphère
Cellule
Acquisition
Distribution Liquide immergée (oui-non)
Combinée
Ref:
2 Electrodes-Pt Salin
Ref:
Equilibre
Dérive < 0.5 mV.min
Quasi Equilibre
Volume Constant
Quasi Equilibre
Temps Constant
Tampon
Ref:
Tampon
Ref:
Tampon
Ref:
Barreau Aimanté
Téflon
Hélice
Contrôlée
Bain Thermostaté
Contrôlée
Cellule Thermostatée
Non Contrôlée
Ambiante
Azote
Argon
Téflon
Borosilicate
Autre Polymère
Ordinateur
Table Traçante
Vanne Anti diffusion
Pointe ouverte

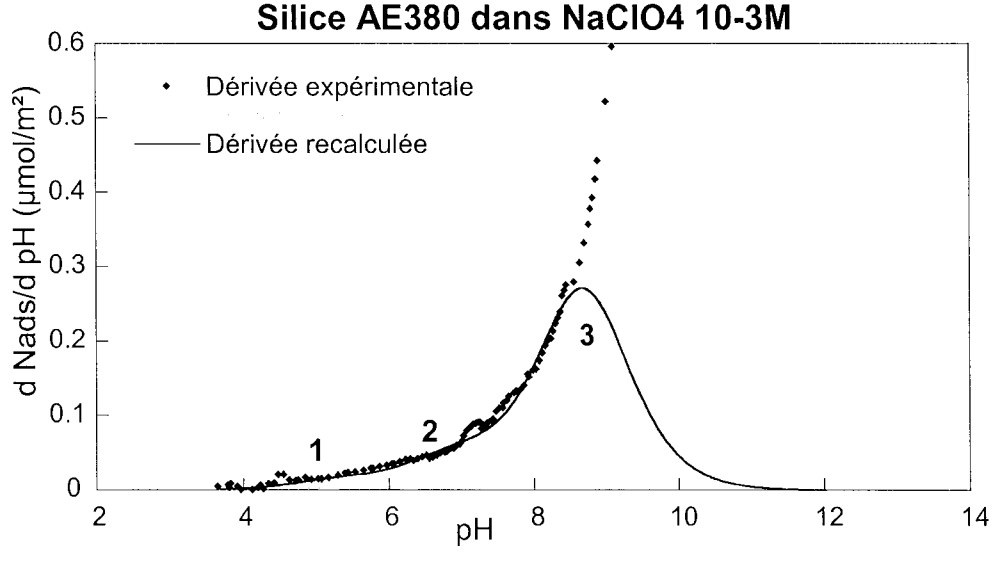

Expériences
Réactifs
Carbonatés-Décarbonatés
Conditions Initiales
Blanc
Réversibilité
oui-non
Acide
[H+] = M
Base
[OH-]= M
Electrolyte
[ ] = M
[ ] = M
[ ] = M
Eau
Ajout
Avant-Après
Hydratation
Temps Equilibrage
Volume
Masse
Sans Solide
Filtrat
Filtration-
Centrifugation
Mesure Conductivité
oui-non
HNO3
HClO4
NaOH
NaNO3
KNO3
NaClO4
Préparation : ?
Acide
Base
Aucun
Fixe
T= H
pH Stable
Solide
m= g
V Solution
V ajout :
µl ou ml

ANNEXE H

Distribution d'affinité de protons pour la silice AE380 dans $NaClO_4$ 10^{-2} et 10^{-3}M et paramètres relatifs à la décomposition.

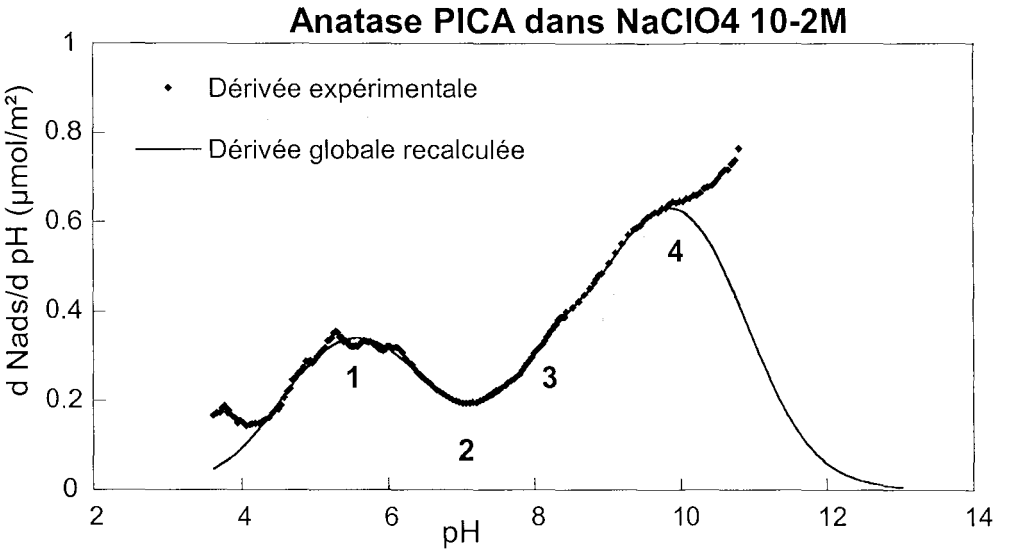


N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.43	0.05	0
2	6.79	0.12	0
3	8.61	0.66	-0.5

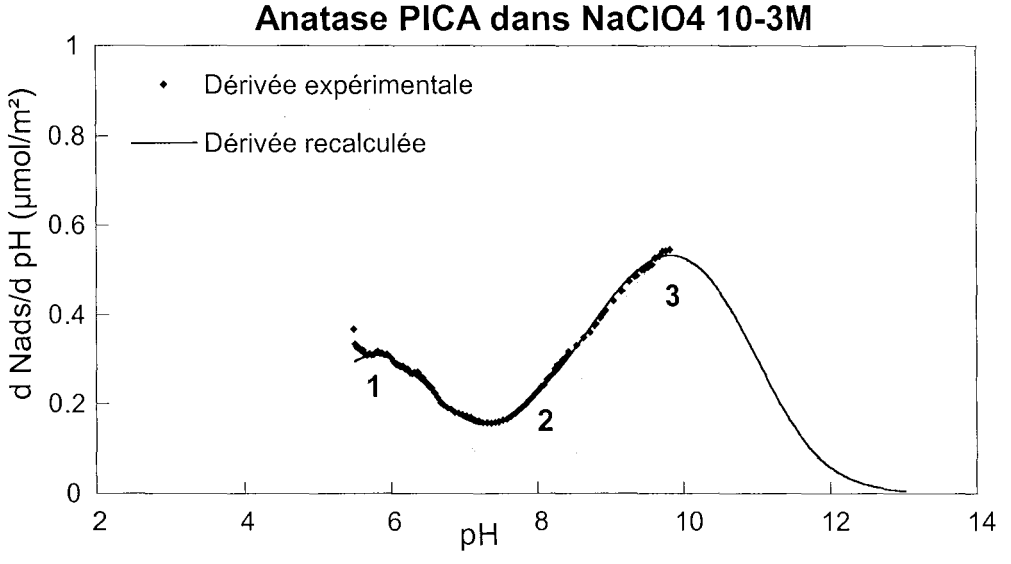


N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.27	0.02	0
2	6.89	0.08	-0.4
3	8.67	0.47	0

Distribution d'affinité de protons pour l'anatase PICA dans $NaClO_4$ 10^{-2} et 10^{-3}M et paramètres relatifs à la décomposition.

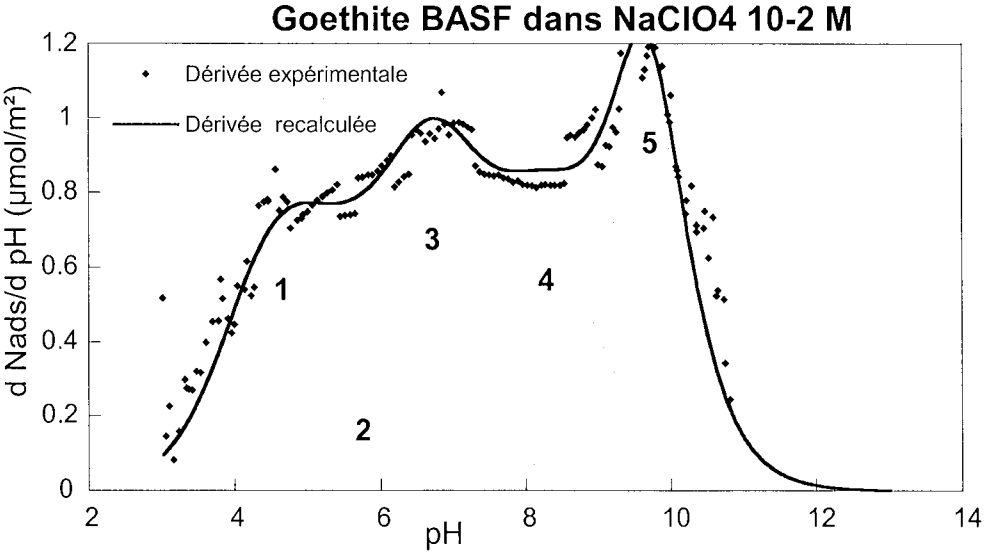


N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.54	0.83	-1.7
2	7.31	0.08	0.3
3	8.22	0.32	0.2
4	9.90	1.53	-1.7

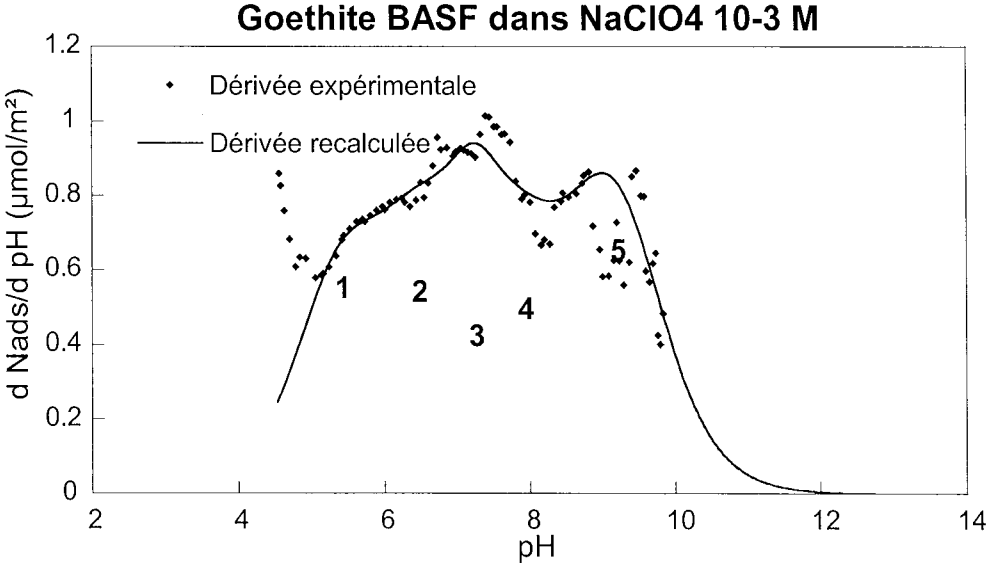


N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.75	0.71	-1.3
2	8.07	0.21	-0.3
3	9.86	1.39	-2.1

Distribution d'affinité de protons pour la goethite BASF dans $NaClO_4$ 10^{-2} et 10^{-3}M et paramètres relatifs à la décomposition.

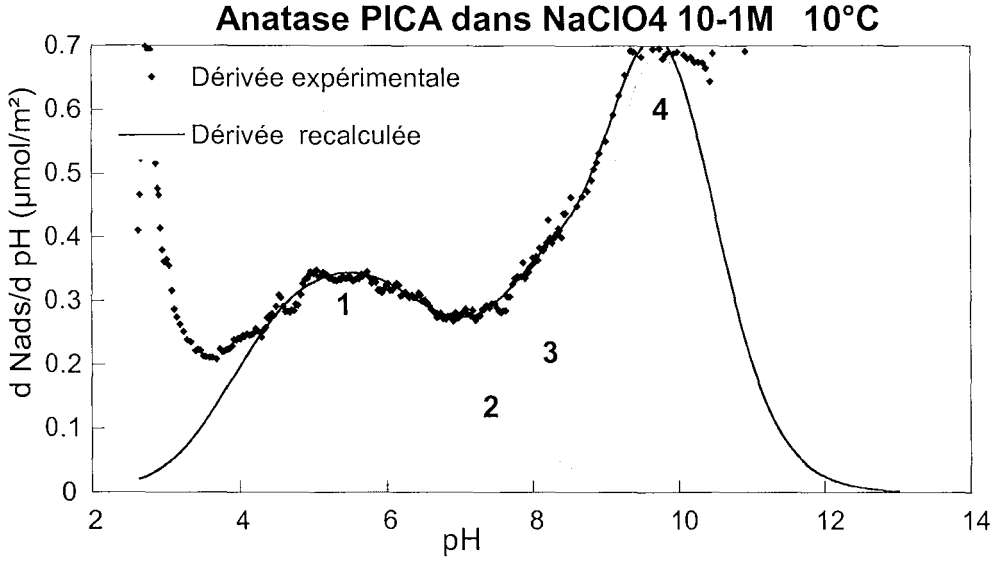


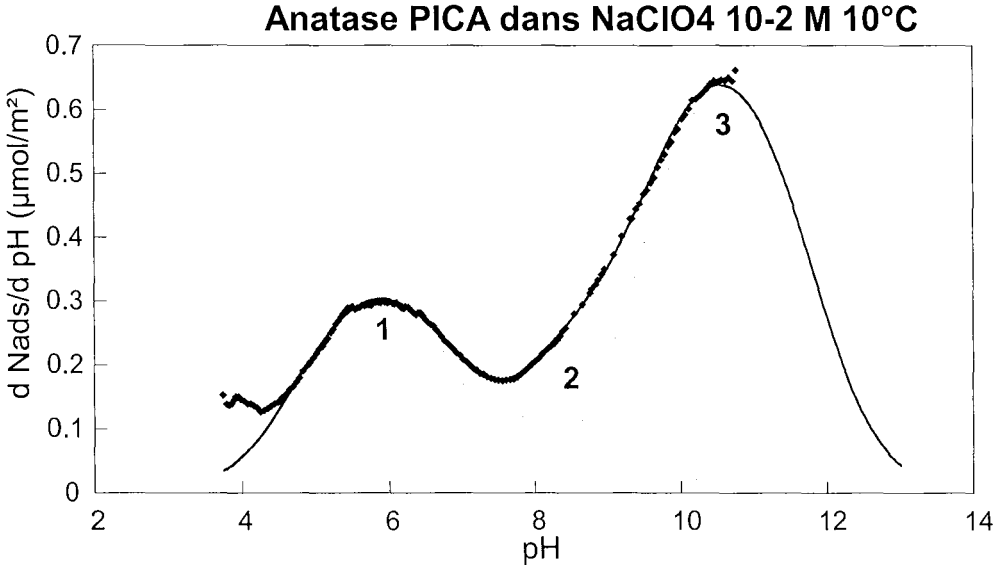
N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	4.63	1.32	-0.7
2	5.75	0.43	0
3	6.73	1.41	-0.3
4	8.25	1.35	-0.8
5	9.68	1.63	0.5

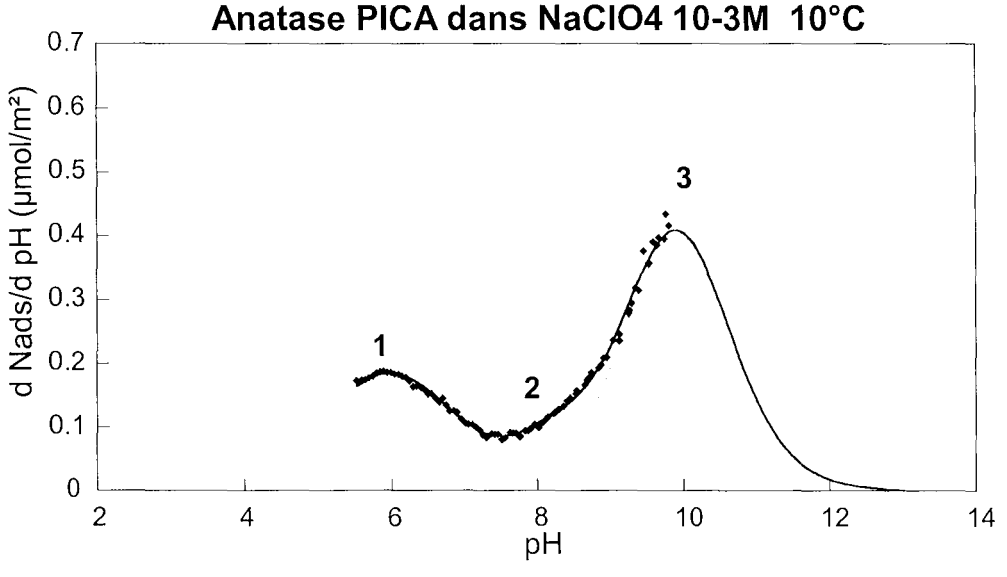


N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.37	0.90	0
2	6.48	0.88	0
3	7.24	0.47	1
4	7.89	0.75	0
5	9.16	1.36	-0.2

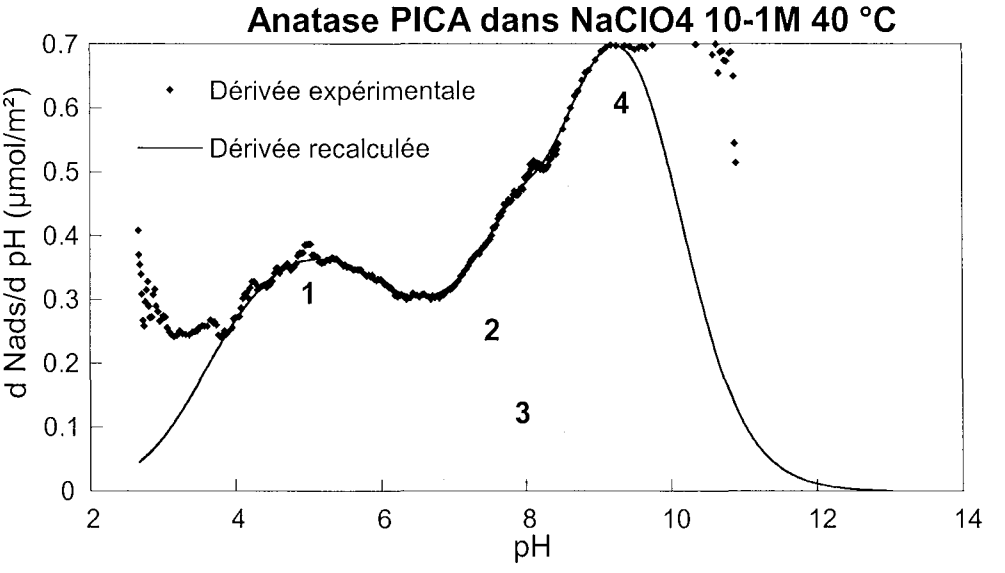
Distribution d'affinité de protons pour l'anatase PICA à 10°C dans $NaClO_4$ 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3}M et paramètres relatifs à la décomposition.

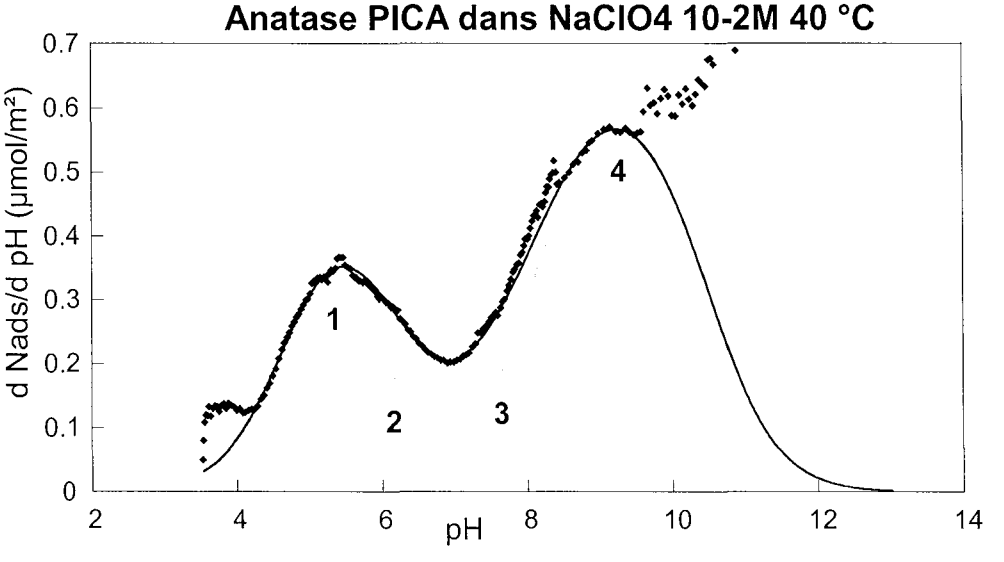


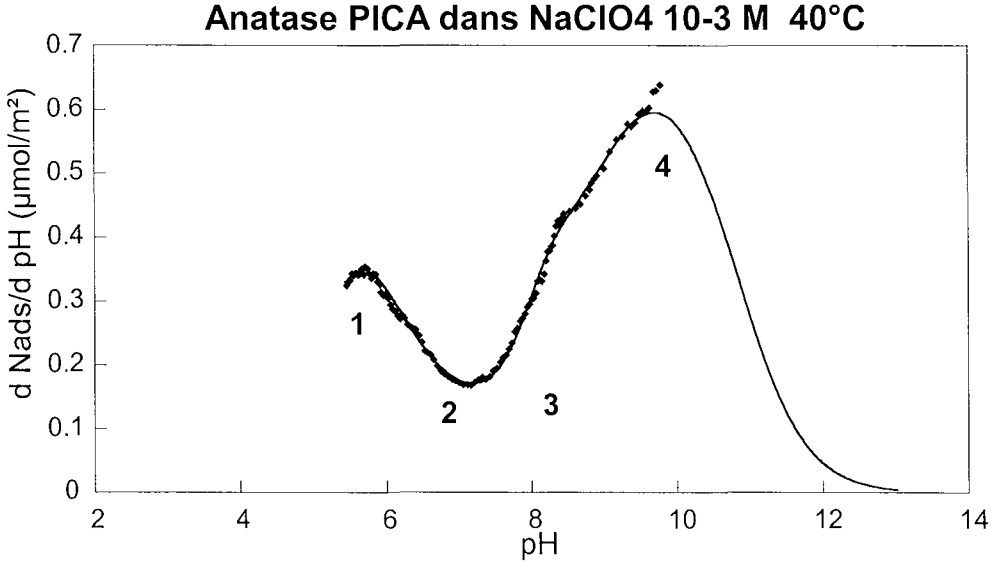




Distribution d'affinité de protons pour l'anatase PICA à 40°C dans $NaClO_4$ 10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3}M et paramètres relatifs à la décomposition.







T = 10°C, $NaClO_4$ 10^{-1}M

N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.39	1.08	-3.3
2	7.56	0.17	-0.2
3	8.20	0.31	0
4	9.72	1.43	-0.8

T = 10°C, $NaClO_4$ 10^{-2}M

N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.86	0.80	-2.1
2	8.49	0.35	-0.7
3	10.59	1.72	-2.3

T = 10°C, $NaClO_4$ 10^{-3}M

N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.95	0.41	-1.2
2	8.22	0.12	0
3	9.9	0.79	-0.5

T = 40°C, $NaClO_4$ 10^{-1}M

N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.05	1.12	-3.2
2	7.49	0.44	-0.6
3	7.85	0.10	1.1
4	9.30	1.49	-1.1

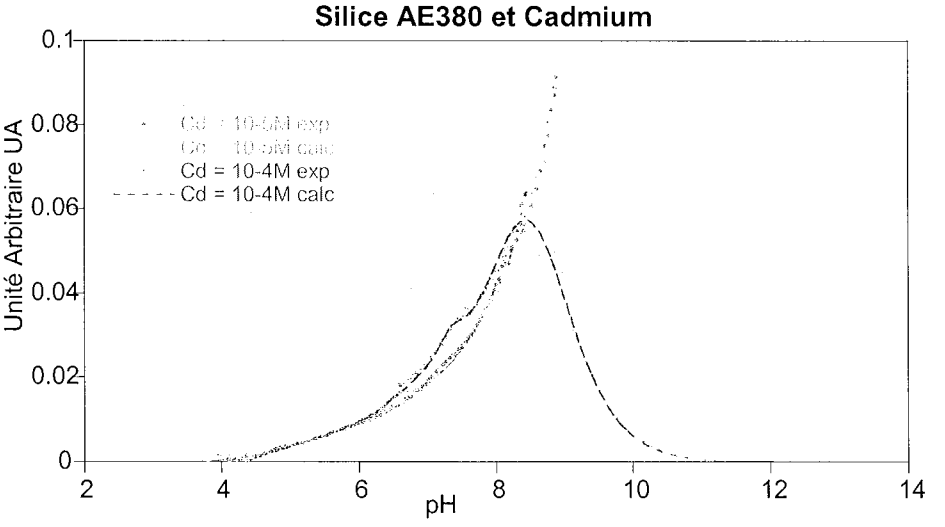
T = 40°C, $NaClO_4$ 10^{-2}M

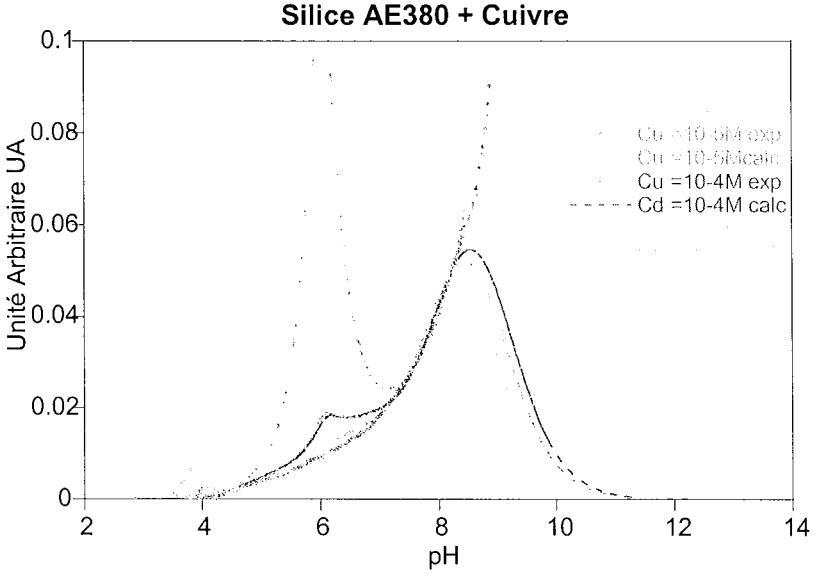
N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.32	0.65	-0.7
2	6.24	0.12	0.2
3	7.4	0.16	-0.2
4	9.26	1.56	-2.4

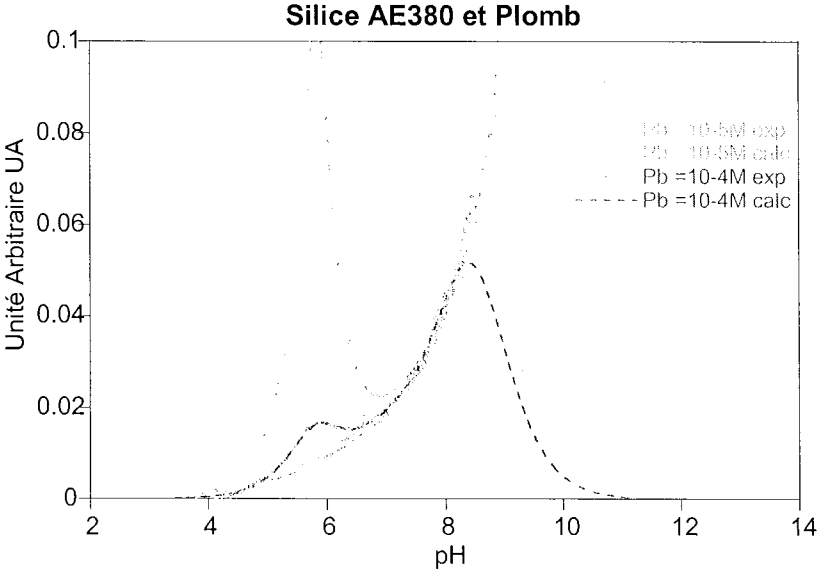
T = 40°C, $NaClO_4$ 10^{-3}M

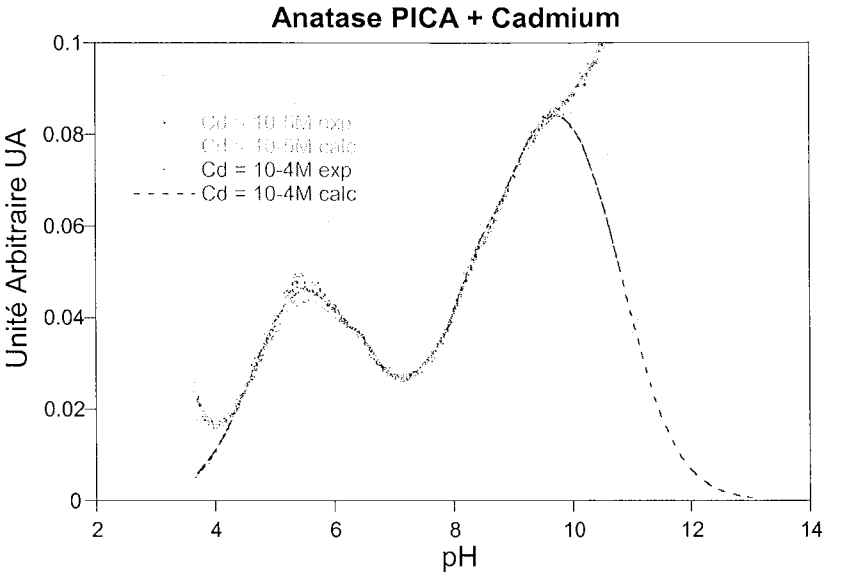
N° du domaine	Position en pH	Quantité adsorbée (µmol/m²)	Interactions latérales ω (kT)
1	5.59	0.56	-0.1
2	6.77	0.19	-0.7
3	8.25	0.27	0.6
4	9.77	1.46	-1.8

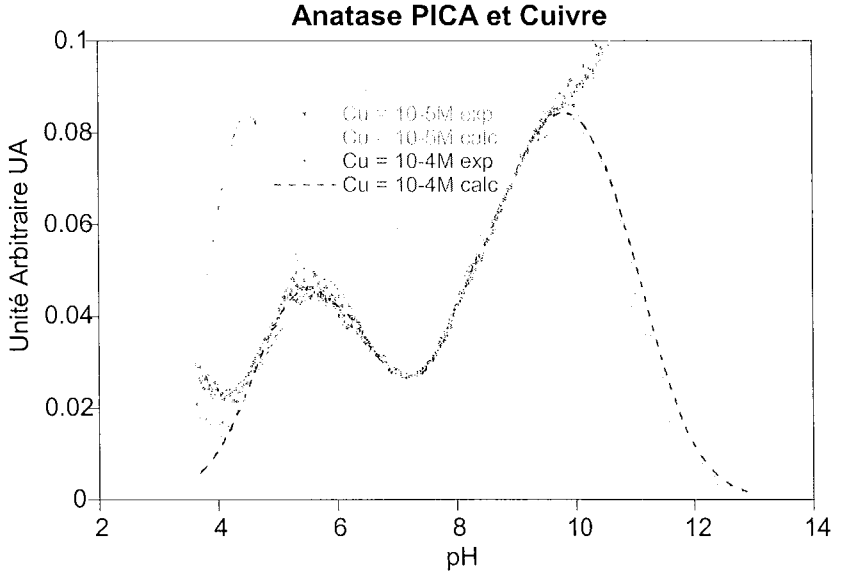
Distribution d'affinité de protons en présence de cations métalliques en quantités croissantes.

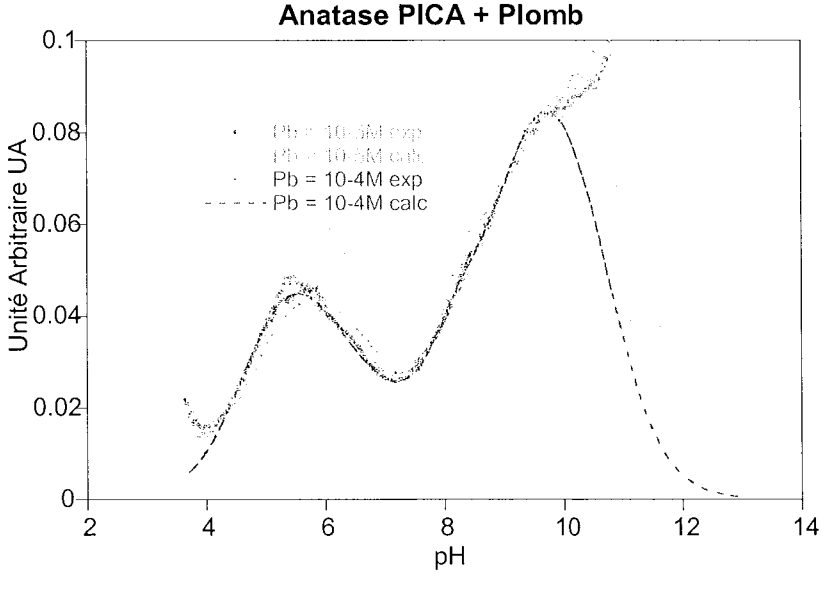


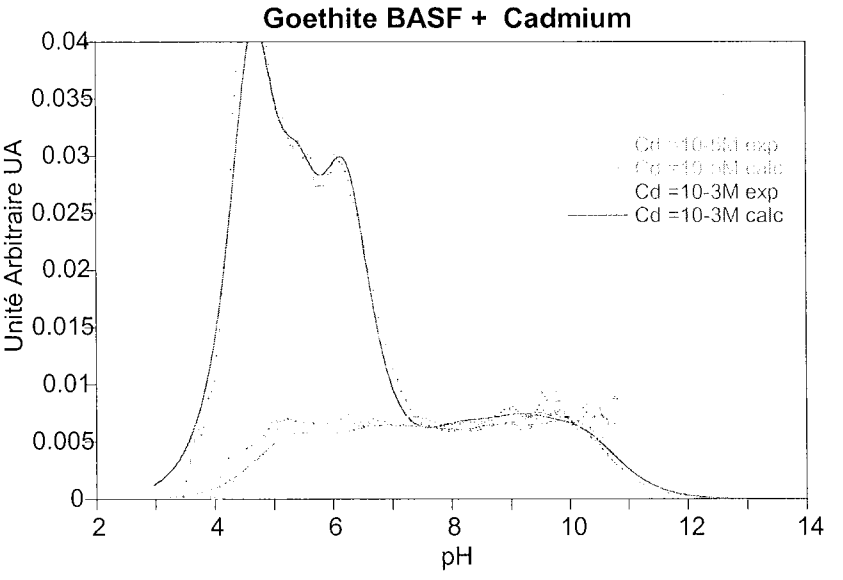


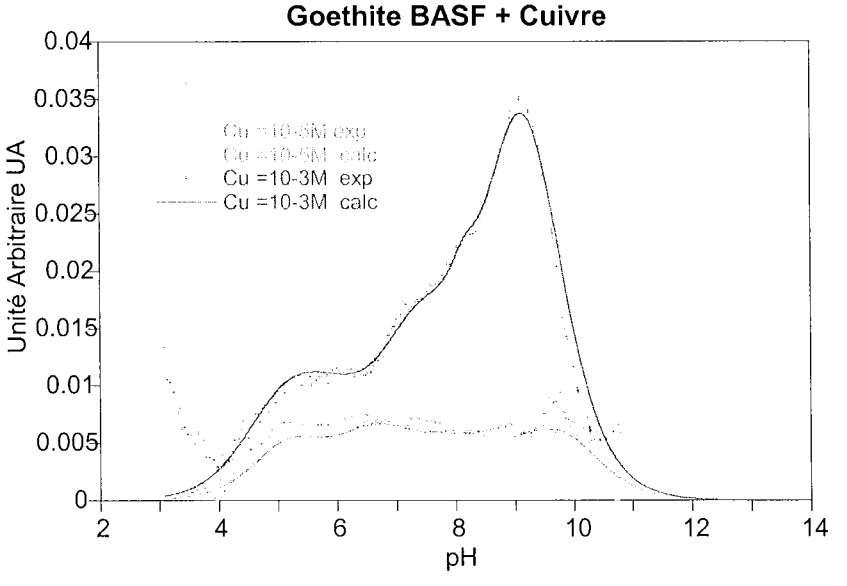


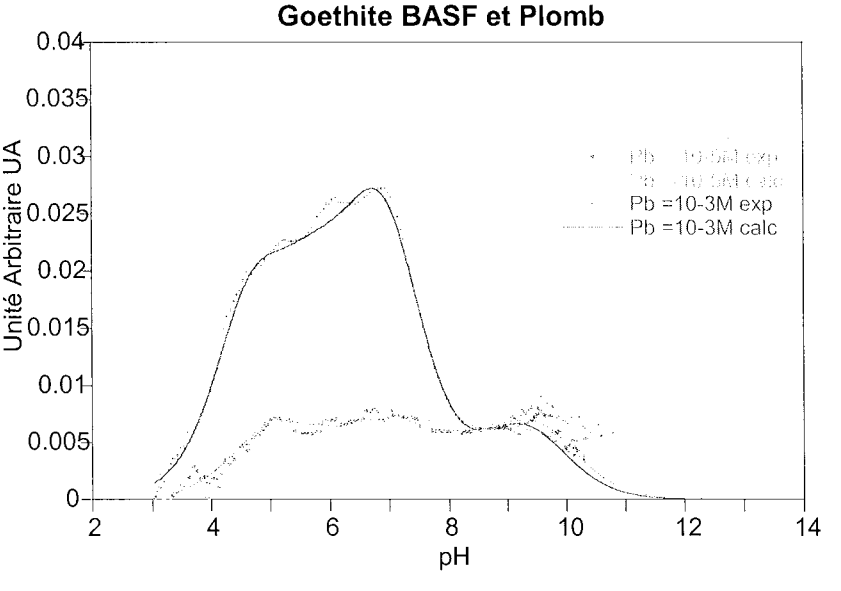

Anatase PICA + Cadmium
Unité Arbitraire UA
pH
Cd = 10-4M exp
Cd = 10-4M calc
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
2
4
6
8
10
12
14


Anatase PICA et Cuivre
Unité Arbitraire UA
pH
Cu = 10-4M exp
Cu = 10-4M calc
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
2
4
6
8
10
12
14


Anatase PICA + Plomb
Unité Arbitraire UA
pH
Pb = 10-4M exp
Pb = 10-4M calc
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
2
4
6
8
10
12
14


Goethite BASF + Cadmium
Unité Arbitraire UA
pH
Cd =10-3M exp
Cd =10-3M calc


Goethite BASF + Cuivre
Unité Arbitraire UA
pH
Cu =10-3M exp
Cu =10-3M calc


Goethite BASF et Plomb
Unité Arbitraire UA
pH
Pb =10-3M exp
Pb =10-3M calc

BIBLIOGRAPHIE RELATIVE AUX ANNEXES

ADAMSON A.W. (1973) - A textbook of physical chemistry, *Academic Press*, 1079 pages.

ADAMSON A.W. (1990) - Physical chemistry of surfaces, *A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons*, 777 pages.

ARULANANDAM S., LI D. (2000) - Determining potential and surface conductance by monitoring the current in electro-osmotic flow, *J. of Coll. Interf. Sci.*, **225**, 421-428.

BOWEN W.R., CAO X. (1998) - Electrokinetic effects in membrane pores and the determination of zeta potential, *J. Membrane Sci.*, **141**, 267-273.

CLARK (1996) - Transport modeling for environmental engineers and scientists, *A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons*, 559 pages.

DE BOER J.H., LIPPENS B.C., LINSEN B.G., BROKHOFF J.C.P., VAN DER HEUVEL A., OSINGA T.J. (1966) - The curve t-curve of multimolecular N_2 adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, **21**, 405-414.

ENNIS J., SHUGAI A.A., CARNIE S.L. (2000) - Dynamic mobility of two spherical particles with thick double layers, *J. of Coll. Interf. Sci.*, **223**, 21-53.

GIBB S.E., HUNTER R.J. (2000) - Dynamic mobility of colloidal particles with thick double layers, *J. of Coll. Interf. Sci.*, **224**, 99-111.

HAGYMASSY J., BRUNAUER S., MIKHAIL R.S. (1969) - Pore structure analysis by water vapor adsorption. I. t-curve for water vapor. *J. Colloid Interface Sci.*, **29**, pp 485-491.

HIEMENZ P.C., RAJAGOPALAN R. (1997) - Principles of colloid and surface chemistry, *Marcel Dekker, Inc.*, p.650.

HUNTER R.J. (1986) - Foundations of colloid science, *Oxford Science Publications*, **Tome 1 et 2**, pp.1089.

HUNTER R.J. (1986) - Zeta potential in colloid science. Principles and applications, *Academic Press, Harcourt Brace Jovanovitch*, pp.383.

JAMES R.D., PARKS G.A. (1982) - Characterization of aqueous colloids by their electrical double-Layer and intrinsic surface chemical properties, *In "Surface and Colloid Science", E. Matijevic Ed., Plenum Press, New York*, **12**, 119-216

JOHNSON P.R. (1999) - A comparison of streaming and microelectrophoresis methods for obtaining the zeta potential of granular porous media surfaces, *J. of Coll. Interf. Sci.*, **209**, 264-267.

JOLIVET J.P. (1994) - De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes, *InterEditions/CNRS Editions*, pp.387.

LEE E., LEE Y.C., YEN F.Y., HSU J.P. (2000) - Electroosmotic flow of a general electrolyte solution through a fibrous medium, *J. of Coll. Interf. Sci.*, **223**, 223-228.

MINOR M., VAN DER LINDE A.J., LYKLEMA J. (1998) - Streaming potentials and conductivities of latex plugs in indifferent electrolytes, *J. of Coll. Interf. Sci.*, **203**, 177-188.

MINOR M., VAN DER LINDE A.J., VAN LEEUWEN H.P., LYKLEMA J. (1998) - Streaming potentials and conductivities of porous silica plugs, *Colloids & Surfaces A*, **142**, 165-173.

MULLET M., FIEVET P., REGGIANI J.C., PAGETTI J. (1997) - Surface electrochemical properties of mixed oxide ceramic membranes: Zeta potential and surface charge density, *J. of Membrane Sci.*, **123**, 255-265.

O'BRIEN R.W., CANNON D.W., ROWLANDS W.N. (1995) - Electroacoustic determination of particle size and zeta potential, *J. of Coll. Interf. Sci.,* **173**, 406-418.

POURBAIX M., DE ZOUBOV N. et VAN MUYLDER (1963) - Atlas d'équilibres électrochimiques, *Gauthier-Villars & Cie, Paris*, pp. 644.

RASMUSSON M., ROWLANDS W., O'BRIEN R.W., HUNTER R.J. (1997) - The dynamic mobility and dielectric response of sodium bentonite, *J. of Coll. Interf. Sci.,* **189**, 92-100.

ROWLANDS W.N., O'BRIEN R.W. (1995) - The dynamic mobility and dielectric response of kaolinite particles, *J. of Coll. Interf. Sci.,* 175, 190-200.

SCALES P.J., GRIESER F., HEALY T.W., WHITE L.R., CHAN D.Y.C. (1992) - Electrokinetics of the silica-solution interface: A flat plate streaming potential study, *Langmuir,* **8**, 965-974.

STUMM W., MORGAN J.J. (1981) - Aquatic chemistry. An introduction emphazing chemical equilibria in natural waters, *A Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons*, **10**, 599-684.

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE
DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :
Monsieur SCHOTT Jacques, Directeur de Recherche CNRS, LMTG, Toulouse
Monsieur SIMONI Eric, Professeur, IPN, Orsay

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Mademoiselle PRELOT Bénédicte

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

«Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface Oxyde/Electrolyte/Métaux».

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **«GEOSCIENCES»**

Fait à Vandoeuvre le, 12 mars 2001
Le Président de l'I.N.P.L.,
J. HARDY

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE - NANCY -

TEL. 33/03.83.59.59.59
FAX. 33/03.83.59.59.55

Measure and modelisation of energetic heterogeneity at the oxide/electrolyte/metallic cations interface.

Oxides surfaces are energetically heterogeneous towards adsorption. At solid/gas interface, argon or nitrogen have already been used to evidence surface heterogeneity (morphology or reactivity).

In this study, protons or hydroxyls are used as surface probes of topochemical and energetic heterogeneity at solid/liquid interface. The goal was to work with raw experimental data since smoothing procedures may smear out valuable information on local heterogeneity. High-resolution potentiometric titration (up to 50 data points per pH unit) are treated as accurate H+ or OH- adsorption isotherms. The derivative form of isotherms is recomposed by using local adsorption isotherms (TitriDIS procedure (Titration Derivative Isotherm Summation)) to identify various energetic domains and also affinity distributions. Local isotherms are basically derived from 1-pK charging equation, which can be written as a Langmuir-Temkin isotherm. Each domain is described by a specific local dissociation/complexation equilibrium, characterized by one pK, a pK distribution and/or an effect of surrounding sites. Energetic domains show various reactivity of various surface sites and evidence the proton affinity distribution of the surface.

In this work, three synthetic (oxy-hydr)oxides, among the most studied in literature, were used: anatase, goethite and amorphous silica. Electrophoretic mobility, adsorption edges and surface charge have been measured, witout or with metallic cations (Cu^{2+}, Cd^{2+} and Pb^{2+}). A set of different pKs (which represents the affinity for the cation) was determined for the three samples (quasicontinuous distribution for silica, 2 main domains for anatase, and 4 kinds of reactives sites for goethite). The energetic distributions reveal the various effects of crystallographic faces, defects, impurities, or dissolution. Such an analytical procedure represent an exciting tool to map (nature, localization and density) surface active sites of importance in interfacial phenomena.

Résumé

Il est maintenant généralement reconnu que les surfaces des oxydes comportent des distorsions géométriques, chimiques, ... qui leur confèrent un caractère énergétiquement hétérogène vis-à-vis de l'adsorption. Des recherches récentes montrent que cette hétérogénéité superficielle a un effet crucial sur la complexation des ions sur les surfaces des oxydes.

Outre la caractérisation de l'interface solide/liquide par les méthodes classiques (charge de surface, seuil d'adsorption, mobilité électrophorétique), l'objectif de ce travail est d'obtenir, au moyen d'une approche nouvelle de type "distribution d'affinité", une description continue des équilibres dans les systèmes complexes mettant en jeu une compétition entre l'hydrolyse des métaux et leur adsorption sur les surfaces hétérogènes des colloïdes naturels. Les systèmes étudiés comportent d'une part des solides représentatifs des milieux naturels (goethite, silice amorphe), et d'autre part un solide de référence stable en solution (anatase). Les métaux utilisés sont Cu^{2+}, Cd^{2+} et Pb^{2+}, et le sel de fond est généralement $NaClO_4$ (10^{-1}, 10^{-2} et 10^{-3} M).

Afin de mettre en évidence l'hétérogénéité énergétique superficielle, nous avons développé une méthodologie, appelée *TitriDIS* pour *Titration Derivative Isotherm Summation*, de détermination des distributions d'affinité protonique (ou hydroxylique en l'occurrence), fondée sur la recomposition des isothermes dérivées d'adsorption d'OH^-. Les titrages potentiométriques sont considérés comme des isothermes d'adsorption d'hydroxyles ou de protons, pour lesquelles le nombre élevé de points expérimentaux (entre 200 et 400, soit 50 points par unité de pH) permet de travailler sur la dérivée numérique des courbes, sans recourir à l'interpolation des données. La démarche de recomposition des isothermes dérivées d'adsorption par des isothermes dérivées théoriques locales (de type Langmuir-Temkin), validée à l'interface solide/gaz (*DIS*), a été appliquée à l'interface solide/électrolyte. Sur les trois solides étudiés, des distributions d'affinité de proton ont été mises en évidence, en lien avec les caractéristiques cristallochimiques des surfaces. Nous avons ainsi pu identifier : sur la silice, une quasi-continuité de la distribution, sur l'anatase, 2 domaines majeurs, sur la goethite, 4 familles de sites réactifs. Chaque domaine énergétique est alors caractérisé par une constante thermodynamique (le pK moyen), une abondance relative des sites, et un terme traduisant les interactions latérales en même temps que l'hétérogénéité locale.

En présence de cations métalliques, cette même approche permet de diagnostiquer les mécanismes aux interfaces, et notamment de montrer l'influence de la surface l'hydrolyse de ces cations. Il apparaît donc que le titrage potentiométrique fin, associé à la démarche *TitriDIS,* montre que le proton se révèle une sonde très sensible permettant de mettre en évidence l'hétérogénéité des surfaces ou leurs interactions avec les cations métalliques.