



HAL
open science

Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes

Myriam Duc

► **To cite this version:**

Myriam Duc. Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes. Matériaux. Ecole Centrale Paris, 2002. Français. NNT: . tel-00012139

HAL Id: tel-00012139

<https://theses.hal.science/tel-00012139>

Submitted on 13 Apr 2006

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.

**Ecole centrale des arts et manufactures
« ECOLE CENTRALE PARIS »**

THESE
présentée par

DUC MYRIAM

Pour l'obtention du

GRADE DE DOCTEUR

Spécialité : chimie-physique

Laboratoire d'accueil : CECM-CNRS (Vitry sur Seine)

Sujet:

**Contribution à l'étude des mécanismes de
sorption aux interfaces solide-liquide:**

Application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes

Soutenue le 29 novembre 2002

Devant le jury composé de

Mme Pareau	président
M. Humbert	rapporteur
M. Dubois	rapporteur
Mme Barthès	directeur de thèse
M. Fedoroff	co-directeur de thèse
Mme Abel	
M. Madic	

Remerciements

Je souhaite remercier l'ensemble du personnel du CECM qui m'a accueillie et soutenue tout au long de ces trois années de thèse, tout particulièrement Mr Fédoroff qui a supervisé mon travail ainsi que Mme Barthès, Mme Minel pour son aide lors des analyses en XPS et Mr Rouchaud lors des analyses par ICP/OES, Mr Lorang pour les dernières manipulations en XPS, Mr Boisseau pour les menues réparations en tout genre, les analyses BET et le service reprographie et mise en forme des photos. Je souhaite également remercier vivement Mr Lefèvre pour son aide précieuse et ses conseils avisés de chimiste.

Je remercie pour sa grande gentillesse Mme Lindecker qui a bien voulu m'accueillir à l'IPN d'Orsay où j'ai pu réaliser des mesures de zétamétrie ainsi que Mr Marmier et Mme Fromage de l'université de Reims qui m'ont apporté leur aide lors de la mise au point des titrages potentiométriques de même que Fabien Gaboriaud du LCPME de Nancy.

Toute ma gratitude va également vers Mr Caplain et Mr Lepeut du laboratoire de minéralogie du CNAM (Paris) pour leur aide et leur disponibilité même si, après tant d'effort, les mesures de zétamétrie prévues n'ont malheureusement pas pu aboutir pour cause de matériels défectueux.

Enfin, un grand merci à mes parents présents à mes côtés au cours de ces trois années.

Avis au lecteur

Contrairement à un grand nombre d'études dans le domaine des sorptions, notre intérêt s'est porté tout particulièrement sur les détails habituellement laissés de côté ou passés sous silence. Par exemple, les détails des protocoles opératoires des titrages potentiométriques, détaillés lors des premières publications, ont disparu par la suite comme si les difficultés alors rencontrées n'existaient plus. Or, ces difficultés sont bien réelles et ont un impact important sur le calcul des paramètres caractérisant les propriétés acido-basiques des surfaces. Vous comprendrez donc que ce travail, qu'on a souhaité le plus complet possible concernant les données bibliographiques, les détails expérimentaux et leur influence sur les résultats, puisse paraître volumineux.

Outre l'approche multidisciplinaire qui fait la spécificité de ce travail et les nombreuses techniques expérimentales utilisées, nous avons abordé non seulement la caractérisation acido-basique des oxy-hydroxydes mais également les propriétés de sorption de 5 matériaux différents (deux apatites et trois oxy-hydroxydes) vis-à-vis du sélénium et du cadmium. La multiplication des systèmes étudiés s'est traduite par un allongement de la partie bibliographie. De même, les sorptions sur les oxy-hydroxydes de fer (goethite et hématite) étant étudiées depuis plus de trente ans, les données disponibles représentent un volume important. Le sujet de notre étude n'étant pas 'novateur' dans son thème, tout son intérêt réside, en fait, dans la compilation des résultats précédemment obtenus afin de faire apparaître les points encore obscurs et les contradictions. Nos expériences ont donc été conduites de manière, d'une part à valider ou réfuter les résultats déjà publiés et d'autre part à améliorer leur précision qui est primordiale. En effet, un des objectifs de ces travaux reste la modélisation des données expérimentales de sorption dans un but prédictif quant à la sûreté des futurs centres de stockage d'éléments radioactifs ou polluants. Si de nombreuses études sont consacrées au développement et au perfectionnement des modèles employés, la précision des résultats expérimentaux est également un élément important à prendre en compte.

Dans ces conditions, ce manuscrit peut paraître volumineux de prime abord. J'espère toutefois que le lecteur prendra plaisir à le découvrir et qu'il permettra aux non initiés d'acquérir une vision globale du domaine des sorptions aux interfaces solide-liquide et aux spécialistes de trouver les réponses à certaines de leurs interrogations.

J'espère également que la synthèse bibliographique concernant les processus de sorption, que nous avons voulu la plus complète possible en y incluant des modèles intéressants mais trop rarement cités, sera utile aux futurs thésards qui voudraient aborder ou poursuivre ce type d'étude.

Table des matières

TABLE DES MATIERES	1
INTRODUCTION.....	5
LE PROBLEME DES DECHETS NUCLEAIRES.....	5
LE STOCKAGE EN FORMATION GEOLOGIQUE PROFONDE : ENJEU DE L'ETUDE DES MECANISMES DE SORPTION AUX INTERFACES SOLIDE-LIQUIDE.....	5
CHOIX DES SYSTEMES ETUDIES.....	6
OBJECTIFS ET METHODES	7
PLAN DU MEMOIRE	8
1 LA GESTION DES DECHETS RADIOACTIFS	9
1.1 ORIGINES DES DECHETS NUCLEAIRES	9
1.2 LES DIFFERENTES CLASSES DE DECHETS.....	11
1.3 LA GESTION DES DECHETS NUCLEAIRES HAUTEMENT RADIOACTIFS A VIE LONGUE .	12
1.4 STOCKAGE EN FORMATION GEOLOGIQUE PROFONDE	14
1.5 CONCLUSION	18
2 SORPTION AUX INTERFACES SOLIDE-LIQUIDE.....	19
2.1 ENJEU DE L'ETUDE DES PROCESSUS DE SORPTIONS	19
2.2 SURFACE ET INTERFACE : DEFINITIONS	21
2.3 SORPTION OU ADHESION : DIFFERENTES APPROCHES.....	22
2.3.1 Sorption	22
2.3.2 Adhésion.....	27
2.4 LES DIFFERENTS MECANISMES DE SORPTION AUX INTERFACES SOLIDE-LIQUIDE	29
2.4.1 Précipitation / dissolution et précipitation de surface.....	30
2.4.2 Modèle d'échange d'ions	31
2.5 MODELES DE SORPTION PAR COMPLEXATION DE SURFACE	34
2.5.1 Définition de la charge de surface	35
2.5.2 Point de charge nulle (PZC ou PCN), Point isoélectrique (PIE)	37
2.5.3 Equilibres de complexation de surface	39
2.5.3.1 Différents types de correction coulombienne	40
2.5.3.2 Différents types de complexes de surface	49
2.5.3.3 Différents types de modélisation des sites réactifs	52
2.5.3.4 Conclusion et remarques	61
2.5.4 Méthodes de détermination des propriétés acido-basiques de surface	63
2.6 CONCLUSION	71
3 CHOIX DES SYSTEMES MATERIAUX SORBANTS - ELEMENTS SORBES : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	72
3.1 LES APATITES	73
3.1.1 Généralités	73
3.1.2 Structure cristallographique de l'hydroxyapatite et de la fluoroapatite	74
3.1.3 Caractérisation des interfaces apatite-solution et propriétés acido-basiques de surface des apatites	75
3.1.4 Propriétés de sorption des apatites.....	79
3.2 OXY-HYDROXYDES DE FER ET D'ALUMINIUM	82
3.2.1 Généralités	82
3.2.1.1 Oxy-hydroxydes de fer	82

3.2.1.2	Oxy-hydroxydes d'aluminium	87
3.2.2	<i>Structure cristallographique, morphologie et sites de surface</i>	89
3.2.2.1	Goethite et hématite	89
3.2.2.2	Alumine- γ	96
3.2.3	<i>Dissolution et spéciation en solution des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium</i> 96	
3.2.4	<i>Acido-basicité de surface des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium</i>	97
3.2.5	<i>Propriétés de sorption des oxy-hydroxydes de fer</i>	103
3.3	LE SELENIUM ET LE CADMIUM	103
3.3.1	<i>Le sélénium</i>	103
3.3.2	<i>Le cadmium</i>	107
4	TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES	110
4.1	PHMETRIE ET TITRAGE POTENTIOMETRIQUE	110
4.1.1	<i>Principe des mesures en pHmétrie</i>	110
4.1.1.1	Matériel	110
4.1.1.2	Electrodes de pH et notion d'activité	111
4.1.1.3	Principe des mesures de pH	112
4.1.1.4	Interaction entre électrodes et suspensions	121
4.1.1.5	Conclusion	130
4.1.2	<i>Les titrages potentiométriques</i>	131
4.1.2.1	Matériel	131
4.1.2.2	Méthode	132
4.1.2.3	Description de la méthode de traitement des courbes de titrage	133
4.2	ZETAMETRIE	139
4.2.1	<i>Principe</i>	139
4.2.2	<i>Matériel et méthode</i>	140
4.3	EXPERIENCES DE SORPTION EN BATCH ET METHODE D'ANALYSE PAR SPECTROMETRIE D'EMISSION AU PLASMA (ICP/OES)	141
4.3.1	<i>Les expériences en 'batch'</i>	141
4.3.2	<i>Principe des mesures réalisées par ICP/OES</i>	143
4.3.3	<i>Capacités et avantages de la méthode d'analyse par ICP/OES</i>	143
4.3.4	<i>Matériel et méthode</i>	144
4.4	METHODE D'ANALYSE EN SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X : XPS	145
4.4.1	<i>Capacités et avantages de la méthode</i>	145
4.4.2	<i>Principe de base</i>	145
4.4.3	<i>Traitement des spectres obtenus par XPS</i>	148
4.4.4	<i>Matériel et méthodes</i>	150
4.4.5	<i>Déplacement chimique</i>	151
4.4.6	<i>Quantification en XPS</i>	151
4.5	AUTRES TECHNIQUES D'ANALYSE	153
4.5.1	<i>Mesures de surface spécifique et de porosité</i>	153
4.5.2	<i>Granulométrie</i>	153
4.5.3	<i>Mesures par analyse thermique différentielle et analyse thermo-gravimétrique (ATD/ATG)</i>	154
4.5.4	<i>Imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB) et en microscopie électronique à transmission (MET)</i>	154
4.5.5	<i>Mesures par diffraction de rayons X (XRD)</i>	154
4.5.6	<i>Spectrométrie infra-rouge en transmission (IR)</i>	154
5	CARACTERISATION DES SOLIDES ETUDIES	155

5.1	APATITES : HYDROXYAPATITE (HAP) ET FLUOROAPATITE (FAP)	155
5.2	OXY-HYDROXYDES DE FER.....	163
5.3	OXYDE D'ALUMINIUM.....	172
6	SORPTION SUR APATITES : RESULTATS.....	175
6.1	PLAN DE L'ETUDE.....	175
6.2	SORPTION DU SELENIUM SUR POUDRE D'APATITE.....	175
6.2.1	<i>Rappel des résultats de sorption du sélénium obtenus par Monteil-Rivera et al. (1999 et 2000)</i>	175
6.2.2	<i>Conditions de sorption du sélénium sur apatite</i>	176
6.2.3	<i>Cinétiques et isothermes de sorption</i>	177
6.2.4	<i>Quantification de la sorption du sélénium en fonction du pH</i>	179
6.2.5	<i>Désorption du sélénium</i>	182
6.2.5.1	Lavage des poudres 'sur filtre'.....	183
6.2.5.2	Cinétique de désorption du sélénium.....	185
6.3	DETERMINATION DU MECANISME DE SORPTION DU SELENIUM SUR APATITE.....	187
6.4	APPORT DES MESURES XPS DANS L'ETUDE DES SORPTIONS.....	189
6.4.1	<i>Observations</i>	189
6.4.1.1	Evolution sous faisceau des spectres XPS.....	190
6.4.1.2	Détermination de la forme chimique du sélénium sorbé et de la forme chimique vers laquelle cet élément évolue sous faisceau.....	191
6.4.1.3	Stoechiométrie de surface des apatites.....	194
6.4.2	<i>Profondeur de pénétration du sélénium dans la structure apatitique</i>	196
6.4.2.1	Calculs et comparaison des rapports Se/P.....	197
6.4.2.2	Analyses XPS sur les cristaux de fluoroapatite.....	199
6.4.2.3	Détermination de la profondeur de pénétration des ions sorbés dans la matrice apatitique à l'aide d'un modèle mathématique.....	201
6.5	COMPARAISON DE LA SORPTION DU CADMIUM ET DU SELENIUM SUR APATITE.....	208
6.5.1	<i>Conditions de sorption du cadmium sur apatite</i>	209
6.5.2	<i>Quantification de la sorption du cadmium sur apatite</i>	209
6.5.3	<i>Mécanisme de sorption du cadmium</i>	211
6.5.4	<i>Forme chimique du cadmium sorbé à 75 ou 30 °C</i>	215
6.5.5	<i>Localisation du cadmium sorbé</i>	217
6.5.5.1	Calcul des rapports ICP et XPS.....	217
6.5.5.2	Résultats de modélisation des rapports XPS.....	219
6.6	CONCLUSIONS.....	222
7	SORPTION SUR LES OXY-HYDROXYDES: RESULTATS.....	226
7.1	CARACTERISATION DES PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE SURFACE.....	226
7.1.1	<i>Conditions expérimentales des titrages potentiométriques des suspensions de poudres étudiées</i>	227
7.1.2	<i>Principales observations réalisées sur les courbes de titrage</i>	229
7.1.3	<i>Influence de l'évolution du solide au cours des titrages</i>	231
7.1.3.1	Stabilité de l'alumine- γ en solution.....	231
7.1.3.2	Stabilité de la goéthite et de l'hématite en solution.....	241
7.1.4	<i>Influence de la cinétique des titrages</i>	245
7.1.5	<i>Influence de la solubilité des matériaux</i>	251
7.1.6	<i>Influence des impuretés</i>	254
7.1.6.1	Comparaison des valeurs de PZC et de PIE.....	255
7.1.6.2	Influence du lavage des poudres.....	256
7.1.6.3	Dosage des sulfates et du calcium.....	258

7.1.6.4	Influence des carbonates	262
7.1.7	<i>Résultats de modélisation des courbes de titrage</i>	268
7.1.7.1	Modélisation des courbes de titrage de l'alumine.....	268
7.1.7.2	Modélisation des courbes de titrage de la goethite et de l'hématite	273
7.1.8	<i>Conclusion sur les propriétés acido-basiques des oxydes</i>	277
7.2	SORPTION DU SELENIUM SUR LA GOETHITE ET L'HEMATITE.	278
7.2.1	<i>Influence de différents paramètres sur la sorption du sélénium sur hématite</i>	278
7.2.2	<i>Comparaison de la sorption du sélénium sur goethite et hématite</i>	282
7.2.3	<i>Apport de l'XPS dans l'étude des sorptions</i>	286
7.2.4	<i>Mécanisme de sorption du sélénium</i>	289
7.2.5	<i>Modélisation de la sorption du sélénium</i>	293
CONCLUSION GENERALE		297
BIBLIOGRAPHIE		302
ANNEXES.....		337
ANNEXE 1 : ACTIVITE IONIQUE ET COEFFICIENTS D'ACTIVITE.....		337
ANNEXE 2 : MODELISATION DES COURBES DE SORPTION PAR LE MODELE 2-pK.....		340
ANNEXE 3 : SPECTROMETRIE D'EMISSION AU PLASMA ICP/OES		345
ANNEXE 4 : ZETAMETRIE		348
ANNEXE 5 : CONDITIONS D'ANALYSE EN XPS		352
ANNEXE 6 : CALCULS DES PARAMETRES T(E) ET $\lambda(E)$		353
ANNEXE 7 : SPECTRES XPS DE REFERENCE DU SELENIUM ET METHODE POUR DECOMPOSER LES PICS SeL3M45M45 ET Se3P.....		357
ANNEXE 8 : MODELES DEVELOPPES POUR DETERMINER LA PROFONDEUR DE PENETRATION DU SELENIUM (OU DU CADMIUM) DANS LA STRUCTURE APATITIQUE		361
ANNEXE 9 : CARACTERISATION PAR XPS DES OXY-HYDROXYDES DE FER (GOETHITE ET HEMATITE) ET D'ALUMINIUM (ALUMINE- γ ET BAYERITE)		369
ANNEXE 10 : COMPLEXES SUSCEPTIBLES D'ETRE FORMES EN SURFACE DE LA GOETHITE ET DE L'HEMATITE EN PRESENCE DE Se ^{IV} OU Se ^{VI}		374

Introduction

Le problème des déchets nucléaires

Dans le contexte économique et politique actuel, les problèmes posés par les déchets nucléaires revêtent une importance capitale. La France a engagé un vaste programme électronucléaire dont le développement doit encore se poursuivre sur 20 ou 30 ans, sinon plus. Ce choix a permis non seulement de réduire la dépendance énergétique, mais également la pollution atmosphérique et l'effet de serre engendrés par les rejets produits par les combustions traditionnelles. En contrepartie, il a entraîné l'apparition et l'accumulation de déchets radioactifs.

Ceci a amené le parlement français à voter la loi du 30 décembre 1991 (loi n°91-1381 ou loi "Bataille"), stipulant les conditions pour la mise en oeuvre d'une politique de gestion des déchets à vie longue. Cette loi définit trois axes (Schapira, 1997) :

- Réduire le volume et la nocivité des déchets radioactifs à vie longue (en les séparant et en les transmutant en éléments non radioactifs ou à vie courte),
- Etudier le stockage en formation géologique profonde avec l'option de réversibilité (possibilité de reprendre les colis de déchets dans l'éventualité où de nouveaux moyens de traitement seraient mis au point),
- Développer les techniques de conditionnement (pour assurer un confinement durable) ainsi que les méthodes d'entreposage de longue durée.

C'est autour de ces thèmes que les recherches doivent être conduites en vue de présenter, devant le parlement en 2006, les principales options de gestion de ces déchets.

Dans ce contexte, des programmes nationaux ont été initiés pour contribuer à ces recherches. Ainsi, le présent travail a été effectué dans le cadre du GdR "PRACTIS" CNRS-CEA-EDF-ANDRA (Groupement de Recherche "Physico-Chimie des Actinides et autres Radioéléments en Solution et aux Interfaces").

Le stockage en formation géologique profonde : enjeu de l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide

L'une des options envisagées en France est le stockage des **déchets radioactifs à vie longue** en sites géologiques profonds (deuxième axe de recherche défini par la loi de 1991). Les recherches doivent permettre à la fois de concevoir de tels sites (choix des emplacements, norme de construction...) mais également et avant tout, d'assurer leur **sûreté à long terme**, c'est à dire sur plusieurs millions d'années. On doit donc prévoir l'éventualité que les eaux souterraines parviennent à dissoudre les colis de déchets et à libérer les radionucléides, qui pourraient alors migrer vers la biosphère.

La sûreté des sites est fondée sur le **concept de barrières multiples** représentées par la matrice de stockage des déchets, l'enveloppe métallique des colis, les barrières ouvragées (ou artificielles)

composées de matériaux absorbants, et enfin la barrière naturelle constituée des roches et sédiments entourant le site géologique. Le principal phénomène **retardateur de la migration** dans la barrière naturelle et les barrières ouvragées est fondé sur leur capacité à fixer par sorption les radionucléides dissous dans les eaux souterraines.

Dans ce contexte, **la caractérisation des propriétés physico-chimiques des surfaces et des mécanismes de sorptions aux interfaces solide-liquide** revêt une importance primordiale.

Dans un premier temps, il s'agit de passer en revue l'ensemble des systèmes envisageables afin d'établir des **bases de données** fiables concernant les propriétés de rétention des matériaux. Le deuxième objectif consiste à mieux comprendre les différents **mécanismes de sorption** mis en jeu à l'échelle atomique avec pour objectif final l'**élaboration de modèles** quantifiant les données de sorption et représentant le mieux possible l'ensemble des processus qui interviennent. Ces modèles doivent ensuite être introduits dans les **calculs prévisionnels du transport** des radionucléides dans les différentes barrières. Ils sont donc déterminants pour la prévision de la sûreté à long terme des centres de stockage. Enfin, dans un troisième temps, des vérifications portant sur la pertinence de ces calculs devront être effectuées 'in situ' dans différents laboratoires souterrains.

Notons que l'élaboration de bases de données ainsi que la connaissance des mécanismes de sorption sont non seulement nécessaires dans le cadre du stockage de déchets nucléaires mais également dans le cadre de la migration ou du stockage **d'éléments toxiques** pour l'environnement tels que Hg, Cd, Pb...

Choix des systèmes étudiés

Notre étude a porté sur des matériaux couramment trouvés dans les sols et les roches, susceptibles de jouer un rôle important dans les barrières artificielle et naturelle. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à des matériaux capables de fixer des éléments donnant des **espèces anioniques** en solution aqueuse. En effet, ces espèces ont tendance à se fixer assez peu sur les matériaux argileux fréquemment envisagés actuellement comme matériaux constitifs des barrières ouvragée ou naturelle.

L'élément type choisi est le **sélénium**, élément donnant les espèces anioniques SeO_3^{2-} (sélénite) ou SeO_4^{2-} (sélénate). Ce choix se justifie de par le comportement dans l'environnement de cet élément qui devient toxique à partir d'un certain seuil. Par ailleurs, l'isotope ^{79}Se (de période ≈ 65000 ans) est un des produits de fission de l'uranium qui contribue à la radioactivité de longue durée des déchets radioactifs.

Les matériaux envisageables pour pallier au manque d'affinité des argiles pour le sélénium appartiennent à deux catégories : d'une part **les apatites**, des phosphates de calcium principaux constituants des os et des dents et d'autre part **les oxy-hydroxydes** de fer, présents en abondance dans les sols et les roches mais également produits de corrosion.

Les apatites - hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ - ont été proposées comme matrice de stockage ou bien comme additifs aux barrières de confinement du fait de propriétés

remarquables telles que leur grande stabilité sous l'effet des hautes températures, sous l'effet des radiations et leur capacité à retenir des espèces par substitution d'un des groupements constitutifs du leur réseau cristallin. Elles peuvent, notamment, fixer des espèces anioniques, telles que le sélénium (Monteil-Rivera et al., 1999).

Quant aux oxy-hydroxydes de fer, ils passent depuis longtemps pour être d'importants régulateurs des taux de substances toxiques dans l'environnement (Jenne, 1968).

Par ailleurs, au sein du GdR PRACTIS, l'un des groupes de travail s'est vu confier la tâche de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques aux interfaces solide-liquide et de valider les méthodes de modélisation, à l'aide de matériaux servant de référence. Un programme d'étude inter-laboratoire a été donc entrepris sur un solide 'de référence' : la goethite (FeOOH). Cette étude, particulièrement enrichissante, de par la mise en commun des compétences, a permis d'échanger des idées, de comparer les techniques et les interprétations des résultats obtenus dans les différents laboratoires qui ont participé à cette étude, dont le CECM où s'est effectué le travail de thèse présenté ici.

D'autres matériaux (alumine γ , silice et hématite) et un autre élément (le cadmium) ont été également utilisés pour comparaison afin de mieux comprendre les phénomènes rencontrés.

Objectifs et méthodes

Notre objectif est d'acquérir une meilleure connaissance des interfaces solide-liquide et des différents mécanismes de sorption mis en jeu lors de la fixation du sélénium (et du cadmium) sur des matériaux de type apatitique et oxy-hydroxyde de fer. Au vu des divergences qui apparaissent souvent dans la littérature à ce sujet, nous avons souhaité analyser en détail leurs causes et améliorer la précision des résultats qui servent de base à la modélisation de la sorption, puis à la modélisation de la migration de ces éléments.

Notre approche est basée sur le croisement des résultats de différentes méthodes expérimentales permettant de quantifier les sorptions et de caractériser le solide aussi bien en volume qu'en surface. Nous avons cherché également à déterminer les phénomènes à l'origine des imprécisions. Les principales techniques abordées sont :

- ✓ Analyse élémentaire du solide et des solutions par spectrométrie d'émission au plasma (ICP-OES),
- ✓ Détermination de l'acido-basicité et de la charge de surface par pHmétrie et zétamétrie,
- ✓ Observations des solides par microscopie électronique à balayage et à transmission,
- ✓ Caractérisation de la structure cristallographique par diffraction de rayons X,
- ✓ Détermination de la surface spécifique et de la porosité par adsorption d'un gaz (méthode BET...),
- ✓ Analyse thermo-gravimétrique (ATD/ATG),
- ✓ Analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS).

Plan du mémoire

Dans un premier chapitre, notre exposé aborde le problème de la gestion des déchets radioactifs et introduit la nécessité d'acquérir des connaissances sur les processus de sorption aux interfaces solide-liquide.

Dans le deuxième chapitre, nous avons essayé de décrire de la manière la plus complète possible les phénomènes de sorption et les différentes méthodes pour les modéliser, sans négliger certaines méthodes peu courantes encore mais qui pourraient dans l'avenir prendre de l'importance. Cette approche a produit un texte relativement long, dont certaines parties pourraient être passées en première lecture mais qui, à notre avis, sera utile pour les futurs travaux dans ce domaine.

Le troisième chapitre regroupe une étude bibliographique consacrée aux matériaux étudiés dans ce travail (apatites et oxy-hydroxydes) et à leurs propriétés de sorption, ainsi qu'aux propriétés des éléments sorbés, sélénium et cadmium.

Le quatrième chapitre décrit les techniques expérimentales et les méthodes de modélisation utilisées alors que le cinquième donne les résultats de la caractérisation des solides étudiés.

Le sixième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux de sorption sur apatite, les résultats de caractérisation acido-basique et de sorption sur les oxy-hydroxydes faisant l'objet du dernier chapitre.

Dans les conclusions générales, nous tentons de faire une comparaison et un bilan des résultats de sorption sur apatite et oxy-hydroxydes. Nous proposons également des voies afin de mieux comprendre encore les phénomènes qui ont lieu aux interfaces solide-liquide, notamment en utilisant des solides plus purs et mieux définis du point de vue de leur structure et de leur morphologie.

1 La gestion des déchets radioactifs

1.1 Origines des déchets nucléaires

Les utilisateurs de sources radioactives, producteurs de déchets, sont nombreux et variés, à la fois dans le domaine scientifique (laboratoire de recherche, radiochimistes...), médical (scintigraphie, traitement de cancers, diagnostics, mesures physiques...) ou encore agroalimentaire (alternative à la pasteurisation...). Néanmoins, la majorité des déchets radioactifs est issue des activités entourant la **production d'énergie dans les centrales nucléaires**, tant au niveau de l'extraction de l'uranium, des procédés d'enrichissement du minerai que du fonctionnement des réacteurs eux-mêmes (Schapira, 1997).

Pour se faire une idée, la production française de déchets nucléaires par habitant et par an correspond à environ 1 kg (avec seulement 20 g de déchets de haute radioactivité), ce qui est peu comparé à l'ensemble des déchets produits (y compris les déchets industriels) soit 2500 kg (Leconte, 2002).

Lors de **l'extraction de l'uranium** (l'uranium naturel contient ^{235}U à hauteur de 0,7 %), des déchets apparaissent à partir du minerai extrait. Après extraction chimique, selon un procédé généralement fondé sur une solubilisation sélective de l'uranium dans un acide à chaud, la totalité de l'uranium non extrait, soit quelques %, et de ses descendants se retrouvent sous forme de résidus insolubles. Ces déchets se caractérisent par une faible activité (quelques mCi d'émetteurs alpha par tonne) et par une durée de vie très longue, gouvernée par la période de 77000 ans du thorium ^{230}Th . Ces déchets sont classés parmi les déchets type B. La solution adoptée pour leur gestion est un stockage nécessitant à la fois une stabilisation du site, une surveillance ainsi qu'une couverture par un matériau de faible perméabilité (argile) pour empêcher les émanations de radon ^{22}Rn . En effet, l'inhalation de ce gaz, dont les descendants peuvent être fixés au niveau des poumons, représente le principal risque radiologique lié à ce type de déchet.

Des déchets, résidus de faible activité à vie très longue, apparaissent également lors du **procédé d'enrichissement isotopique** de l'uranium. Le procédé le plus répandu reste le procédé par diffusion gazeuse (hexafluorure d'uranium).

Quant au fonctionnement du **réacteur lui-même**, quelques dizaines de tonnes de combustible enrichi (composition ^{235}U 3%, ^{238}U 97%) sont chargées chaque année pour son fonctionnement. Ce combustible voit sa composition fortement modifiée suite aux réactions nucléaires se produisant dans le réacteur. La quasi-totalité de la radioactivité engendrée se retrouve alors dans le combustible utilisé.

Deux catégories de corps radioactifs sont présentes dans le combustible au déchargement :

- Les **actinides**, noyaux lourds formés par captures successives de neutrons à partir des isotopes 235 et 238 de l'uranium. Ils recèlent la plus grande partie de la radioactivité contenue dans le combustible et ils font l'objet des recherches les plus poussées concernant leur gestion. Ils sont classés en deux catégories :

- les **actinides majeurs** : uranium (95%) et plutonium (1%). Ce dernier est formé par irradiation de l'uranium 238. Ces deux espèces sont revalorisés actuellement en tant que nouveau combustible.
- les **actinides mineurs** : neptunium, américium et curium (< 0,1%) sont quant à eux, jusqu'à présent, toujours considérés comme des déchets. Ils pourraient faire l'objet d'une 'séparation poussée' à l'avenir. En effet, débarrassés de ces éléments, les déchets restant perdraient alors beaucoup plus vite leur radioactivité alors que les produits séparés devraient faire l'objet d'une gestion nouvelle : la transmutation ou bien le conditionnement spécifique.
- Les **produits de fission (PF)** ou fragments de la fission de l'uranium. Certains sont à vie moyenne de l'ordre de 30 ans comme le césium ^{137}Cs ou ^{90}Sr . D'autres sont à vie très longue comme ^{79}Se - sélénium, ^{93}Zr - zirconium, ^{99}Tc - **technétium**, ^{107}Pd - palladium, ^{129}I - **iode**, ^{135}Cs - césium, ^{126}Sn - étain, ^{152}Sm - samarium. Certains de ces éléments (notés en gras), contrairement aux actinides, présentent des propriétés chimiques de solubilité et de mobilité au sein de la biosphère particulièrement élevées qui en font des éléments potentiellement beaucoup plus dangereux pour l'homme compte tenu qu'ils pourraient être ingérés. Leur séparation du reste du combustible permettrait d'assurer leur confinement dans des matrices spécifiques.

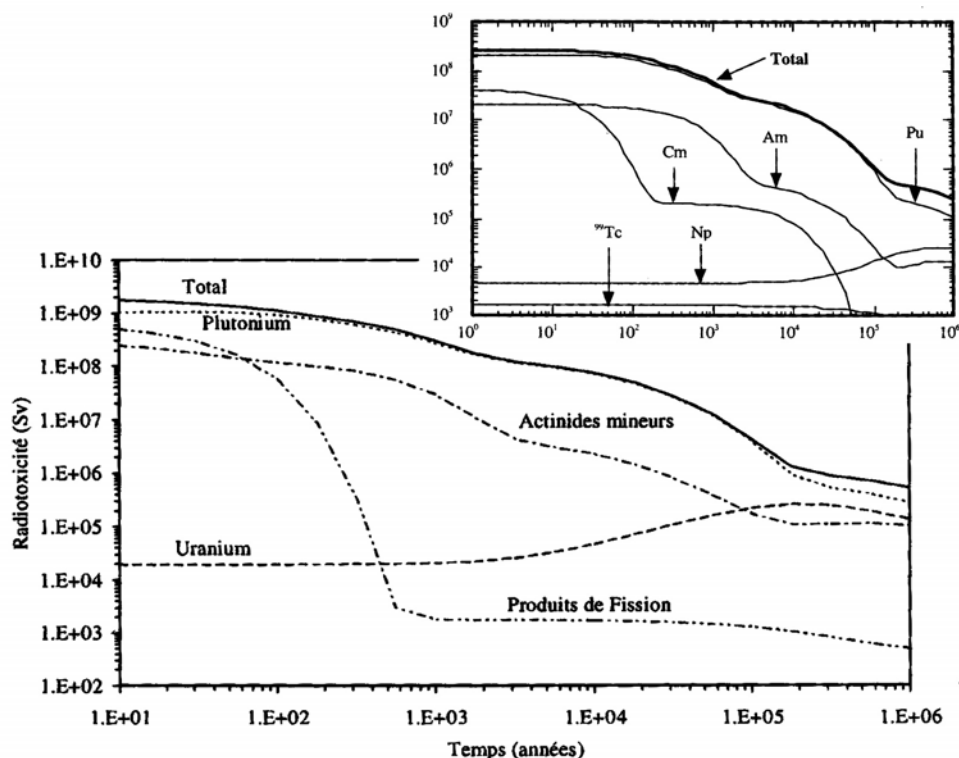


Figure 1-1: Représentation de la radiotoxicité (en risque potentiel par ingestion : unité en doses exprimées en Sv/TWhé) des composants du combustible nucléaire irradié d'après Boullis (1997). En incrustation : contribution à la radiotoxicité du combustible usé (après 3 ans de refroidissement) des actinides mineurs Am, Cm et Np, ainsi que celle de Tc (un produit de fission à vie longue) d'après Schapira (1997)

L'ensemble des éléments radioactifs que nous venons de citer se caractérise par des **effets radiotoxiques** plus ou moins importants ainsi que par des **mobilités** au sein des milieux géologiques très variables. On notera en particulier le rôle du plutonium dont la radiotoxicité à long terme domine

la radiotoxicité de l'ensemble du combustible (**Figure 1-1**). Cependant certains radionucléides tels ^{129}I , ^{99}Tc , ^{135}Cs dont la radiotoxicité est moindre peuvent représenter finalement une plus grande menace. En effet, ces éléments s'avèrent très mobiles dans la biosphère, ils pourraient donc parvenir éventuellement jusqu'à l'homme plus facilement que d'autres éléments.

1.2 Les différentes classes de déchets

Classe de déchets	A	B	C
Origine	Installations nucléaires, laboratoires de recherche, analyses médicales, industriels...	Usines du cycle du combustible (fabrication et retraitement)	Traitement du combustible usé
Types de déchets	Combinaisons, vêtements matériels contaminés, tuyauterie, résines échangeuses d'ions, vannes, pièces mécaniques....	Coques* et embouts compactés**, ciments bétons, boue de précipitation...	Solutions d'activation et de produit de fission
Niveau de radioactivité (Activité)	Faible 1% de la radioactivité totale engendrée par les déchets	Moyenne 10% Peu de dégagement de chaleur	Forte 90% Forte chaleur dégagée
Volume	90% en 2020 $\approx 500000\text{m}^3$ (incinération et compactage)	10% en 2020 $\approx 60000\text{m}^3$	<1% en 2020 $\approx 5000\text{m}^3$
Durée de vie (période ou demi-vie)	Période inférieure à 30 ans La radioactivité devient négligeable au bout de 300 ans.	Vie longue à très longue	Vie longue à très longue
Gestion : Stockage ? Retraitement ? Autre...	Anciennement stockage dans le Centre de la Manche (complet), actuellement stockage au centre de Soulaines dans l'Aube (site de surface contrôlé avec utilisation de blocs de béton).	Stabilisation au sein de matrice bitume (supprimée désormais) ou à base de ciment pour les boues, colis de déchets compactés pour les coques et embouts. Actuellement en attente (entreposage provisoire) >>> Stockage en zone profonde?	Retraitement partiel du combustible puis incorporation dans des verres. Actuellement en attente (entreposage provisoire) >>> A l'avenir : stockage en zone profonde?

* coques : tronçons de gaine métallique ayant contenu le combustible des réacteurs à eau sous pression

** embouts : pièces qui constituent les extrémités des assemblages de combustible.

Tableau 1-1: Classement des différents types de déchets radioactifs. Un quatrième groupe pourrait être ajouté regroupant des déchets de très faible radioactivité (très gros volume). Ces déchets apparaissent par exemple lors du démantèlement des installations nucléaires.

La mise en place d'une classification des résidus radioactifs en trois groupes (voire 4 groupes) s'est faite de manière naturelle suivant l'importance de leur effet radiotoxique compte tenu de :

- leur niveau de radioactivité,
- leur durée de vie quantifiée par la période ou demi-vie (période au bout duquel l'activité du déchet est divisée par deux).

Pour chacun de ces groupes (**Tableau 1-1**), la solution la plus adaptée a été envisagée (ou bien est à l'étude) compte tenu de leur radioactivité et des risques pour l'environnement et pour l'homme qui en découlent.

Chaque type de déchet nécessite à la fois la conception d'un **site de stockage** approprié (tenue dans le temps, protection contre les émissions de rayonnement et/ou de particules ou de gaz..) mais également d'une **matrice de stockage** capable de limiter voire d'arrêter une migration éventuelle des éléments radioactifs contenus à l'intérieur.

Les **colis de déchets élaborés** pour chaque type de résidus (solide ou liquide) peuvent être classés en différents groupes suivant la nature de la matrice utilisée : les colis de déchets bitumés, les colis à base de liants hydrauliques (ciments, mortiers, bétons), les colis de déchets vitrifiés, les colis de déchets compactés (pour les déchets technologiques métalliques – dans ce cas pas de matrice), et les colis de combustibles usés (encore en cours d'étude).

Des études poussées sur ces différentes **matrices de conditionnement** sont menées parallèlement aux études sur le stockage et l'entreposage afin de les concevoir les plus résistantes possibles et de prévoir leur évolution dans le temps et sous contraintes (hautes températures, possibilité de dégâts par irradiation, de déformation – gonflement suite à l'émission de gaz...).

1.3 La gestion des déchets nucléaires hautement radioactifs à vie longue

La gestion des déchets nucléaires à vie longue et à haute activité (type C) pose les problèmes les plus importants à l'heure actuelle. Les difficultés rencontrées sont à la fois :

- **Scientifiques:** nécessité d'appréhender les phénomènes qu'ils vont induire et les problèmes qui en découlent (par exemple les effets de la radioactivité et de la température sur l'évolution du milieu géologique environnant les déchets, les problèmes de contamination éventuelle de la biosphère et comment s'en prémunir...),
- **Technologiques:** lorsque les autorités auront choisi une solution afin de résoudre le problème des déchets nucléaires, sera -t-on capable d'appliquer effectivement sur le terrain les concepts élaborés en laboratoire compte tenu des contraintes techniques (changement d'échelle) économiques, ou de sécurité ? L'option de réversibilité du stockage sera-t-elle effective?
- **et éthiques** (responsabilité vis-à vis des générations futures).

Les solutions envisagées pour la gestion des déchets sont multiples:

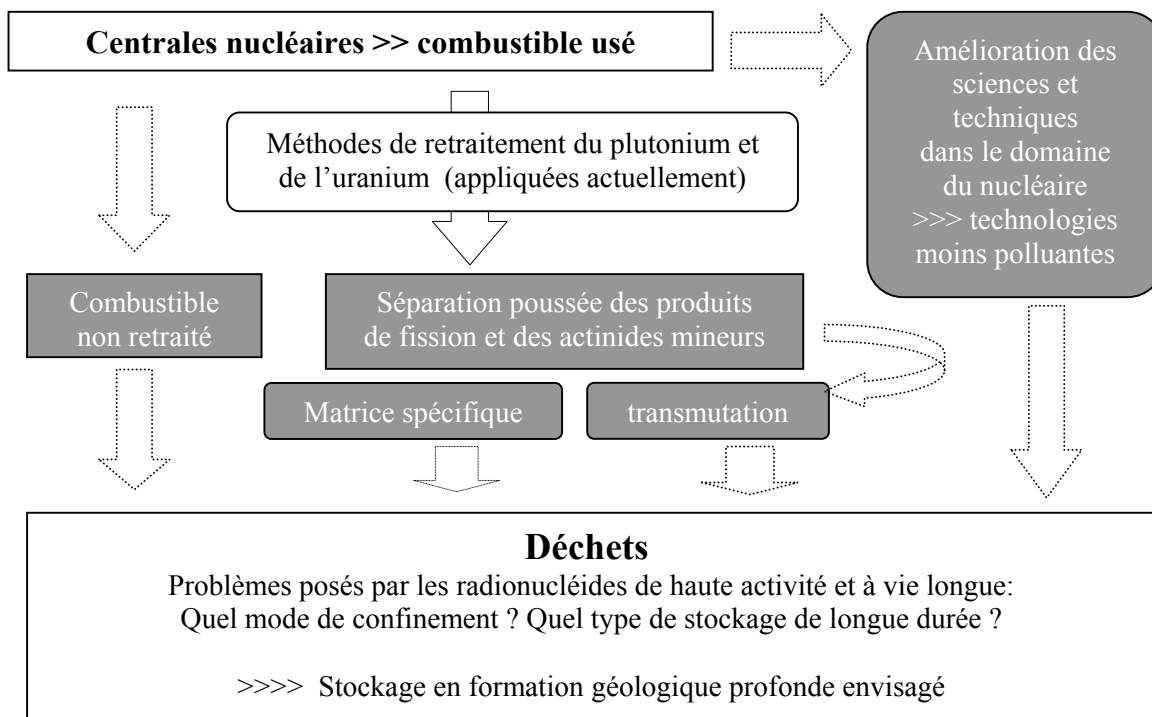


Figure 1-2: Les différentes solutions proposées pour gérer les déchets nucléaires de haute activité et à vie longue afin de réduire leur quantité, leur volume, leur radiotoxicité ou bien leur mobilité éventuelle.

Compte tenu de la proximité de la date à laquelle une décision parlementaire doit être prise (2006) et compte tenu de l'avancée des recherches concernant non seulement la faisabilité technique des procédés de séparation poussée mais également la mise au point de réacteurs innovants ou dédiés à la transmutation des éléments les plus lourds, les possibilités de stockage doivent être envisagées comme les solutions les plus 'immédiates'.

De plus, dans l'état actuel des connaissances, quel que soit le traitement des déchets adopté ou le réacteur nucléaire envisagé, une certaine quantité de résidus demeurera inévitablement au final. Ces déchets 'ultimes' devront être, par la force des choses, conditionnés et stockés en attendant que de nouveaux traitements soient éventuellement mis en place.

La gestion des déchets nucléaires de faible et moyenne radioactivité à vie courte ne pose pas forcément des problèmes techniques insurmontables car on raisonne alors sur des **échelles de temps courtes** (éléments de demi-vie < 30 ans dont la radioactivité doit s' 'éteindre' au bout de 300 ans c'est-à-dire revenir à un niveau de radioactivité correspondant à celui de l'uranium naturel). Pendant ces périodes, une organisation de la société est en principe en mesure d'appliquer une surveillance et un contrôle. Dans la plupart des cas, il s'agit d'entreposage surveillé ou de stockage définitif en surface.

En revanche, la **gestion à long terme** des déchets nucléaires hautement radioactifs à vie longue pose des problèmes d'une autre dimension. On doit, en effet, apporter la preuve qu'on est capable de neutraliser l'action nocive de ces déchets sur des périodes de temps durant lesquelles on ne peut raisonnablement compter sur une surveillance institutionnelle.

Les études menées depuis plusieurs années, concernant les différents modes de conditionnement des déchets hautement radioactifs ainsi que des différentes possibilités de stockage à long terme, ont amené les chercheurs à privilégier, d'une part l'insertion des radionucléides sous forme d'oxydes dispersés dans une matrice amorphe par un procédé de **vitrification**, et d'autre part le **stockage en formation géologique profonde**. Différents projets de stockage ont retenu l'attention, entre autre : les envoyer dans le soleil, les enfouir au niveau des zones de subduction, au niveau du permafrost en Sibérie ou des zones sédimentaires sous-océaniques ou bien encore un entreposage dans des installations robustes et passives de surface ou sub-surface à long terme.

A l'heure actuelle, le combustible usé et les déchets vitrifiés issus du retraitement sont **entreposés 'provisoirement'** en toute sûreté en attente de décision. Aussi, pourquoi ne pas faire perdurer ce type de stockage par renouvellement des installations par exemple ? Une telle solution a la préférence de certains écologistes qui pensent qu'ainsi la surveillance des déchets sera effective de même que l'option de 'réversibilité' (possibilité de reprendre les déchets pour de futurs traitements). Cependant, il reste à envisager le coût de telles installations qui devraient être conçues pour perdurer plusieurs dizaines d'années voire quelques siècles. De plus, dans un futur plus éloigné, qu'advierait-il de ces installations alors en charge des nouvelles générations ?

Il apparaît, en fait, que **l'option de stockage en formation géologique profonde** reste la solution de référence car elle présente les avantages d'utiliser un milieu chimiquement, thermodynamiquement et mécaniquement très **stable** sur des échelles de temps géologiques, dont la surveillance peut être abandonnée après un certain temps compte tenu **des 'prédictions'** en matière de dégradation des matrices et des enveloppes des colis, de confinement et de migration éventuelle des éléments radiotoxiques.

Le stockage peut être envisagé de différentes manières :

- **Un stockage tel quel du combustible nucléaire**: après refroidissement en piscine (environ 50 ans ou plus) les assemblages de combustible seraient stockés définitivement en zone géologique profonde (cas de la Suède, la Finlande,...). Les Etats Unis, quant à eux, ont déjà commencé depuis 1999 à stocker des déchets de moyenne activité en formation géologique.
- **Un stockage après retraitement partiel (ou total ?)** assurant la séparation de certains éléments du reste du combustible usé et leur conditionnement spécifique. Actuellement, seuls Pu et U sont recyclés. Il s'agirait à l'avenir d'étendre cette séparation à d'autres éléments et en priorité aux actinides mineurs hautement radioactifs en vu de leur transmutation, le but étant de stocker des 'déchets ultimes' avec **des niveaux de radioactivité et des temps de stockage les plus faibles**.

1.4 Stockage en formation géologique profonde

L'ensemble des recherches entreprises doit aboutir à une estimation du **devenir des colis de déchets** après plusieurs siècles voire plusieurs milliers ou millions d'années et éviter une éventuelle contamination de la biosphère.

- **Conception des sites de stockage**

Des projets de construction de laboratoires expérimentaux souterrains (au total environ une vingtaine) sont menés par divers organismes nationaux de plusieurs pays en vue d'étudier in situ les conditions de stockage en formation géologique profonde.

En France, la construction du site de BURES (entre la Meuse et la Haute Marne) a été entreprise depuis 1999 sous l'autorité de l'ANDRA avec l'option 'réversibilité' de stockage. Des études en géochimie, géo-mécanique, thermique et hydrogéologie devraient y être menées à partir de 2003 (ANDRA, 1997).

Ce type de stockage reposerait sur une conception modulaire permettant la gestion distincte des différents types de colis disposés dans des alvéoles accessibles par des galeries de manutention. Un système de puits verticaux permettrait de descendre les colis à des profondeurs de l'ordre de 500 mètres. L'évacuation des calories se ferait par conduction et ventilation naturelle (répartition des colis sur de grandes surfaces)

- **Différentes phases au cours du stockage**

Au cours du stockage, selon le scénario établi par les chercheurs, plusieurs phases devraient se succéder compte tenu de la décroissance de la température et du niveau de radioactivité avec le temps.

Dans le cas des **déchets vitrifiés**, la température devrait demeurer aux alentours de **100°/200°C** au voisinage des colis pendant 100 ans environ. Afin de minimiser les effets de température, le refroidissement des colis devrait être assuré par des systèmes de ventilation naturelle prévus lors de la conception du site. Cependant, cette circulation d'air devrait apporter également une certaine humidité dans les zones de stockage. Aussi, il semble important de donner une estimation des conséquences d'un éventuel **régime diphasique (eau /vapeur) sur la pérennité des colis** ce qui implique la détermination des interactions chimiques susceptibles de se produire entre les colis de déchets et les matériaux de conditionnement (verre, béton, bitume, conteneur, étuis, gaine du combustible...). Ces interactions englobent les effets de **radiolyse de l'air** au contact des colis (possibilités d'apparition de gaz corrosifs) et les effets de **radiolyse de l'eau** (formation de nouveaux composés). Elles peuvent conduire à des effets de **déformations / gonflement** des colis dus à la production de gaz mais également à une accélération de la **corrosion** interne ou externe des sur-conteneurs. Des structures permettant le maintien en condition de corrosion sèche sont à envisager (dans ce cas, la dégradation est estimée à $\approx 1 \mu\text{m}$ par siècle). Ces interactions peuvent conduire également à la **dissolution** des verres avec formation à l'interface d'un gel protecteur résultant de la recondensation de la silice hydrolysée.

Enfin, aux interactions chimiques s'ajoutent les **dégâts d'irradiation (auto-irradiation)** qui conduisent à une désorganisation de la structure et donc une fragilisation des matrices de stockage mais également des conteneurs étanches qui assurent le rôle de confinement.

Dans l'éventualité où du **combustible usé non retraité devrait être stocké directement**, de nombreux mécanismes physico-chimiques entrent également en jeu : évolution du combustible lui-même (oxydes d'uranium et de plutonium) alors que la température décroît et que de l'hélium est produit, effet de la radiolyse sur la dissociation de la matrice d'oxydes, tenue dans le temps de la structure d'assemblage du combustible qui n'est pas conçu dans un but de confinement, évolution des

gaines du combustible...

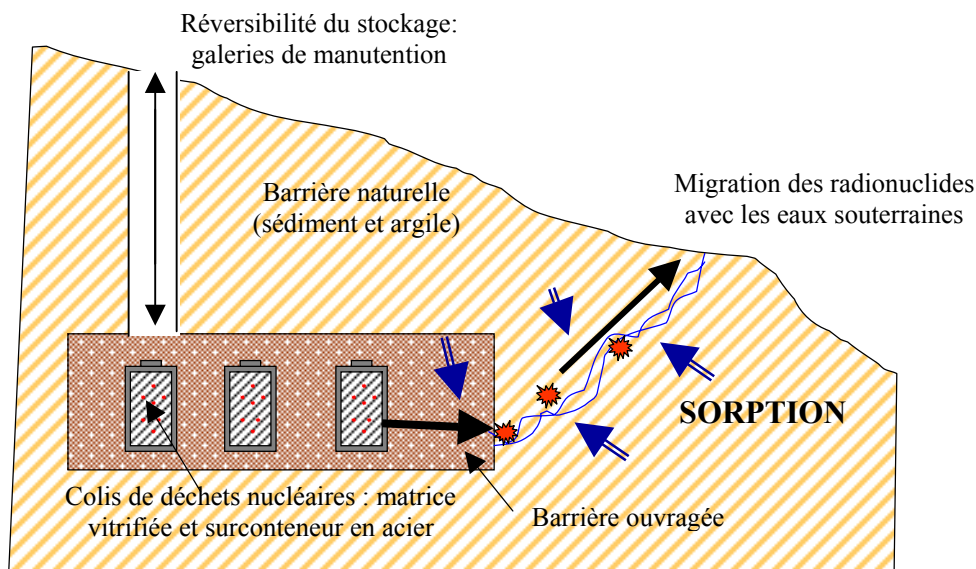


Figure 1-3 : Schéma d'un stockage en formation géologique profonde et de son évolution hypothétique au cours du temps.

A plus long terme, ajoutés aux comportements décrits précédemment, les eaux souterraines pourraient parvenir à s'infiltrer dans les zones de stockage entraînant **la corrosion externe des surconteneurs**. En France, des surconteneurs en acier doux sont prévus alors qu'en Suède des conteneurs en cuivre ont été retenus afin de réduire la corrosion. S'ensuivrait une lente dissolution des verres (lixiviation) où sont emprisonnés les radionucléides qui se retrouveraient alors libres de circuler dans le milieu.

Afin d'assurer la sûreté du stockage, le **concept multi-barrières** a été adopté afin de concevoir les sites. Il consiste à interposer entre les déchets et la biosphère une succession de barrières de différentes natures. L'ensemble de ces barrières aura un double rôle: empêcher la pénétration extérieure des eaux, et en cas d'échec, réduire la **migration éventuelle des radionucléides** libérés en utilisant les propriétés de rétention des matériaux qui les constituent. Outre la matrice de stockage et le surconteneur qui constituent une première barrière, les radionucléides, pour atteindre la biosphère, devront dans un premier temps traverser une **barrière ouvragée** (ou barrière artificielle) déposée dans les galeries de stockage tout autour des colis. En France sur le site de Bures, un mélange synthétique à base de composés argileux (la bentonite) est envisagé. Quant à la barrière naturelle représentée par la formation géologique entourant le site de stockage (formations argileuses pour le site de Bures), elle doit constituer la barrière ultime contre la migration des radionucléides.

Dans ces barrières, le principal facteur retardateur de la migration est lié aux phénomènes de sorption aux interfaces entre la phase aqueuse et les surfaces des phases solides. L'idéal serait, en fait, de **réduire suffisamment la mobilité** des radionucléides pour que le temps mis par ces derniers pour atteindre la biosphère soit nettement supérieur au temps nécessaire pour que leur radioactivité atteigne le seuil d'innocuité admis pour l'homme.

Or de nombreux paramètres entrent en jeu pour estimer le temps de migration des radionucléides pour atteindre la surface. Ce temps dépend fortement du **choix du site** (stabilité géologique par rapport à

l'activité sismique, à l'érosion naturelle, aux données hydrogéologiques et hydrodynamiques, à la capacité de rétention des matériaux...).

- **Nature géologique des sites envisagés pour le stockage en zone profonde**

A l'heure actuelle, les stockages en formation géologique profonde ne sont pas opérationnels (sauf aux Etats Unis). Les projets se limitent à la construction de laboratoires souterrains afin de simuler des conditions réelles de stockage. De par le monde, plusieurs types de milieux géologiques ont été envisagés :

- En France, les sites argileux de Marcoule dans le Gard et granitiques dans la Vienne ont été abandonnés au profit du **site argileux de Bures**. En effet, ce site présente, de manière naturelle, de remarquables propriétés d'étanchéité et de rétention ce qui constitue un avantage incontestable par rapport à des sites granitiques souvent fissurés. Sa construction nécessite, toutefois, un renforcement de la structure par étayage des galeries. Les milieux granitiques, écartés de prime abord, pourraient néanmoins servir de site lors de l'implantation d'un second laboratoire.
- Des **mines de sels** constituent les sites de stockage privilégiés en Allemagne. Il s'agit de très bons milieux, cependant leurs ressources en sel pourraient être éventuellement exploitées dans le futur. Or en France, la loi stipule explicitement que soit choisi un lieu pour lequel aucune exploitation n'est envisageable ni dans le présent, ni dans l'avenir.
- Des **milieux granitiques** ont été adoptés en Finlande, en Suède.
- Des **roches sédimentaires** pourraient accueillir les déchets de haute activité au Japon (parallèlement au projet de stockage en milieu granitique).

- **Mobilisation des compétences**

L'ensemble des recherches menées autour de la conception des futurs sites de stockage a regroupé des compétences très variées :

- des **géologues** (études géochimiques, sismiques ou hydrogéologiques, dynamique des phénomènes à l'échelle des temps géologiques),
- des **mécaniciens** afin de déterminer entre autre les propriétés des matériaux argileux (problèmes posés par le gonflement des argiles) mais également les propriétés des matériaux de confinement (les verres, les conteneurs) (Escoffier, 2000 ; Ramambasoia , 2000),
- des **chimistes** (propriétés chimiques de rétention des barrières), des **électrochimistes** (lutte contre la corrosion), des **radiochimistes**....,
- des **physiciens** et **mathématiciens** afin de concevoir des modèles et réaliser des simulations - création du GDR MOMAS (modélisation mathématique et simulations numériques),
- des archéologues ou plutôt **archéomètres** (Dillmann, 2001; Pons 2001) afin d'étudier les produits de corrosion d'analogues archéologiques dans le but d'établir un parallèle avec la corrosion à long terme des sur-conteneurs (prévoir leur tenue dans le temps et optimiser la composition des alliages).

De plus, les sols sont constitués non seulement par un ensemble de roches, sédiments, particules mobiles, **colloïdes minéraux** dont les propriétés peuvent être différentes de celles du matériau massif

dont ils sont issus, mais également de **substances humiques, des bactéries et microorganismes** qui peuvent jouer un rôle non négligeable, et même capital, dans la migration des radionucléides (mobilité accrue ou bien réduite). On notera que ces substances et ces microorganismes peuvent être présents en profondeur dans certains sites géologiques. Le travail des radio-écologistes est donc venu naturellement s'ajouter à celui de l'ensemble des chercheurs mentionnés précédemment.

1.5 Conclusion

L'ensemble des recherches concernant la gestion des déchets nucléaires, et notamment leur stockage, a donné naissance à une **nouvelle science** qu'on pourrait appeler '**science du long terme et des grandes distances**'. En cherchant à déterminer les principaux mécanismes physico-chimiques qui interviennent dans le comportement des matrices de conditionnement et des radionucléides qu'elles contiennent, les chercheurs espèrent se projeter dans le temps grâce aux connaissances acquises par l'expérimentation ou l'étude d'analogues naturels ainsi que par les simulations effectuées, ceci afin d'évaluer les risques potentiels encourus et prendre toutes les mesures préventives nécessaires pour assurer la sûreté des stockages. Chaque recherche entreprise dans ce domaine permet de valider ou non les extrapolations réalisées et de se rapprocher un peu plus de la réalité.

Dans ce contexte, la caractérisation des propriétés physico-chimiques des surfaces et des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide demeure l'un des maillons essentiels des études qui doivent permettre de mieux comprendre dans sa globalité le phénomène de migration en milieu géologique.

Ce travail de thèse s'insère dans ce cadre et contribue, je l'espère, à une meilleure compréhension de ces mécanismes. Actuellement, la complexité du problème, auquel on est confronté, vient du nombre de paramètres à prendre en compte, paramètres dont il faut évaluer l'importance, chacun pris séparément. Un seul élément sous évalué, une hypothèse oubliée, un élément inattendu ou imprévisible (facteur climatique, désastre, guerre, explosion, exploitation du sous-sol dans le futur...) pourrait avoir des conséquences désastreuses et modifier dans son ensemble les données du problème.

Enfin, la sûreté des stockages en zone profonde devrait être assurée sur une échelle de temps dépassant largement plusieurs milliers d'années si chaque étape du confinement des déchets nucléaires est optimisée notamment en diminuant la radiotoxicité et les durées de stockage des déchets par séparation et transmutation, en réduisant leur quantité et leur volume par le développement de nouvelles technologies nucléaires, par conditionnement dans des verres insensibles à la dissolution durant plusieurs siècles voire plusieurs millénaires, en contrôlant la corrosion des sur-conteneurs et en multipliant les barrières de confinement (gaine, verre, béton, ciment, conteneurs, matériaux de la barrière ouvragée et enfin un milieu géologique stable et étanche avec des propriétés de sorption remarquables).

2 Sorption aux interfaces solide-liquide

2.1 Enjeu de l'étude des processus de sorptions

Dans ce manuscrit le terme de sorption est défini comme l'ensemble des processus aboutissant au transfert de soluté présent dans un liquide vers un solide immergé dans celui-ci. Nous détaillerons plus loin cette définition.

Les processus de sorption aux interfaces solide-liquide interviennent directement dans de nombreux procédés industriels. Citons par exemple les **filtres** absorbants utilisés pour la dépollution, les méthodes de séparations sur colonne utilisant des résines échangeuses d'ions (notamment dans le domaine nucléaire), certains **capteurs de mesure** de par leur principe même de fonctionnement (exemple: la membrane de verre des électrodes de pH (Galster, 1991)).

Les sorptions jouent un rôle fondamental dans les procédés associés à l'utilisation de **catalyseurs** dont le rôle est de favoriser une réaction chimique (Mulcahy, 1996 ; Akratopulu, 1986 ; Scüth, 2001; Weiss, 2002) en diminuant l'énergie d'activation associée à cette réaction, par sorption de l'un des composés sur la surface. Les propriétés de sorption sont également à la base du procédé de **séparation solide-liquide par flottation** (Vanthuyne, 2002 ; Welch, 1995; Quast, 2000). Ce procédé consiste à introduire dans une suspension des bulles d'air. Une séparation sélective s'effectue alors suivant les différences de mouillabilité entre particules. Les bulles d'air, s'attachant préférentiellement aux surfaces hydrophobes, vont conduire ces particules vers une couche stable mousseuse en surface où elles pourront être récupérées, alors que les autres resteront en suspension.

Les études de sorption peuvent également apporter de précieux renseignements exploitables dans le domaine de la prévention et de la lutte contre **l'altération et le vieillissement des matériaux** de construction soumis aux intempéries et aux pollutions atmosphériques. Par ailleurs, la connaissance des mécanismes de sorption contribue directement ou indirectement à mieux comprendre les processus de **corrosion** en milieux aqueux (par exemple pour trouver des inhibiteurs de sites réactifs).

Les études de sorption trouvent, par ailleurs, des applications dans le **domaine biologique**. En effet, les phosphates de calcium de type apatitique (matériaux étudiés dans ce travail de recherche) constituent la principale phase minérale des os et des dents. Compte tenu de l'aptitude des apatites à fixer une grande variété d'éléments, l'enrichissement de certaines eaux potables ainsi que des dentifrices en fluor s'est avéré un bon moyen pour lutter contre les caries dentaires. En effet, le fluor s'échange facilement avec les groupements hydroxyle dans la structure apatitique (Lin, 1981). Au niveau de l'émail dentaire, cet échange va permettre de former une couche protectrice superficielle assimilée à de la fluoroapatite. L'introduction de fluor va modifier les propriétés physiques de l'émail superficiel ainsi que sa solubilité, empêchant ainsi une éventuelle détérioration par formation de 'cavités' où l'activité bactérienne pourrait se développer (Davies, 1987).

De la même manière, **en médecine**, on sait depuis longtemps que la composition des os peut varier entraînant des pathologies parfois graves. Des problèmes d'ostéoporose liés à une perte de calcium

ainsi que des maladies ou des cancers provoqués par une accumulation de polluants voire d'éléments radioactifs fixés dans les os (cadmium, plomb, uranium... voir Miyahara, 1980 ; Christoffersen, 1988) peuvent apparaître. Notons au passage que ce type d'accumulation dans les os est considéré par certains chercheurs comme une incorporation dans la matière osseuse lors de sa formation et non comme une sorption.

D'un autre côté, les scientifiques ont su tirer profit de l'accumulation dans les os de certains éléments comme par exemple l'uranium naturel. En effet, cet élément peut prendre la place des groupements calcium dans la structure osseuse. Cette propriété a permis de développer une **méthode de datation** des ossements basée sur la décroissance radioactive de l'uranium.

Enfin, au vu du contexte général de cette étude, il paraît évident que l'étude des processus de sorption aux interfaces solide-liquide a une place privilégiée dans le domaine de **l'environnement**.

En effet, les phénomènes de sorption jouent un rôle fondamental dans la distribution des substances chimiques, entre phases solides et phases liquides, dans tous les milieux naturels : cours d'eau, lacs, mers, sols, milieux géologiques. Ils contrôlent le transport des substances naturelles ou bien des substances toxiques ou encore radiotoxiques générées par les activités humaines. Ils affectent tout particulièrement la **réactivité des surfaces et les propriétés électrostatiques des particules en suspension**, propriétés à l'origine entre autre de la floculation des colloïdes (tendance à former des agrégats) (James, 1982 ; Stumm, 1970 et 1991; Liang, 1990).

Dans ce contexte, l'approfondissement des connaissances en matière de mécanismes de sorption devrait permettre une meilleure compréhension des **phénomènes de circulation et de rétention** en milieu naturel des éléments radioactifs dans le cadre du stockage des déchets nucléaires en zone profonde.

Ces dernières années, les interfaces solide-liquide, vaste sujet d'étude, ont fait l'objet de travaux de plus en plus poussés grâce au développement de nouvelles techniques d'analyse et de modèles de sorption de plus en plus complexes. Cependant, beaucoup reste encore à faire dans ce domaine.

Entre autre :

- Déterminer les **mécanismes de sorption à l'échelle atomique** et préciser la notion de **site réactif** c'est-à-dire relier précisément la structure atomique des matériaux à leurs propriétés macroscopiques de sorption.
- Améliorer la précision des résultats expérimentaux ou introduire de nouvelles techniques expérimentales.
- Augmenter le **nombre de paramètres d'origine physique, chimique ou biologique pris en compte dans les systèmes étudiés** afin de décrire dans leur globalité les phénomènes de circulation / rétention d'éléments dans un **milieu géologique réel** et éventuellement de mettre en évidence les interactions entre ces paramètres.
- Rassembler un **ensemble de données quantitatives fiables** sur les sorptions, les spéciations en solution, les propriétés de dissolution des matériaux etc... pour les introduire dans des

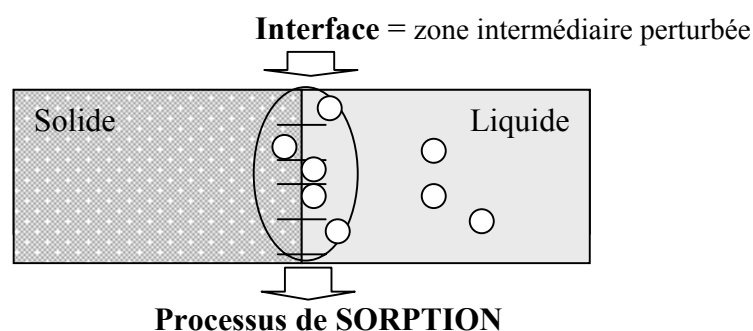
logiciels de **modélisation du transport** des éléments dans un milieu donné afin de prévoir la migration de ces éléments sur de grandes distances avec des cinétiques parfois très lentes ce qui implique des durées d'expérimentation difficilement envisageables (c'est-à-dire au-delà de quelques années). Ces modèles macroscopiques, utilisés principalement en écotoxicologie, sont à l'heure actuelle en cours de développement (projet SYMBIOSE au CEA par exemple). Ils peuvent paraître 'simplistes' de prime abord car ils ne font intervenir le plus souvent que des **coefficients de distribution** (K_d), sans tenir compte des mécanismes de sorption ou de l'ensemble des conditions réelles.

2.2 Surface et interface : définitions

Tout matériau, liquide ou solide est en contact avec le milieu extérieur par un ensemble de points séparateurs généralement appelés « **surface** ». L'organisation atomique de la surface va différer fortement de celle du volume du matériau. Dans le cas de matériaux cristallisés, une surface est une imperfection, une discontinuité dans le réseau périodique des atomes qui va introduire une perturbation importante des états électroniques (phénomènes de relaxation ou de reconstruction de surface). Du point de vue physico-chimique, une surface constitue toujours un système particulièrement difficile à appréhender d'autant plus qu'elle va interagir avec son milieu environnant, dans notre cas, un électrolyte.

Quant aux **interfaces**, dans notre cas entre un solide et un liquide, ils peuvent être définis comme la **zone intermédiaire** entre la phase solide et la phase liquide non perturbées. L'étude des interfaces solide-liquide demande donc une bonne connaissance non seulement du **solide massif et de sa surface** mais également du **liquide en contact**.

Afin d'appréhender les phénomènes qui se produisent au niveau de cette zone intermédiaire, nous serons amenés au cours de ce travail à **simplifier** ou '**modéliser**' à la fois la **partie liquide et la partie solide**.



Partie solide, les approximations faites consistent à oublier les phénomènes de relaxation, d'ondulation ou de reconstruction en surface, les modifications éventuelles de stoechiométrie, la présence d'impuretés à l'état de trace ou le cas échéant de défauts cristallographiques (marche, lacune, macule...). En réalité, la plupart des matériaux géologiques naturels montrent un grand 'désordre' au

niveau de leur surface ainsi qu'une composition chimique souvent différente de celle du matériau dans sa masse.

Cependant, afin de pouvoir raisonner sur de tels solides, on assimilera dans une première approche leurs surfaces à des surfaces 'idéales' correspondant à des cristaux en coupe (coupure selon un plan réticulaire traditionnellement au niveau des atomes d'oxygène). On **gardera néanmoins toujours à l'esprit ces approximations** car certains mécanismes de sorption pourraient être intimement liés par exemple aux imperfections et défauts de surface du solide comme cela a été montré dans le cas de l'adsorption aux interfaces solide-gaz (Somorjai, 1995).

Quant à la partie solution, dans la plupart des cas, il faut tenir compte de la présence d'anions ou de cations constituant l'électrolyte de fond assurant une force ionique constante et n'interférant pas avec les réactions chimiques qu'on étudie. A côté de ces espèces chargées volontairement ajoutées, de nombreuses espèces 'parasites' (carbonates, calcium...) vont intervenir et, même en très faible quantité, perturber fortement les mesures dans certain cas.

Les électrolytes utilisés au cours de cette étude se composent d'un ou plusieurs sels solubles dans l'eau à des concentrations relativement faibles à très faibles, le plus souvent inférieures à 0,5 mol/L (loin de la limite de solubilité). Le paramètre **force ionique I** relié à la quantité d'ions et à leur charge donne une indication sur le type d'interactions entre particules qui vont dominer en solution (forces attractives et répulsives dépendent de la distance entre les ions). Ces interactions sont prises en compte dans le calcul du **coefficient d'activité** des solutions (Les notions de force ionique, coefficient d'activité sont développées en **Annexe 1**).

Les approximations effectuées pour la partie liquide consistent à négliger les propriétés de mécanique des fluides pour l'électrolyte (viscosité, turbulence). Une autre approximation consiste à prendre pour constante diélectrique, permittivité et densité pour la couche liquide située au voisinage du solide celles de l'eau. La modélisation de la partie proche du solide passe par le choix d'une distribution de charge au voisinage de l'interface, se traduisant par un potentiel électrostatique et d'une ou de plusieurs **capacitances**. Ce potentiel doit refléter l'organisation à l'interface des contre-ions accompagnés de molécules d'eau, ainsi que des espèces sorbées ou susceptibles de le faire (Les notions de capacitance et potentiel de surface seront développées dans la partie 'Complexation de surface')

2.3 Sorption ou adhésion : différentes approches

Les différences entre sorption et adhésion sont souvent ténues et sont liées la plupart du temps à l'**échelle** à laquelle où se font les études.

2.3.1 Sorption

Le terme **de sorption** c'est-à-dire l'accumulation de matière sur un solide s'emploie communément lorsqu'on se place à l'**échelle atomique** c'est-à-dire lorsque l'élément fixé est un atome, un ion ou bien une molécule simple.

Ce terme représente tout transfert d'ions ou de molécules de la phase liquide vers la phase solide impliquant ou non l'apparition d'une couche superficielle avec une épaisseur donnée ou bien un phénomène de diffusion dans le solide (Bérha, 1996).

On distinguera parmi les sorptions deux catégories suivant le type d'interactions mis en jeu :

- La **physisorption** due à des interactions inter-atomiques (de type liaison hydrogène), intermoléculaires (interaction de type van der Waals) ou bien électrostatiques. Ces interactions sont le plus souvent réversibles et d'une intensité modérée. Selon le cas, ces interactions peuvent être ou non attachées à un site de surface.
- La **chimisorption** implique, quant à elle, la formation de liaisons chimiques. En d'autres termes, l'interaction se produit par échange électronique entre deux atomes. Ces liaisons, de courte portée ($< 30\text{\AA}$), sont sélectives quant au site d'adsorption et peuvent être irréversibles.

Dans les paragraphes qui suivent nous montrerons que les phénomènes de sorption peuvent être traités ou modélisés de plusieurs manières (Haworth, 1990 ; Fedoroff (Berlin), 2001; Koretsky, 2000).

Dans le cas de milieux complexes ou mal définis (mélange de plusieurs phases minérales avec ou non de la matière organique...) une **approche empirique** consiste à déterminer des **coefficients de distribution K_d** , représentant le rapport à l'équilibre de la quantité d'élément sorbé sur le solide en mol/kg ou mol/m² sur la quantité d'espèces restant en solution en mol/L, sans tenir compte des mécanismes de sorption mis en jeu (Echevarria, 2001). Ces coefficients sont utilisés généralement dans les modèles macroscopiques de transport.

Une autre approche repose sur l'**étude des isothermes de sorption** (Stumm (Chapitre 4), 1991) qui permettent entre autre la détermination des enthalpies libres d'adsorption ΔG°_{ads} (Mecherri, 1990, Tamura, 1997). Notons au passage qu'ils sont également à la base des méthodes de mesure des surfaces spécifiques des matériaux sous forme de poudre.

Plusieurs types d'isothermes de sorption, c'est-à-dire **d'expressions mathématiques**, ont été développées pour décrire les courbes expérimentales de la concentration en éléments sorbés en fonction de la concentration en solution à l'équilibre. Nous nous proposons de décrire brièvement ci-dessous les isothermes les plus couramment rencontrés dans la littérature :

- **Isotherme de Langmuir**

Si on considère (a) une réaction de sorption réversible entre un site de surface du sorbant S et une espèce à sorber A, la constante d'équilibre de cette réaction donnée par le loi d'action de masse peut s'écrire suivant l'expression (b).



$$K_{ads} = \frac{[SA]}{[A][S]} = e^{-\Delta G^{\circ}_{ads}/RT} \quad (b)$$

où [SA] est la concentration de l'espèce A dans le solide, [S] est la concentration en sites de surface et [A] celle de l'espèce A dans la solution.

$$[SA] = \frac{[S_T][A]K_{ads}}{1 + K_{ads}[A]} \text{ ou } K_{ads}[A] = \frac{\theta}{1 - \theta}$$

avec [S_T] la concentration maximale de sites de surface [S_T] = [S] + [SA] et $\theta = [SA] / [S_T]$

Les hypothèses : formation d'une monocouche d'adsorbat, pas de contre-ions, énergie d'adsorption indépendante du taux de recouvrement et tous les sites sont identiques (exemple d'application : Zuyi, 2000)

- **Isotherme de Frumkin :** $\theta * \exp(-2a \theta) / (1 - \theta) = B[A]$

avec : a coefficient d'interaction, B constante d'adsorption, [A] l'activité dans la solution de l'adsorbat à l'équilibre. Le terme $\exp(-2a \theta)$ permet de prendre en compte les interactions latérales de l'élément sorbé par rapport à ses voisins.

- **Isotherme de Freundlich :** $[\Sigma A] = m[A]^n$

Courbe empirique qui convient pour des surfaces solides hétérogènes (l'adsorption décroît lorsque le taux de recouvrement augmente). L'exposant n est en général fractionnaire.

Ces isothermes décrivent l'adsorption sur la base d'un ensemble de conditions chimiques comme le pH ou la concentration en espèces. Le plus souvent, leur application est valable uniquement pour de faibles densités d'éléments sorbés. Ces courbes restent dans tous les cas incapables de décrire une perturbation physique ou chimique du milieu ou de prédire son effet.

A l'approche **expérimentale** largement développée et approfondie grâce aux perfectionnements des techniques d'analyse rendant possible la détermination des sites de sorption à l'échelle microscopique, se sont ajoutées **l'élaboration et l'application de modèles macroscopiques** tenant compte à la fois des équilibres thermodynamiques et des mécanismes de sorption. Leur but consiste à déterminer un jeu de paramètres qui permet d'ajuster les données expérimentales de sorption. Les modélisations effectuées au cours de ce travail de thèse se situent à ce niveau.

Les approches citées précédemment ne permettent pas de mesurer précisément la réactivité d'un groupement fonctionnel de surface à l'échelle atomique mais donnent une représentation globale de la réactivité du solide. Avec **l'introduction des modèles MUSIC** – Multisite complexation model - (Hiemstra et al., 1989) et **CD MUSIC** – Charge distribution Multisite complexation model (Hiemstra et al., 1996), basés sur des considérations cristallographiques et permettant de prendre en compte des hétérogénéités de surface en introduisant plusieurs sites réactifs selon leur coordinence, une étape de plus a été franchie vers la compréhension des phénomènes de sorption à l'échelle microscopique.

Les **approches théoriques** (Lasaga (Chapitre2),1990) quant à elles consistent à évaluer les forces interatomiques à partir des lois fondamentales de la physique, sans faire intervenir de constantes empiriques ou semi-empiriques. Cela ne signifie pas pour autant qu'aucune approximation ne soit admise. Ces approches dites 'ab initio' sont nombreuses et appartiennent à différentes catégories.

Les modélisations à partir de la **fonctionnelle densité** (Curtin, 1987) permettent par exemple de donner une description de la structure et des caractéristiques énergétiques des interfaces solide-liquide ou bien de fournir des potentiels ou de calculer des décalages de phases, paramètres entrant dans la procédure d'ajustement des courbes expérimentales obtenues par EXAFS dont l'exploitation a pour but d'optimiser la configuration géométrique de clusters (Collins, 1999).

Quant aux **modélisations moléculaires 'ab initio'**, elles sont bien adaptées pour décrire la configuration électronique des états de surface des oxydes ainsi que les réarrangements ou recombinaisons qui assurent une minimisation de l'énergie, notamment par des phénomènes de relaxation des atomes de surface (Becker et al., 1996 : modèle de type de Hartree Fock ; Wasserman, 1997 ; Jones, 2000 : modèle de potentiels interatomiques). De tels phénomènes doivent être pris en compte dans la modélisation de l'acidité des sites de surface car ils pourraient expliquer notamment les différences d'acidité des sites, de même type, mais situés sur des faces cristallographiques différentes.

Ces calculs mettant en évidence l'acidité ou la basicité des sites de surface pour certains oxydes utilisent des **systèmes périodiques** (Wasserman, 1997) ou bien des **modèles de clusters** (résultats étendus aux surfaces) (Nortier, 1997 : modèle de type Hartree Fock). Les calculs à l'intérieur de clusters permettent, entre autre, de montrer dans quelle mesure la coordinence d'un site influence l'acidité ou la basicité de ce site au sens de Brønsted (Kawakami, 1985) et de déterminer la réactivité et la stabilisation des groupements terminaux de certaines faces (groupements $-S$ (métal) ou $-O$) par adsorption de molécules d'eau ou bien par dissolution éventuellement (Jones, 2000).

La **validation des valeurs trouvées par calculs théoriques** reste difficile du point de vue expérimental car elle suppose une grande précision des mesures. Des différences sont observées, par exemple, sur les paramètres de réseau calculés et mesurés par XRD (Fleming, 2000) ou bien sur les fréquences vibrationnelles de liaison prévues par la théorie et mesurées par [infra-rouge](#) (Kubicki, 1998). Ces différences indiquent que les potentiels élaborés pour rendre compte des interactions entre atomes sont encore approximatifs. Ils permettent tout de même, dans de nombreux cas, de se faire une idée assez juste sur la nature des forces qui, à l'échelle locale, contrôlent les phénomènes observés.

Parmi les études de modélisation, nous pouvons citer les **calculs moléculaires** réalisés par **Rustad** (1996a et 1996b) qui ont permis d'obtenir des renseignements concernant la structure de la goethite et de l'hématite, c'est-à-dire l'évaluation des distances interatomiques pour différentes faces cristallographiques, paramètres dont va dépendre l'organisation de la couche superficielle composée d'hydroxyles. Cet auteur propose de définir l'**acidité** comme l'énergie associée à la libération d'un proton par une surface neutre (création d'une lacune : 'vacancy defect') et l'**affinité** comme l'énergie associée à l'addition d'un proton créant un défaut interstitiel. L'acidité ou l'affinité des protons de surface sont calculées en 'phase gazeuse' comme s'il n'y avait pas d'effet de solvant. Parmi les sites réactifs de la goethite, sont identifiés comme sites accepteurs de protons les groupements hydroxo, μ -hydroxo ou μ_3 -oxo (voir la description de ces groupements **Figure 3-10**) et comme sites donneurs les sites μ -hydroxo, μ_3 -hydroxo et aquo ce qui est en désaccord avec les hypothèses de Sposito (1984) qui prévoient que seules les espèces hydroxo (site A) acceptent ou émettent des protons en solution et sont capables de complexer des cations métalliques. Pour Hiemstra (1989, 1991), seuls les sites hydroxo

(A) et μ 3-hydroxo (C) sont réactifs, les groupements doublement coordonnés restant inertes d'après le calcul de la constante de protonation de ces groupes (voir **Figure 2-8**)

Les **énergies de réaction** en phase gazeuse sont converties en **valeur de pKa** de site de surface en utilisant une relation linéaire entre le pK et l'énergie libre calculée. On suppose que la solvation des espèces de surface est la même que pour les espèces en solution. En utilisant ces constantes de réaction, Rustad (1999) et Wasserman (1999), dans le cas de l'hématite, et Felmy (1998) pour la goethite obtiennent une courbe de charge en fonction du pH en bon accord avec les courbes expérimentales obtenues par titrage potentiométrique (à condition d'ajouter un modèle de correction coulombienne par exemple du type modèle de Stern où la valeur d'une capacitance interne doit être ajustée par rapport à la courbe expérimentale !).

D'autre part, si on compare ces valeurs de constantes à celles obtenues par le **modèle MUSIC** (Hiemstra, 1989) pour lequel la réactivité est contrôlée par les termes électrostatiques (répulsion des groupements Fe-H distants de L angströms), des différences d'acidité au niveau microscopique apparaissent notamment à cause du phénomène de relaxation qui touche l'ensemble des atomes de surface. Ce phénomène, qui dépend de chaque type de face et qui n'est pas pris en compte dans le modèle MUSIC, semble avoir pour conséquence, dans le modèle moléculaire, l'atténuation des différences d'énergie entre les sites de surface de différentes coordinations.

Les approches par la **dynamique moléculaire** ou par la **méthode de Monte Carlo** permettent, quant à elles, une modélisation dynamique des caractéristiques chimiques et physiques des surfaces. Leur but consiste à faire le lien entre les simulations à l'échelle atomique et les propriétés thermodynamiques observées à l'échelle macroscopique.

Les **calculs de dynamique moléculaire** (MD) sont basés sur l'hypothèse ergodique. Ce terme signifie que la moyenne ou toutes autres valeurs issues des calculs statistiques, obtenues à partir de n valeurs correspondant à n systèmes en parallèle pris au temps t, sont identiques aux valeurs obtenues avec un seul système évoluant dans le temps et observé à $t = xT$ (T étant une unité de temps, x variant de 0 à n). Les calculs par MD consistent à suivre la trajectoire de chaque particule du système (entre 100 et 1000) en fonction du temps. Respectant des conditions aux limites périodiques, position et vitesse sont calculées à l'aide de potentiels interatomiques reflétant les forces qui s'exercent sur une particule ou bien à partir de données calculées par la théorie de la densité fonctionnelle. Hass et al. (1998) ont employé ce modèle pour caractériser les mécanismes de déshydroxylation / hydroxylation en surface d'une alumine. Appliquée aux études d'interactions entre des molécules d'eau en solution aqueuse et une surface minérale, ces modèles tiennent compte non seulement du potentiel d'interaction généré par les atomes de surface mais également des interactions entre molécules d'eau (par exemple en utilisant le potentiel ST2, Lasaga (Chapitre 2), 1990)

Quant à la méthode de **Monte Carlo**, il s'agit d'une approche **stochastique** (probabiliste aléatoire) capable de simuler dans le cas des sorptions le taux 'dynamique' de sorption/désorption ainsi que la diffusion d'un ion à la surface en se basant sur la probabilité d'interaction déterminée à partir d'une énergie potentielle (Mulla, 1986).

Dans la littérature, ce type de modélisation est utilisé afin de simuler la configuration des hydroxyles de surface (migration, réarrangement, évolution au cours d'une déshydratation...) (Peri, 1965), de mieux comprendre les mécanismes de dissolution superficielle des oxydes (Stumm (Chapitre10), 1987; Lasaga, 1986) ou bien les croissances cristallines (Gilmer, 1980)

Pour terminer, signalons dans le cadre du GDR PRACTIS, un travail mené actuellement au CECM par P.L Cénédèse, P Dubot et X. Dyan sur une modélisation quantique de la structure électronique de surface.

2.3.2 Adhésion

Lorsqu'il est question d'une ou d'un ensemble de molécules plus complexes impliquant de nombreux sites réactifs potentiels ou des interactions complexes, le terme de sorption est remplacé par celui d'**adhésion**. On parle d'adhésion entre deux surfaces, deux matériaux mis en contact (métaux / polymère, métaux / dépôt métallique).

La notion d'**adhésion** est couramment utilisée dans les **études de surfaces planes** parfaitement contrôlées et définies permettant de réaliser notamment des mesures fines de réactivité de surface par rapport à des molécules sondes (méthode d'analyse en XPS). Quant au terme de **sorption**, il est souvent associé à l'**étude de poudres**. Ces dernières présentent l'avantage de posséder des surfaces spécifiques plus ou moins élevées (particules de petites tailles avec parfois de la porosité) qui permettent de **quantifier** les éléments sorbés. Le conditionnement sous forme de poudre complique par contre l'étude des interactions de surface et des mécanismes de sorption à l'échelle atomique (surtout si la poudre est constituée de particules avec des faces mal définies et de nombreux défauts) et oblige à faire appel à des techniques d'analyses souvent différentes de celles utilisées pour les surfaces planes.

Par ailleurs, la '**théorie de l'adhésion**' fait appel à des concepts souvent ignorés en 'sorption'. Citons brièvement les différents modèles élaborés que l'on trouve couramment dans la littérature pour expliquer les propriétés d'adhésion (Vittoz, 1996) : le **modèle mécanique** (Mac Bain et Hopkinns, 1926), le **modèle électrostatique** (Deryagin et al., 1948 ; Skinner et al., 1953), le **modèle chimique** (exemple d'un élastomère réticulé au soufre et du laiton (Buchan, 1946)) le **modèle de la couche interfaciale de faible cohésion** (Bikerman, 1961), le **modèle de l'inter diffusion** (Voyutski, 1963) ou bien le **modèle thermodynamique** qui place les interactions interatomiques et intermoléculaire à la base de l'adhésion.

Dans ce cas, on considère que l'adhésion est assurée à l'échelle moléculaire grâce aux **interactions de van der Waals** (constituées essentiellement par des interactions dispersives) et aux **interactions acido-basiques** introduites par Fowkes (1964, 1986). Rappelons que les interactions acide-base de surface regroupent deux types d'interactions, l'une basée sur la définition de Brønsted et l'autre sur la définition plus large de Lewis (Noguera, 1995).

En 1923, **Brønsted J.N.** généralise la définition de l'acido-basicité définie par **Arrhenius** en 1880. Pour lui, toute entité chimique accepteuse d'un proton est une base et toute entité chimique donneuse

d'un proton est un acide. Les réactions sont du type : **acide** \rightleftharpoons **base** + **H⁺** (i)

Cette théorie donne une grande place aux ions et suggère que l'acidité d'un corps peut être renforcée en augmentant sa charge positive car cela aide à la libération du proton. En milieu gazeux (les ions n'étant pas solvatés), l'acidité se mesure en terme d'affinité protonique AP qui correspond à la valeur absolue de la variation de l'enthalpie de la réaction (i) (AP augmente avec la basicité du composé).

Lewis G.N. propose quant à lui en 1923 un modèle selon lequel une liaison chimique est créée lors de la mise en commun d'une paire d'électrons. Pour lui, un acide A est une espèce capable d'accepter une paire d'électrons pour compléter sa couche externe alors qu'une base est un donneur de paire libre d'électrons. Les réactions acide-base se notent alors : **acide A** + **Base B** \rightleftharpoons **AB** (ii)

Selon cette définition, le partage d'un doublet électronique entre un acide et une base conduit à la formation d'une liaison covalente et le transfert de proton n'est en fait qu'un cas particulier.

Depuis, plusieurs approches semi-empiriques ont été proposées pour **prédire les interactions entre molécules** à partir du concept acide-base de Lewis (Noguera, 1995). Les développements les plus importants de ce concept, postérieurs à Mulliken (1951) qui a repris la théorie électronique de Lewis par une approche quantique sont : le principe HSAB (Hard soft acid base) de Pearson (1963, 1966), les équations E et C de Drago et Wayland (1965) et l'approche de Guttmann (1978). Ces deux dernières approches donnent un classement de l'acido-basicité des surfaces qui dépend fortement du choix des références utilisées.

Par ailleurs, le concept de réaction acide-base fondé sur la définition de **Lewis** est très souvent employé en physique de l'**adhésion**, pour rendre compte de la formation des liaisons interfaciales ou bien en catalyse, pour analyser la réactivité et la sélectivité des catalyseurs. Expérimentalement, **XPS** (X-ray Photoelectron Spectroscopy) est la technique par excellence qui permet d'établir les mécanismes d'interaction acide-base entre une molécule sonde et un substrat. Il est possible notamment de différencier les sites de sorption de type Brønsted et de ceux du type Lewis grâce à la structure de molécules 'sonde' azotées (Bianchi, 1996 ; Affossman, 1994 ; Horner, 1992)

Par contre, en **chimie des solutions**, où l'on considère des interactions entre ions, on utilise plus couramment la notion d'**acide-base de Brønsted** (échange de protons) pour interpréter notamment les interactions de double couche entre particules d'oxydes en suspension ou pour décrire les modèles de complexation de surface.

2.4 Les différents mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide

Différents mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide ont été identifiés au fur et à mesure des études réalisées:

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

Lors de cette étude, après quantification des éléments sorbés sur les différents matériaux que nous avons choisis, en fonction de paramètres tels que le pH, le temps de contact, l'inversibilité, la température ou bien l'état d'oxydation de l'élément, nous avons déterminé les mécanismes mis en jeu lors de la fixation des éléments étudiés ainsi que leur localisation au niveau de la surface afin de modéliser au plus juste par la suite les courbes de sorption.

En effet, la validité des résultats de modélisation ne peut être obtenue 'en principe' que si le modèle reflète bel et bien le mécanisme de sorption observé ainsi que la répartition ou la configuration des espèces sorbées au niveau des sites réactifs.

Différents moyens sont à notre disposition afin de déterminer les sites ou les mécanismes de sorption:

- Les **études par XRD** (X-ray diffraction) apportent de précieux renseignements. Elles permettent, par exemple, d'identifier des sites d'échange entre espèces ioniques grâce à des calculs par affinement de structure (calculs basés sur la simulation de diffractogrammes à partir des densités électroniques de l'élément sorbé et des éléments qui composent le substrat) à condition qu'il y ait suffisamment de sites substitués. Sur les diagrammes de diffraction, la présence d'une déformation du réseau ou 'strain' indique la présence d'un gradient de concentration c'est à dire une incorporation inhomogène de l'élément sorbé qui peut se retrouver par exemple fortement concentré près de la surface. Un changement global des paramètres cristallographiques peut indiquer la présence d'une recristallisation totale ou bien d'une diffusion à cœur d'un élément dont la taille est différente de celle de l'élément échangé. L'apparition de nouveaux pics est attribuée, en revanche, à la formation de nouvelles phases cristallines (précipité de surface ou nouvelles particules cristallisées suite à un phénomène de dissolution / recristallisation).
- Les observations **au MEB** (microscopie électronique à balayage) et **en MET** (microscopie électronique en transmission) mettent en évidence des changements de morphologie (précipité, recristallisation) ainsi que la répartition des éléments sorbés (imagerie en électrons rétrodiffusés sensibles au contraste chimique). La topographie des surfaces (visualisation des sites de surface) peut être obtenue par **STEM** (microscopie à balayage à effet tunnel sensible à la densité électronique et dont la résolution verticale est estimée à 0.1 angströms) ou bien **par AFM** (microscopie à force atomique) (Stumm (cahp3), 1991 ; Eggleston, 1990). De telles observations permettent de visualiser directement les éléments sorbés en surface (Somorjai, 1995 ; Eggleston, 1993).
- Les **analyses quantitatives couplées à la méthode de sorption en 'batch'**, méthode qui

consiste à mesurer la différence de concentration en élément à sorber avant et après sorption. Grâce à de telles mesures, la quantité d'une espèce relâchée en solution peut être reliée à la quantité d'élément sorbé mettant ainsi en évidence la présence d'un échange ou d'un phénomène de dissolution-précipitation.

- La détermination des sites réactifs de manière directe se fait par **modélisation des résultats obtenus par EXAFS** (détermination de la configuration de l'élément sorbé à partir des distances aux plus proches voisins). Les mesures réalisées éventuellement in situ permettent de différencier complexes de sphère interne et complexes de sphère externe (Spadini, 1994 ; Kendelewicz, 1999 ; Brown, 1989)
- La détermination des sites de sorption par **spectroscopie de luminescence laser résolue dans le temps** pour certains éléments est également envisagée. Cette méthode a permis par exemple l'identification des sites de sorption de l'euporium sur les ciments (Pointeau, 2001) ou sur la calcite (Piriou, 1997).
- La **spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS)** permet de suivre la modification éventuelle au cours de la sorption, de l'état d'oxydation de l'élément sorbé ou bien des éléments constitutifs du substrat (exemple du chrome sur hématite (Kendewicz, 1999)). En tant que méthode d'analyse de surface semi-quantitative, l'XPS permet également d'identifier la présence d'un précipité, de calculer des taux de recouvrement ou de donner éventuellement une estimation de la profondeur de pénétration des éléments sorbés dans une matrice (c'est l'un des objectifs de ce travail de thèse).

Dans le cas des apatites, nous montrerons qu'un **mécanisme d'échange d'ions** intervient entre l'un des groupements constitutifs du réseau apatitique et l'espèce à sorber en solution, dans notre cas le sélénium. Pour ce qui est des oxy-hydroxydes, le mécanisme de sorption qui intervient est une **complexation de surface**. Nous verrons également que la modélisation de ces deux types de mécanismes, apparemment très différents, repose en fait sur les mêmes bases thermodynamiques mais diffère par la description de l'interface solide/solution qui est prise en compte.

Dans l'exposé qui va suivre, nous nous intéresserons plus particulièrement à la description du modèle de complexation de surface que nous avons appliqué dans le cas de la sorption du sélénium sur oxy-hydroxydes de fer. Quant aux apatites, notre étude ne s'est pas focalisée sur la modélisation du phénomène de sorption mais sur la localisation des ions sorbés au niveau de l'apatite (les raisons qui expliquent ce choix seront exposées plus loin, notamment lors de la description des interfaces apatite-solution).

2.4.1 Précipitation / dissolution et précipitation de surface

Les **mécanismes de précipitation/ dissolution** peuvent jouer un rôle très important dans les phénomènes de migration dans l'environnement.

Au niveau des interfaces solide-liquide, ils sont souvent **associés aux processus d'oxydo-réduction** (Bérha, 1996). Par exemple, le fer (III) peut être réduit à la surface d'(hydr)oxydes ce qui conduit à une dissolution. Le fer (II) qui apparaît ainsi en solution est stable tant que les conditions réductrices sont conservées (de telles conditions géochimiques pourraient se rencontrer au niveau des zones de stockage en formation géologique, sans compter l'action combinée des microorganismes et bactéries

qui peuvent oxyder ou réduire certains éléments, comme le fer, nécessaires à leur développement). Dans ce cas, une précipitation avec les sulfures ou les carbonates en solution peut avoir lieu et lorsque les conditions redeviennent oxydantes, le fer II peut repasser sous forme de fer III.

Ces **séquences de dissolution, ‘transport’ et re-précipitation** représentent un facteur important dans la migration des ions susceptibles d’être présents en surface des particules d’oxy-hydroxydes de fer en particulier. Leur mobilité sera tantôt accrue au moment de la dissolution tantôt réduite s’ils co-précipitent avec les solides nouvellement formés.

Quant à la **précipitation de surface**, il s’agit d’un mécanisme de sorption qui peut se produire même si la saturation des sites de surface n’est pas observée. La composition de la surface est modifiée à la suite de l’apparition d’une nouvelle phase dont la composition varie continûment entre celle du solide initial et celle du précipité de surface. Une modélisation de tels phénomènes a été proposée par Farley et al. (1985).

Enfin, dans la pratique, il n’est **pas toujours évident de distinguer une précipitation d’une complexation de surface** qui suppose une monocouche sorbée (Sposito, 1986). En général, l’observation d’une cinétique complexe et d’un équilibre non atteint après plusieurs jours est un indice de la formation d’un précipité de surface. Dans ce cas, le tracé des isothermes de sorption (de type Freundlich par exemple) sont d’une aide précieuse afin de confirmer ou non la présence d’un précipité qui se manifestera par l’absence de ‘palier de saturation’ signifiant une augmentation continue du taux de recouvrement alors que la concentration en espèce à sorber augmente.

La distinction entre précipité de surface et complexation est d’autant moins nette que le mécanisme de sorption peut parfois **varier** suivant la zone de pH ou suivant la concentration de l’élément à sorber. C’est notamment le cas pour la sorption du plomb sur les ciments (Pointeau, 2001). De même, lors de la sorption des phosphates sur les oxy-hydroxydes de fer, notamment la goethite (système largement étudié compte tenu de l’impact sur l’environnement des phosphates contenus dans les engrais), le mécanisme de sorption passerait d’une complexation de surface à faible concentration de phosphore à une précipitation de surface à forte concentration (Li, 2000). Des observations similaires ont été faites pour Pb, Cu, Cd, sorbés sur des oxy-hydroxydes (Farley et al., 1985)

2.4.2 Modèle d’échange d’ions

Dans les milieux naturels, les argiles sont les principaux minéraux qui présentent des propriétés d’échange d’ions. Les apatites et notamment l’hydroxyapatite sont également connues pour leur capacité à substituer l’un de leurs composants par certains anions ou cations présents en solution. Au sens strict, on considère généralement que le mécanisme d’échange d’ions s’applique aux solides qui possèdent une charge électrique fixe (résines échangeuses d’ions, argiles, zéolites) et qui sont capables de retenir des ions de charge opposée. Ces charges fixes peuvent être dues à des lacunes ou à des substitutions dans le réseau. Cependant, de façon plus générale le modèle d’échange d’ions est souvent appliqué à des systèmes dans lesquels le processus de sorption équivaut à un échange en quantité

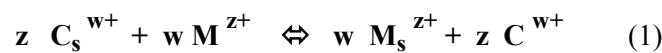
équivalente d'ions entre la phase solide et la phase liquide.

Ce modèle ne définit pas de mécanisme à l'échelle atomique. Il suppose simplement que :

- la charge globale de la 'phase solide' est nulle (phase échangeuse d'ions ou surface chargée + ions compensateurs),
- la 'phase liquide' est homogène et de charge globale également nulle.

La concentration maximale d'ions échangeables est appelée **capacité d'échange** cationique ou anionique du solide que nous noterons **Ne** (Helfferich, 1974).

Dans le cas de cations, cet échange peut se décrire de la manière suivante :



où M^{z+} est un cation présent en solution qui s'échange avec un cation C_s^{w+} fixé sur le solide, z et w représentent leur charge respective et l'indice s correspond à la phase solide.

Si on considère que cette réaction d'échange est réversible, la constante d'équilibre qui lui est associée peut être calculée en appliquant la loi d'action des masses :

$$K (M^{z+} / C^{w+}) = \frac{\{M_s^{z+}\}^w (C^{w+})^z}{(M^{z+})^w \{C_s^{w+}\}^z} \quad (2)$$

où $\{ \}$ et $()$ représentent respectivement l'activité en phase solide et en phase liquide de l'espèce sorbée

La conservation de l'électroneutralité dans la phase échangeuse d'ions est exprimée par la relation :

$$Ne = \text{capacité d'échange} = [M_s^{z+}]_{\text{tot}} = z [M_s^{z+}] + w [C_s^{w+}] \quad (3)$$

L'avantage avec ce modèle est qu'il ne nécessite pas la connaissance de la distribution physique des charges à la surface du solide. De plus, puisque les espèces sorbées sont contenues dans des phases de charge nulle et qu'il n'y a pas de transfert de charge d'une phase vers l'autre, il n'est pas nécessaire d'introduire de **terme de correction électrostatique** comme dans le modèle de complexation de surface. Le terme de correction électrostatique est en fait contenu dans l'expression même de la constante de réaction exprimée en fonction des **coefficients d'activités de l'espèce sorbée en phase solide ou liquide**.

L'expression de la constante d'équilibre K s'écrit alors de la manière suivante:

$$K (M^{z+} / C^{w+}) = \frac{\{M_s^{z+}\}^w (C^{w+})^z}{(M^{z+})^w \{C_s^{w+}\}^z} = \frac{(\gamma_C [C^{w+}])^z (X_M F_M)^w}{(\gamma_M [M^{z+}])^w (X_C F_C)^z} \quad (4)$$

$$\text{ou bien } K (M^{z+} / C^{w+}) = K_c (F_M^w / F_C^z) \quad \text{avec} \quad K_c = \frac{(\gamma_C [C^{w+}])^z (X_M)^w}{(\gamma_M [M^{z+}])^w (X_C)^z} \quad (5)$$

- où Kc coefficient de sélectivité corrigé,
 [Yi] représente la concentration en solution de l'espèce ionique i,
 γi représente le coefficient d'activité en solution de l'espèce ionique i qui peut être calculé, par l'approximation de Davies ou de Dubye et Hückel par exemple (voir **Annexe 1**),
 Fi représente l'activité de l'espèce i dans le phase solide,
 (détermination possible par l'équation de Gaines-Thomas (1953)),
 Xi représente la fraction ionique équivalente dans le solide.

La fraction ionique Xi varie entre 0 et 1 et se définit par :

$$X_i = \frac{[M_s^{z+}]}{[M_s^{z+}]_{tot}} = \frac{\frac{[M_s^{z+}]}{z}}{\frac{[M_s^{z+}]}{z} + \frac{[C_s^{w+}]}{w}} \quad (6)$$

Notons qu'en général, Kc n'est pas constant ce qui reflète la variation de l'énergie d'échange à mesure que la quantité d'espèces échangées augmente (à forte concentration, les interactions entre sites voisins de plus en plus proches peuvent être un frein à la sorption d'un nouvel ion).

D'après les travaux de Barrer (1956), il est possible d'établir une relation linéaire simple entre le log de Kc et la fraction ionique XM, dans le cas où l'énergie libre d'échange peut être directement reliée au nombre d'ions fixés occupant des sites voisins immédiats :

$$\ln (Kc) = A+B X_M \text{ où } A \text{ et } B \text{ sont des constantes}$$

Dans le cas de la sorption d'une espèce ionique à **l'état de trace**, le problème se simplifie car Fi devient constant et K peut être assimilée à une constante de réaction apparente Kapp qui reste constante sur une zone de concentration plus ou moins étendue. C'est le principe sur lequel repose la détermination de la constante de réaction par le modèle de Kurbatov.

- **Modèle de Kurbatov** (Kurbatov, 1951)

Si on reprend l'expression (4) :

$$K_{app} (M^{z+} / C^{w+}) = \frac{[M_s^{z+}]^w (C^{w+})^z}{(M^{z+})^w [C_s^{w+}]^z} \quad \text{avec} \quad [C_s^{w+}]_{TOT} = \text{capacité d'échange}$$

Si on suppose que la quantité d'espèces échangées est faible ($[M_s^{z+}]$ petit), alors on peut considérer que la quantité $[C_s^{w+}]$ reste constante et qu'elle s'identifie à $[C_s^{w+}]_{TOT} = \text{capacité d'échange}$

Le coefficient de distribution K_d s'écrit alors :

$$(K_d)^w = \frac{[M_s^{z+}]^w}{[M^{z+}]^w} = \frac{K_{app} \times [C_s]_{tot}^z}{(C^{w+})^z} \quad (7)$$

soit :

$$\log(K_d) = \frac{1}{w} \log K_{app} + \frac{z}{w} \times \log [C_s]_{tot} - \frac{z}{w} \times \log (C^{w+}) \quad (8)$$

Les courbes de Kurbatov permettent ainsi de déterminer **la stoechiométrie de l'échange**.

Ce modèle a été appliqué non seulement aux argiles mais également aux oxy-hydroxydes. Honeyman et Leckie (1986) ont traité par exemple la sorption du cadmium sur $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ par ce modèle.

Enfin, les détails du traitement par ce modèle de la sorption des ions sélénite SeO_3^{2-} sur la goethite et l'hématite sera donné dans la partie 'Résultats de sorption sur les oxy-hydroxydes'. On considère la sorption comme un échange de ligand entre les OH de surface et les ions sélénite.

Pour une sorption à faible voire très faible concentration en sélénium assurant en principe un faible taux de recouvrement, le tracé de la courbe **log (Kd)** en fonction du pH appelée **courbe de Kurbatov** permet d'identifier le nombre de protons qui participent à l'échange (pente de la courbe) et de remonter éventuellement à la valeur de **Kapp** grâce à la lecture de l'ordonnée à l'origine de la courbe. La valeur de la pente permet ainsi d'obtenir une première indication concernant la nature du 'complexe' formé (mono, bi ou tri dentate) en surface de l'oxy-hydroxyde.

2.5 Modèles de sorption par complexation de surface

Ce modèle, qui regroupe en fait plusieurs variantes, a été développé à l'origine pour les surfaces d'oxy-hydroxydes. Il fut ensuite repris pour décrire la fixation d'espèces anioniques ou cationiques sur des matériaux très différents comme par exemple les apatites ou les argiles.

Par analogie avec les complexes en solution, ce modèle décrit les interactions entre les ions sorbés et le solide soit par des **liaisons électrostatiques** soit par des **liaisons covalentes**. Il tient compte également des interactions électrostatiques dans la couche liquide au voisinage de la surface et reflète la distribution des espèces chargées, sorbées ou non, à l'interface

2.5.1 Définition de la charge de surface

Principalement quatre processus sont à l'origine de la charge de surface d'un solide:

- (1) **Des réactions chimiques en surface.** La plupart des solides possèdent des groupements fonctionnels ionisables superficiels (-OH, -COOH, -SH...), en particulier les oxydes pour lesquels des groupements -OH de surface ont été mis en évidence. Ces groupements peuvent apparaître par chimisorption de l'eau suivant la réaction :

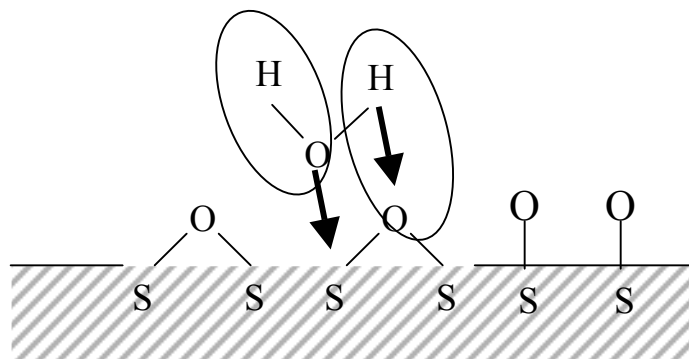
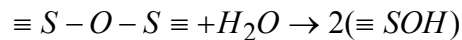


Figure 2-1: Schéma de la **chimisorption de l'eau** : les atomes de surface qui possèdent un nombre de voisins plus faible que ces mêmes atomes en volume, vont essayer de combler ce déficit en créant de nouvelles liaisons. La tendance à satisfaire la coordinence des ions de surface est le moteur de la chimisorption de l'eau (augmentation de la coordinence des ions des groupements de surface = gain en stabilité = abaissement de l'énergie = principe de la sorption).

La charge de surface dépend alors du degré d'ionisation de ces groupements qui, par réactions acide-base en solution, vont évoluer vers l'une des trois formes $\equiv S-OH$, $\equiv S-OH_2^+$ ou $\equiv S-O^-$, porteurs d'une charge électrostatique positive, nulle ou négative suivant la nature de l'oxyde et les caractéristiques de la solution en contact (pH, force ionique...). Par ailleurs, des anions ou des cations, impuretés ou espèces volontairement ajoutées, peuvent se complexer en surface et modifier la charge 'intrinsèque' du matériau.

- (2) **La présence de défauts ou de substitutions isomorphes d'ions dans le réseau cristallin.** Par exemple dans des argiles, si un atome de Si^{4+} est remplacé au centre de la structure tétraédrique par un ion Al^{3+} alors une charge négative apparaît (Al possède un électron de valence de moins que Si). Il s'agit dans ce cas de matériaux échangeurs d'ions au sens strict du terme.
- (3) **L'adsorption d'espèces hydrophobes** ou de **surfactants** (formation de liaisons spécifiques appelées hydrophobes ou bien de liaisons hydrogène).
- (4) **La rupture des liaisons de surface.** dans le modèle MUSIC (voir p 55-56), on considère que la charge de surface provient d'une non compensation de la charge formelle des atomes d'oxygène ou des groupements hydroxyle du solide, charge apparue par suite de la rupture des liaisons de surface

(voir les équations (1) et (2) p 56)

Définition de la notion de densité de charge de surface (Stumm, 1991) à l'aide des paramètres suivant : F = constante de Faraday : 96490 C.mol⁻¹, A = surface spécifique m².g⁻¹, Q = densité de charge en C.m⁻², Γ = densité de l'espèce sorbée en mol.m⁻², [] = concentration en espèce de surface mol. g⁻¹

Charge de structure permanente : Q_o

Densité de charge protonique nette ('net proton charge density') sans sorption spécifique (formation de complexes) :

$$Q_H = F (\Gamma_H - \Gamma_{OH}) = F/A ([\equiv S-OH_2^+] - [\equiv S-O^-]) \quad (9)$$

Cette charge de surface de l'oxyde résulte des équilibres acido-basiques et dépend à la fois du pH et de la force ionique de la solution avec laquelle le solide est mis en contact. Les valeurs de Q_H sont positives, négatives ou nulles suivant les conditions du milieu et directement mesurables, par exemple, par titrage potentiométrique.

Densité de charge nette Q_p ('net surface charge density') avec sorption spécifique :

$$Q_p = (Q_o + Q_H + Q_{os} + Q_{is}) \quad (10)$$

Q_{is} : charge apportée par les complexes de sphère interne (formation de liaison chimique),

Q_{os} : charge apportée par les complexes de sphère externe (ions avec son cortège de molécules d'eau

physisorbées sur la surface).

Dans le cas des oxydes, la charge structurale Q_o est communément négligée, Q_p devient :

$$Q_p = F (\Gamma_H - \Gamma_{OH} + \Sigma (Z_c \Gamma_{cation}) + \Sigma (Z_a \Gamma_{anions})) \quad (11)$$

Dans le cas où aucune sorption spécifique ne se produit (complexation interne ou externe) :

$$Q_p = Q_H$$

Densité de charge de contre-ions Q_d

N'oublions pas que si, des charges de surface apparaissent au niveau des particules, le milieu dans son ensemble reste neutre. Pour assurer l'électroneutralité, des espèces chargées vont se rassembler dans une couche au niveau de l'interface solution-solide appelée 'couche diffuse' et dont les propriétés physico-chimiques varient par rapport au reste de la solution. Ces espèces chargées créent une contre-charge Q_d telle que :

$$Q_p + Q_d = 0 \quad (12)$$

Les ions appartenant à la couche diffuse sont accompagnés d'un cortège de molécules d'eau et sont

libres de se mouvoir. Ces ions peuvent être :

- des ions de l'électrolyte qui assure une force ionique constante au cours des réactions chimiques étudiées et avec lesquels ils n'interfèrent pas,
- des ions pouvant se chimisorber ou se physisorber en surface mais ne l'ayant pas encore fait,
- des ions provenant du solide lui-même s'il possède une certaine solubilité,
- ou bien des ions parasites (impuretés comme par exemple des carbonates). Dans la plupart des cas, les solides sont soumis au préalable à un protocole de lavage pour éliminer ces impuretés.

Nous verrons un peu plus loin que de nombreux travaux ont permis d'élaborer plusieurs modèles représentatifs de l'agencement des différentes couches qui se superposent pour former la couche diffuse (voir la partie 'Correction coulombienne' dans ce Chapitre)

2.5.2 Point de charge nulle (PZC ou PCN), Point isoélectrique (PIE)

Point de charge nulle (PZC ou PCN)

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces car il représente une estimation de son acido-basicité (Pechneyuk, 1999). Par définition, dans le cas où aucune sorption spécifique ne se produit (pas de complexation de surface), d'après Parks (1965) ou Morrison (1980), le PZC correspond au pH du milieu pour lequel la charge protonique nette s'annule.

$$\text{pH} = \text{PZC} \gggg \text{ } Q_{\text{H}} = 0 \quad \text{ou} \quad [\equiv\text{S}-\text{OH}_2^+] = [\equiv\text{S} - \text{O}^-] \quad (13)$$

En d'autre terme, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$ sont adsorbées en quantité égale (cela ne veut pas forcément dire qu'aucune charge n'est présente en surface).

La charge Q_{H} peut être positive ($\text{pH} > \text{PZC}$), négative ($\text{pH} < \text{PZC}$) ou nulle lorsque $\text{pH} = \text{PZC}$. Toutefois, si le PZC est très élevé ou très faible (matériau très basique ou très acide), la charge de surface est respectivement toujours positive ou négative quel que soit le pH de la solution.

Ce n'est pas le cas en ce qui concerne les oxy-hydroxydes de fer (de type goethite ou hématite) ou d'aluminium (de type alumine- γ) qui ont fait l'objet de très nombreuses études ces trente dernières années et pour lesquels le PZC se situe respectivement entre 5,5 et 9,5 (Dzombak, 1990) et entre 8 et 9,5 (Kosmulski, xxx; Parks, 1965).

Point isoélectrique (PIE)

Outre les ions OH^- et H^+ qui participent aux réactions acide-base avec les groupements hydroxyle de surface, d'autres espèces ioniques sont généralement présentes au niveau de l'interface et dans certains cas, ces espèces peuvent se fixer sur l'oxyde par adsorption spécifique. On parle alors de point isoélectrique (PIE) qui correspond au pH où la concentration des espèces positives en surface est égale

à la concentration des espèces négatives.

$$\text{pH} = \text{PIE} \gggg \sigma_p = 0 \quad (14)$$

Le PIE correspond à une charge effective nulle. Il est déterminé généralement par des méthodes électrocinétiques (électrophorèse, zétamétrie..) à la différence du PZC qu'on obtient le plus souvent par des méthodes de titrage.

Notons que les valeurs de PZC et PIE seront égales en l'absence d'adsorption spécifique. L'observation d'une différence entre ces deux valeurs est en fait un bon moyen pour mettre en évidence la sorption spécifique ou bien détecter la présence d'impuretés de type anionique ou cationique qui se traduira soit par une diminution soit par une augmentation du PIE.

Point sans effet de sel (PZSE point of zero salt effect)

Ce point est déterminé généralement par la méthode des **titrages potentiométriques**. Selon la théorie, l'ensemble des courbes de charges obtenues pour différentes forces ioniques se coupent en un point qui correspond au PZSE.

En principe, le PZSE correspond au PZC. En effet, au point de charge nulle, il existe une quantité égale de groupements positifs ou négatifs sur la surface de l'oxyde ; par conséquent la surface est globalement neutre. Un changement de force ionique c'est-à-dire un changement de concentration de l'électrolyte de fond composé d'ions indifférents doit laisser la charge de surface invariante pour ce pH. Il en est tout autrement pour les autres pH puisque dans ce cas la charge de surface va se trouver écrantée plus ou moins fortement par les contre-ions de l'électrolyte et donc la charge de surface qu'on mesure sera modifiée (voir partie 'Correction coulombienne').

La détermination de ce point est utilisée par certains auteurs pour recalibrer les courbes de charge obtenues à différentes forces ioniques. Ils attribuent une charge nulle pour $\text{pH} = \text{PZSE}$, alors que le calcul des courbes de charge donne une valeur non nulle pour ce pH. Les premiers ajouts d'acide ou de base servent à compenser une acido-basicité initiale due à une impureté ou à une sorption (exemple du décalage des courbes pour des courbes de titrages en présence de phosphates (Lyckema, 1987)

Les valeurs de PZC ou le PIE dépendent de plusieurs facteurs:

- Des modèles phénoménologiques ont suggéré que l'acidité pouvait être reliée aux **caractéristiques des cations M^{Z+} constituant l'oxyde** : leur charge formelle Q_s , leur rayon ionique r_s , et leur électronégativité. D'après le modèle électrostatique de Parks (1965), le PZC pourrait être approximé par une fonction linéaire décroissante du rapport Q_s / r_s . Cette approche est reprise également dans les calculs de Sverjensky (1993, 1994) afin de prédire des valeurs de PZC. Quant à l'électronégativité, dans une même série d'oxydes métalliques, plus le cation se trouve haut dans le Tableau périodique, plus le caractère acide de l'oxyde croît, et plus il se trouve à gauche, plus il est basique (Noguerra, 1994).
- La **structure cristalline et la morphologie des particules**: les propriétés acido-basiques des

surfaces varient selon la quantité et la nature des groupes hydroxylés présents sur les différentes faces cristallines des particules (Barron, 1996). La différence de réactivité à l'échelle microscopique a été mise en évidence par des calculs en modélisation moléculaire (Felmy, 1998 ; Rustad, 1999) et est à l'origine de l'élaboration des modèles multisites de type MUSIC. La morphologie des particules a donc un impact direct sur les propriétés de sorption des oxydes (Kiselev, 1971 ; Colombo, 1994 ; Torrent, 1990).

- Les **traitements physico-chimiques et thermiques** subis par l'oxyde (modification de l'état d'hydratation ou d'hydroxylation de la surface (ex de TiO_2 Berubé et De Bruyn, 1968), évolution de la phase minérale au cours de l'hydratation). Par exemple, les PIE reflètent la composition chimique de l'oxyde ainsi que son degré d'hydratation. Selon Parks (1965), l'hydratation des surfaces de Fe_2O_3 ou Al_2O_3 provoque une augmentation des PIE de l'ordre de une à deux unités de pH environ. Par contre, toute déshydratation et plus généralement toute augmentation de la perfection cristalline abaisse la valeur du PIE.
- Les **paramètres thermodynamiques** comme la température (Cheng, 2001 ; Vlekkert, 1988 ; Tewari, 1972 ; Machesky, 2001 et 1994 ; Lyklema, 1987 ; Blesa, 1990 ; Schoonen, 1994 ; Kallay, 1999).

Par conséquent, les valeurs de PZC déterminées expérimentalement dépendent fortement des conditions de préparation des échantillons, de leur **pureté** et des **caractéristiques cristallographiques** de la poudre. Dans de nombreux cas, des **contaminations extérieures** dues aux conditions dans lesquelles sont effectuées les mesures sont responsables des écarts de PZC (impuretés en surface des solides tels les carbonates...). Ces paramètres expliquent en partie la forte dispersion des résultats trouvés dans la littérature : par exemple dans le cas de la goethite les valeurs de PZC s'étalent de 6,7 (Watanabe, 1990) à 10 (Hiemstra, 1989 ; Zeltner, 1988).

Aux variations de constantes acido-basiques dues à la structure ou à la composition du solide, s'ajoutent les écarts de PZC imputables à la méthode employée (mesures électrocinétiques, mesure de mouillabilité ou de pHmétrie par exemple).

2.5.3 Equilibres de complexation de surface

La modélisation par complexation de surface s'applique à la fois aux **courbes de titrage acide-base** obtenues par potentiométrie (sorption des ions hydroxyle) et aux **courbes de sorption spécifique** d'espèces anioniques et cationiques (sorption par complexation d'ions métalliques ou par échange de ligands).

Dans un premier temps, la modélisation des courbes de charge en fonction du pH, obtenues par titrage potentiométrique (voir dans la partie 'Techniques expérimentales') permet de déterminer les constantes acido-basiques de surface du matériau étudié ainsi que la densité des sites. Ces constantes sont ensuite utilisées lors de la modélisation des courbes de sorption en fonction du pH des espèces anioniques ou cationiques (autres que les ions H^+).

En général, les modèles d'adsorption se composent d'un **modèle de site et d'un modèle électrostatique**. En effet, du fait de la différence de potentiel régnant entre le cœur de la solution et la

surface, l'enthalpie libre d'adsorption d'un ion sur une surface chargée $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ peut être décomposée en deux termes : un **terme d'adsorption intrinsèque** et un **terme coulombien** (Healy et White, 1978).

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}} = \Delta G^{\circ}_{\text{int}} + \Delta G^{\circ}_{\text{coul}} \quad (15)$$

A l'énergie intrinsèque d'adsorption mise en jeu lors d'une sorption sur une surface non chargée, s'ajoute une composante électrostatique lorsque la surface est chargée. Cette composante électrostatique représente alors le travail nécessaire pour amener un ion du cœur de la solution jusqu'à la surface c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour surmonter le gradient de potentiel qui règne au voisinage de la surface.

L'enthalpie libre intrinsèque $\Delta G^{\circ}_{\text{int}}$ est obtenue à partir de la loi d'action de masse appliquée à l'équilibre correspondant à la sorption :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{int}} = -RT \ln K_{\text{int}} \quad (16)$$

L'enthalpie libre coulombienne est, quant à elle, fonction du potentiel de surface Ψ :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{coul}} = -RT \ln K_{\text{coul}} = \Delta z F \Psi \quad (17)$$

où Δz est la variation de charge à l'interface par rapport à la réaction d'adsorption, F la constante de Faraday et Ψ le potentiel du plan situé à l'interface solide-liquide où se produit la réaction.

Par exemple, compte tenu de la contribution électrostatique et de la constante d'équilibre intrinsèque, on obtient pour l'équilibre $\equiv S-O^- + H^+ \rightleftharpoons \equiv S-OH$ la constante d'équilibre apparente suivante :

$$K_{\text{app}} = \frac{[\equiv S-O^-](H^+)}{[\equiv S-OH]} * \exp\left(\frac{\Delta z F \Psi}{RT}\right) \quad (18)$$

K_{int} contribution électrostatique

2.5.3.1 Différents types de correction coulombienne

Les groupements de surface $\equiv S-OH$, $\equiv S-OH_2^+$ ou $\equiv S-O^-$ qui apparaissent lors de la mise en contact du solide avec la solution développent des interactions avec l'eau et exercent un **effet structurant marqué sur le liquide**. Cet arrangement disparaît progressivement lorsqu'on s'éloigne de la surface. L'épaisseur de cette couche organisée varie de quelques angströms à quelques nanomètres selon la nature de l'oxyde et la force ionique de la solution.

- **Organisation des molécules à l'interface solide-solution**

La détermination des propriétés et de l'organisation de la couche liquide proche de la surface des oxyhydroxydes n'est pas chose aisée du point de vue expérimental.

Les méthodes d'exploration de l'interface font appel le plus souvent à des **mesures d'impédance**. Ces mesures consistent à imposer aux bornes du système à caractériser une perturbation périodique de potentiel ΔV . La perturbation résultante en courant (ΔI) de même périodicité est alors mesurée. Le rapport des deux perturbations $\Delta V / \Delta I$ représente en général une impédance complexe $Z = \underline{Z} e^{j\phi}$.

Cette **impédance** peut être reliée à la **constante diélectrique** $\epsilon^* = \epsilon' + i \epsilon''$ des couches de liquide ou de molécules adsorbées au voisinage de la surface (Texter, 1978 ; Fricet, 1991; Brown (Chapitre5), 1995). En faisant varier la fréquence de la perturbation, on peut mesurer la variation de ϵ' , partie réelle de la constante diélectrique complexe qui est reliée à l'indice de réfraction et qui dépend de ϵ_s , ϵ_{inf} (respectivement constante diélectrique statique et à fréquence infinie) et de τ , le temps de relaxation (temps de réponse des dipôles placés dans le champ externe alterné). La partie imaginaire ϵ'' , perte diélectrique quant à elle est une partie dispersive reliée à la perte calorimétrique due à la relaxation.

La constante diélectrique qui ne change pas au cours de la formation des groupements hydroxyle de surface (chimisorption de l'eau) montre une brusque variation lorsque la quantité d'eau adsorbée augmente. Les molécules d'eau subissent une modification de leur orientation compte tenu du champ électrique qui règne au voisinage de la surface et des liaisons hydrogène qui se forment.

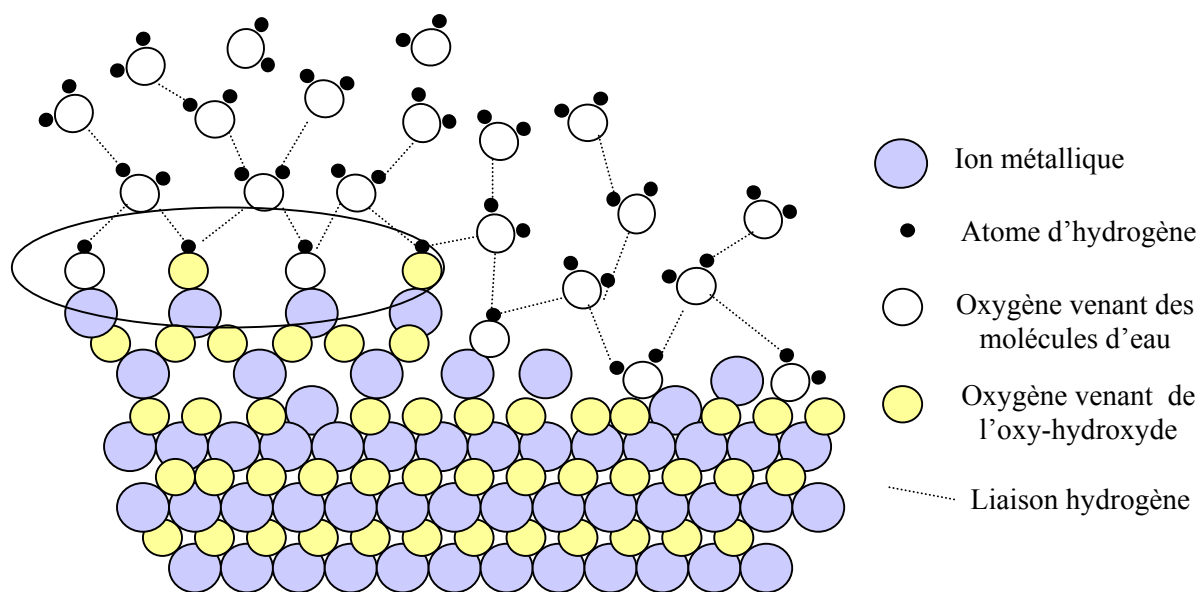


Figure 2-2 : Représentation schématique de la structure des molécules d'eau au voisinage d'une surface : la première couche de molécules d'eau est chimisorbée (énergie d'adsorption estimée à 125-300 kJ/mol) avec pour conséquence l'apparition d'une couche d'hydroxyles repérés par l'ellipse sur la figure. La seconde couche de molécules d'eau est physisorbée/chimisorbée, liées aux groupements hydroxyle par deux liaisons hydrogène (énergie d'adsorption estimée à 60-85 KJ/mol = couche compacte immobile qui peut être assimilée à la couche de Stern -voir la modélisation de la complexation de surface). Quant aux molécules d'eau physisorbées contenues dans les couches suivantes, elles sont structurées par des liaisons hydrogène et caractérisées généralement par la chaleur de liquéfaction de l'eau soit 44 kJ/mol (d'après Noguerra (1995) et Texter (1978)).

D'après l'étude des variations de la partie imaginaire de la constante diélectrique en fonction de la quantité d'eau adsorbée sur une surface d'hématite, MacCafferty et Zettlemyer (1977) ont proposé une **description de la structure des premières couches d'eau adsorbée** :

- à faible taux de recouvrement, la faible fréquence caractéristique des molécules d'eau

adsorbées suggère que les H₂O de la **première couche** sont immobiles dans le champ électrique alterné et sont probablement liées à la surface hydroxylée par deux liaisons hydrogène,

- La **deuxième couche** de molécules d'eau physisorbées contiendrait des H₂O reliés entre eux par une seule liaison hydrogène.

Une telle structure est schématisée **Figure 2-2**. L'épaisseur de la couche d'eau structurée dépend à la fois du type de matériau et de la force ionique de l'électrolyte en contact.

La présence du réseau de **liaisons hydrogène** dans toute la phase liquide y compris dans la couche de solvation des particules est le moteur de la **diffusion des ions** hydroxyle et hydronium présents dans la solution vers la surface du matériau qui se charge.

De même que les **mesures diélectriques**, les **études de calorimétrie d'immersion** sont réalisées sur des poudres de surface spécifique élevée, soumises au préalable à un dégazage de durée t à la température $\theta^\circ\text{C}$ afin d'éliminer totalement ou partiellement les molécules d'eau physi et chimisorbées. Ces poudres sont alors exposées à des quantités variables de vapeur d'eau - cas des mesures diélectriques - ou bien immergées dans de l'eau - cas des études de calorimétrie d'immersion. Le but est alors de déterminer la quantité **d'eau ré-adsorbées** en supposant que la sorption se fait par monocouche (une molécule d'eau occupant environ 10 à 12 Å²).

De telles mesures mettent en évidence **deux types d'oxydes**: ceux qui perdent leurs hydroxyles de manière irréversible et ceux qui peuvent être réhydratés en présence d'eau après déshydroxylation.

Ces deux types de comportement sont illustrés par des mesures de **calorimétrie d'immersion en fonction de la température de dégazage sur la silice et l'hématite** (Zettlemoyer, 1973). L'hématite montre une augmentation de la chaleur d'immersion avec la température de dégazage. Ce qui montre que ce matériau se réhydrate facilement, contrastant avec la silice qui présente une chaleur d'immersion constante pour une température de dégazage jusqu'à 180°C (seule de l'eau physisorbée est relâchée) puis une augmentation entre 180°C et 400°C et enfin une décroissance au-dessus de 400°C.

Des mesures en microcalorimétrie d'immersion et de gravimétrie d'adsorption d'eau ont été réalisées également sur des **argiles** par Cases (1982). Ces mesures confirment que le solide n'influence que les deux à quatre premières couches de molécules d'eau à l'interface.

D'autres mesures par RMN, par IR (Hair, 1967), par HREELS et SSIMS (Henderson, 1998) ont permis d'étudier les molécules d'eau contenues dans les premières couches adsorbées. L'utilisation d'une sonde paramagnétique telle que Cu(II) couplée à des mesures en ESR (Electron Spin Résonance) et DSC (Differential Scanning Calorimetry) ont permis par exemple de sonder l'eau contenue dans les pores d'une silice (diamètre 4-100 nm) (Bassetti, 1979).

Malgré les nombreuses études consacrées à la détermination de la structure des couches d'eau au voisinage d'une surface ainsi qu'à la détermination de la portée des interactions mises en jeu, les valeurs de **constante diélectrique** au voisinage immédiat du solide restent plus ou moins inconnues. Les propriétés diélectriques aux interfaces sont pourtant fondamentales par exemple pour expliquer la stabilité des colloïdes (Dukhin, 1971) ainsi que pour comprendre les mécanismes de sorption ou

modéliser des courbes de sorption. Les modèles de complexation de surface élaborés jusqu'à présent utilisent la **constante diélectrique de l'eau** (soit 78,2 à 25°C) pour calculer entre autre l'épaisseur de double couche. En fait, la constante diélectrique doit chuter fortement pour la première couche d'eau physisorbée (chimisorbée) et augmenter ensuite pour les couches d'eau suivantes.

- **Modèles électrostatiques**

Si on conçoit aisément la présence d'une couche de liquide organisé à l'interface, sa structure exacte reste encore inconnue. Aussi, plusieurs **modèles** ont-ils été proposés afin de décrire la répartition des espèces chargées au voisinage d'un solide. L'approche la plus courante consiste à décrire l'interface en terme de **couches** caractérisées par un **potentiel** dont dépend le terme coulombien (17).

Toute la difficulté vient du fait que la **valeur du potentiel de surface ψ_0** n'est accessible par aucune technique expérimentale. Seul le potentiel Zéta peut être mesuré directement. Ce dernier correspond au potentiel porté par le plan de cisaillement de la solution entourant les particules en mouvement et non au potentiel porté par la surface du solide.

Les différents modèles développés se différencient par la **localisation du plan moyen où se situent les ions adsorbés** (ions de l'électrolyte ou complexes de sphère interne ou externe) par rapport au plan des hydroxyles de surface, considérés généralement comme faisant partie de la surface.

Ces modèles introduisent une **distribution des contres ions** au voisinage de la surface et proposent une **relation entre la charge de surface et le potentiel** créé par cette charge en introduisant une ou des capacités par analogie avec les condensateurs électriques. Le potentiel créé entre les deux plaques chargées d'un condensateur peut en effet être identifié aux potentiel qui règne entre les plans limitant les différentes couches dans le liquide.

Les modèles les plus couramment utilisés, décrits par de nombreux auteurs (Westall, 1980 ; Jolivet, 1994 ; Haworth, 1990 ; Stumm, 1991 ; Koretsky, 2000), sont au nombre de quatre soit par ordre croissant du nombre de paramètres à ajuster:

- Le modèle à couche diffuse (DLM),
- Le modèle à capacité constante (CCM),
- Le modèle de Stern,
- Le modèle à trois couches (TLM).

- **le modèle de la double couche diffuse** (Stumm (1970))

Ce modèle s'appuie sur la **théorie de la couche diffuse** basée sur des hypothèses simplificatrices, ce qui rend ces prédictions incorrectes si on la considère indépendamment de toute autre hypothèse. (Sposito, 1984). Cette théorie a servi en fait de base à l'élaboration d'autres modèles plus complets comme ceux décrits ci-dessous.

Selon cette théorie, la surface est supposée **plane et infinie** (sans effet de bord), les **charges ponctuelles** qu'elle porte sont réparties uniformément sans localisation précise et la densité surfacique de charge est notée **Qp** (ou bien Q_0 = charge de surface en $x=0$).

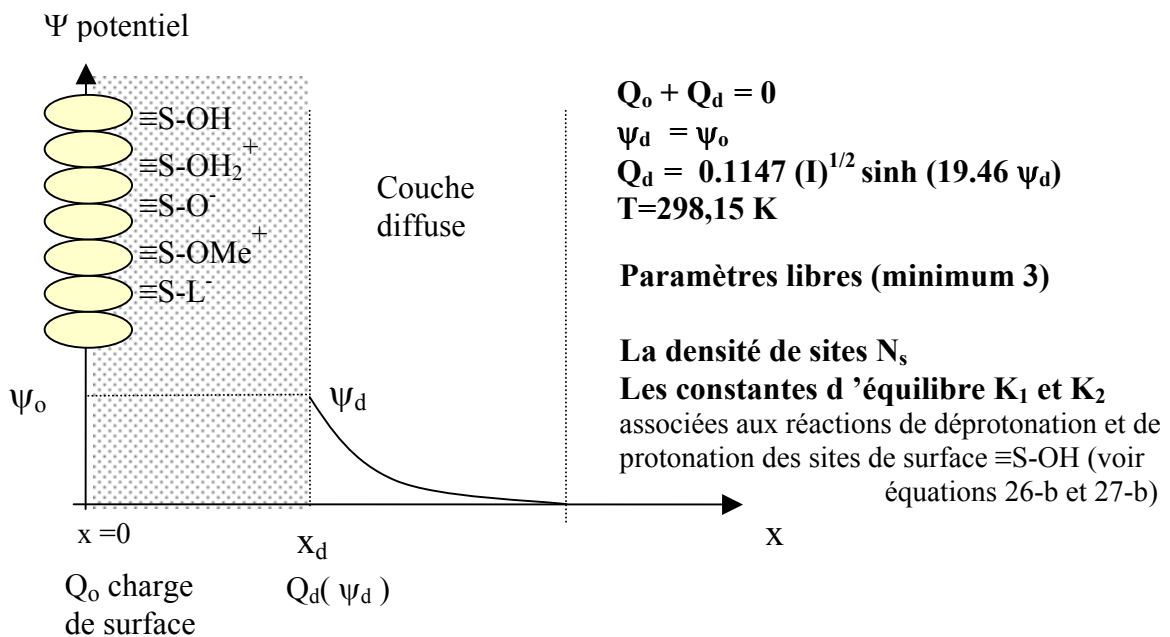


Figure 2-3 : Représentation schématique de l'interface oxyde/solution pour le modèle à couche diffuse (DLM) indiquant la localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés ainsi que l'évolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x de la surface au point de la solution.

Remarque : L'illustration des quatre modèles de corrections coulombiennes (d'après Lutzenkirchen, 1996) qui vont suivre impliquent le modèle de site 2-pK (la surface ne possède qu'un seul type de sites qui réagissent tous de la même manière) et dans chacune des représentations, on considère un sel de fond CA de force ionique I , A ions monovalents et C son contre-ion, L anion, Me cation avec HA comme acide et COH comme base.

La première couche au contact du solide, d'épaisseur x_d contient des molécules d'eau fortement structurées et immobilisées par des liaisons hydrogène (**Figure 2-2**). Le potentiel est supposé constant dans cette couche ($\Psi_0 = \Psi_d$). On admet également que les contre-ions, notamment les ions de l'électrolyte, avec une densité de charge relativement faible, ne peuvent pas pénétrer dans cette couche. La distance x_d est leur distance minimale d'approche et le plan d'abscisse x_d est appelé plan de Helmholtz (OHP). La deuxième couche est la **couche diffuse** d'épaisseur κ^{-1} (terme défini plus loin). Elle contient des contre-ions, qui sont supposés indifférents par rapport au solide.

L'ensemble des ions spécifiquement sorbés (L^{y-} anions et Me^{z+} cations) sont considérés comme faisant partie intégrante du solide (tous sont des complexes de sphère interne). Ils participent directement à la création de la charge Q_0 .

La constante diélectrique de l'eau (le solvant) est considérée comme uniforme dans toute la solution et le potentiel $\Psi(x)$, à une distance x de la surface, est proportionnel à l'énergie moyenne $W_i(x)$ nécessaire pour apporter un ion X_i de la solution de l'infini à la distance x : $W_i(x) = Z_i F \Psi(x)$.

En partant d'une distribution des charges dans la couche diffuse dont la description est donnée par l'équation de Boltzman et de l'équation de Poisson reliant le potentiel électrique à la charge d'espace, **Gouy (1910) et Chapman (1913)** ont établi la relation suivante entre la densité de charge surfacique Q_d (en $C.m^{-2}$) et le potentiel Ψ (en V):

$$Q_d = (8 R T \varepsilon \varepsilon_0 I \cdot 10^3)^{1/2} \sinh (z \Psi F / 2 R T) \quad \text{avec} \quad Q_0 = - Q_d \quad (18)$$

- I force ionique du milieu ($mol.L^{-1}$),
- z valence de l'électrolyte,
- ε constante diélectrique de l'eau ($\varepsilon = 78,5$ à $25^\circ C$),
- ε_0 permittivité du vide ($8,854 \cdot 10^{-12} C.V^{-1}.m^{-1}$),
- F constante de Faraday ($96485 C.mol^{-1}$),
- R constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$),
- T température (K).

Le profil de décroissance du potentiel en fonction de la distance x au solide est donné pour $x > x_d$ par :

$$\Psi(x) = \Psi_d \exp (-\kappa x) \quad (19)$$

avec $\kappa = [2 e^2 F^2 I 10^3 / \varepsilon \varepsilon_0 R T]^{1/2} cm^{-1}$ = inverse de l'épaisseur de la couche diffuse

Cette décroissance reflète l'écrantage de la charge de surface par l'excès de contre-ions dans la solution.

Pour une température de $25^\circ C$, on obtient :

$$Q_d = 0,1174 I^{1/2} \sinh (\Psi * 19,46) \quad (20)$$

Pour un faible potentiel, la linéarisation de l'expression (20) donne une expression simplifiée de la charge de surface soit :

$$Q_d = \kappa \varepsilon \varepsilon_0 \Psi \quad \text{ce qui donne à } 25^\circ C : Q_d = 2,3 * I^{1/2} \Psi \quad (21)$$

Le terme $2,3 * I^{1/2}$ peut être assimilé, dans ce cas, à une **capacitance** C^* dont les valeurs pour différentes forces ioniques sont représentées ci-dessous :

	I = 0,001 M	I = 0,01 M	I = 0,1 M
Valeur de C* calculée par le modèle DLM en F.m ⁻²	0,07	0,23	0,72
Epaisseur de double couche en nm	9,61	3,04	0,96

- **un modèle simplifié : le modèle à capacitance constante (Schindler et Kamber, 1968 ; Schindler et Gamsjager, 1972)**

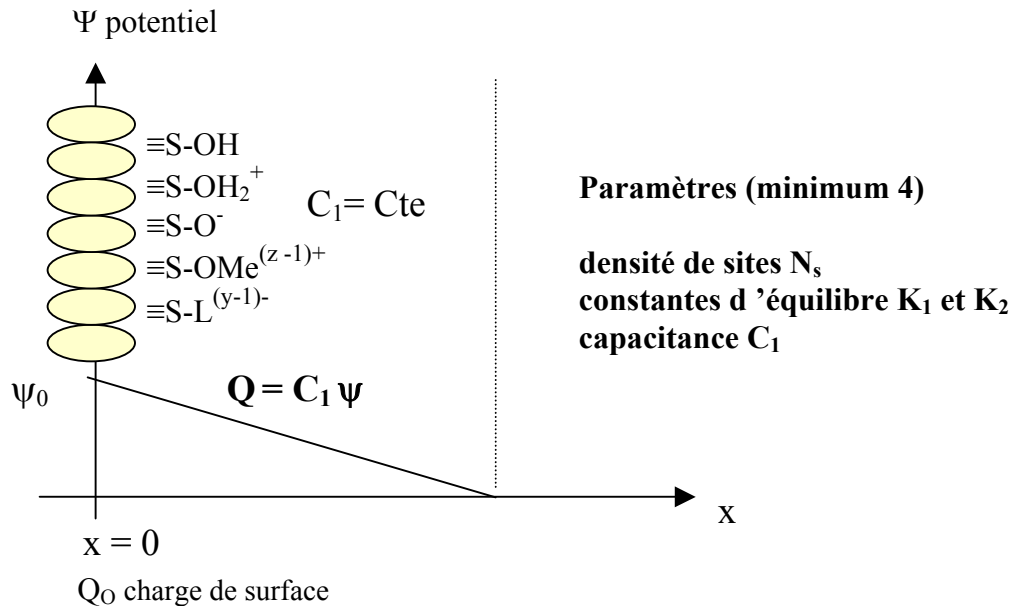


Figure 2-4: Représentation schématique de l'interface oxyde/solution pour le modèle à capacitance constante (CCM) indiquant la localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés ainsi que l'évolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x de la surface au point de la solution.

Ce modèle est une simplification du modèle de double couche où tous les complexes formés sont des complexes de sphère interne qui font partie du solide. En ne considérant que les espèces les plus proches de la surface, ce modèle en assimilant l'interface à un condensateur utilise une relation simplifiée entre le potentiel et la charge de surface c'est-à-dire :

$$Q = C \Psi \quad (22)$$

où C est la capacitance (F.m⁻²) considérée comme constante pour un système et une force ionique donnés (ordre de grandeur des capacitances trouvées dans la littérature : $C=1,2$ F.m⁻² pour $I=0,1M$ (Hiemstra, 1991), $C=1,06$ F.m⁻² (Westall, 1980).

Ce modèle ne prend pas en compte l'effet de la force ionique et la description linéaire du potentiel n'est valable que pour de faibles valeurs de potentiel et donc par conséquent pour des forces ioniques élevées ($> 0,1M$).

- **le modèle de Stern**

Ce modèle correspond au modèle de la couche diffuse avec une légère modification. Le modèle élaboré par Gouy-Chapman connaît en effet des difficultés lorsque κx est faible c'est-à-dire pour des valeurs de potentiel élevées. La concentration superficielle en ions devient alors très grande. En théorie, cette concentration n'est pas limitée et les charges sont toujours assimilées à des points (on néglige leur rayon ionique).

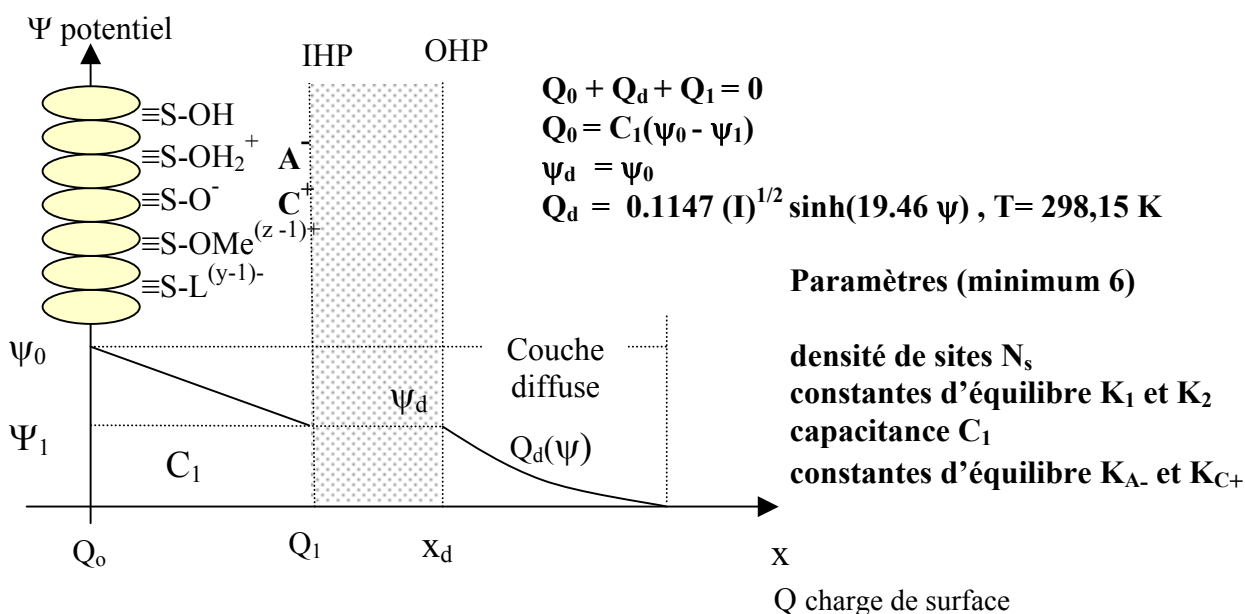


Figure 2-5 : Représentation schématique de l'interface oxyde/solution pour le modèle de Stern indiquant la localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés ainsi que l'évolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x de la surface au point de la solution.

Stern va suggérer la division de **la couche de surface en deux**. Alors que les protons désolvatés et les complexes de sphère interne (Me^{z+} , L^{y-}) continuent de s'adsorber à distance nulle de la surface, un lit compact de contre-ions non solvatés (A^+ , C^-) en nombre limité (limitation des sites de sorption) va s'intercaler entre la surface et la double couche. Ce lit constitue la **couche de Stern** d'épaisseur égale à la valeur d'un diamètre ionique moyen valable pour tous les ions. Le plan qui sépare la double couche de la couche de Stern est appelé plan interne d'Helmholtz (IHP).

Ce modèle considère que le potentiel dans la couche de Stern est linéaire et proportionnel à la charge de surface par l'intermédiaire d'une capacitance C_1 (capacitance interne) et que les potentiels portés par le plan IHP et OHP sont égaux ($\Psi_1 = \Psi_d$).

- **Le modèle à trois couches ou modèle de Stern étendu (Davis, 1978 ; Davis and Leckie, 1978)**

Ce modèle a été élaboré suite à des expériences qui ont suggéré que des contre-ions solvatés de l'électrolyte pouvaient également être présents dans la couche de Stern ce qui a pour conséquence de masquer partiellement la charge de surface.

Ainsi, tous les ions dans la couche de Stern ne sont pas équivalents. Pour tenir compte de leur

différence, on a divisé la couche de Stern en deux sous-couches séparées par le plan interne de Helmholtz (IHP). Les contre-ions spécifiquement adsorbés (complexes assimilables à des paires d'ions, sans qu'un type particulier de liaison soit défini) et les complexes de sphères internes sont situés sur le plan interne de Helmholtz (IHP) situé à une distance de l'ordre du rayon ionique de l'ion adsorbé. Ils contribuent à la formation de la charge Q_1 et sont soumis au potentiel Ψ_1 . Les contre ions solvatés, mais non adsorbés, et les complexes de sphère externes qui ont une énergie de liaison plus faible, se situent quant à eux sur le plan externe de Helmholtz (OHP). Ils sont soumis au potentiel Ψ_d et contribuent à la charge Q_d .

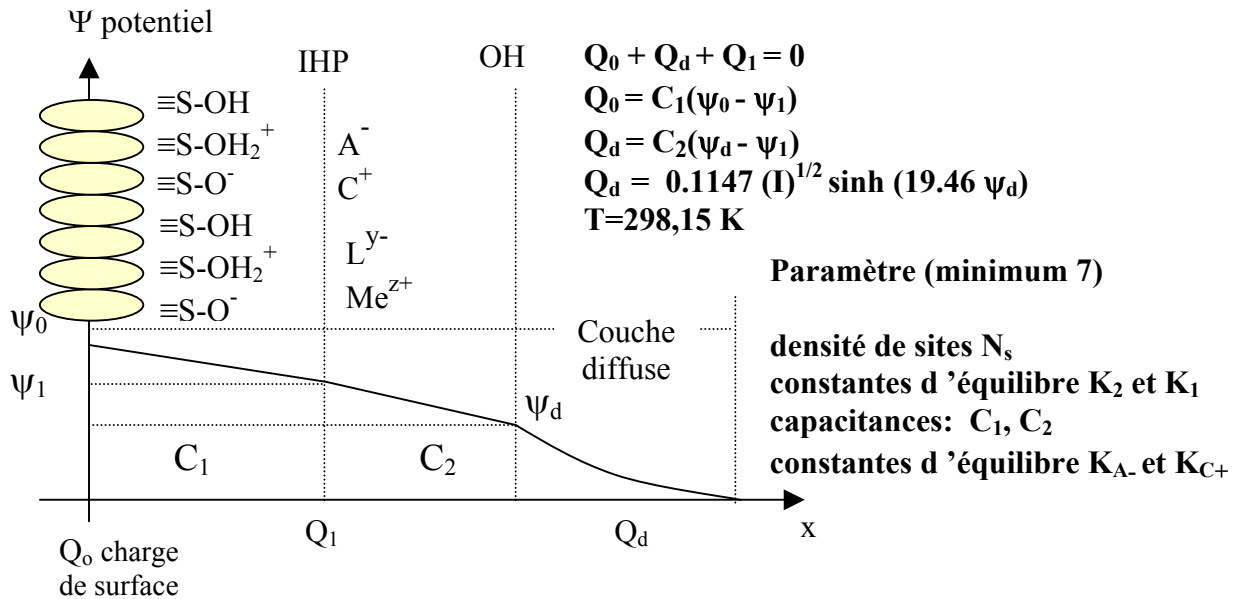


Figure 2-7 : Représentation schématique de l'interface oxyde/solution pour le modèle à trois couches indiquant la localisation des espèces chargées sur des plans idéalisés ainsi que l'évolution du potentiel de surface Ψ en fonction de la distance x .

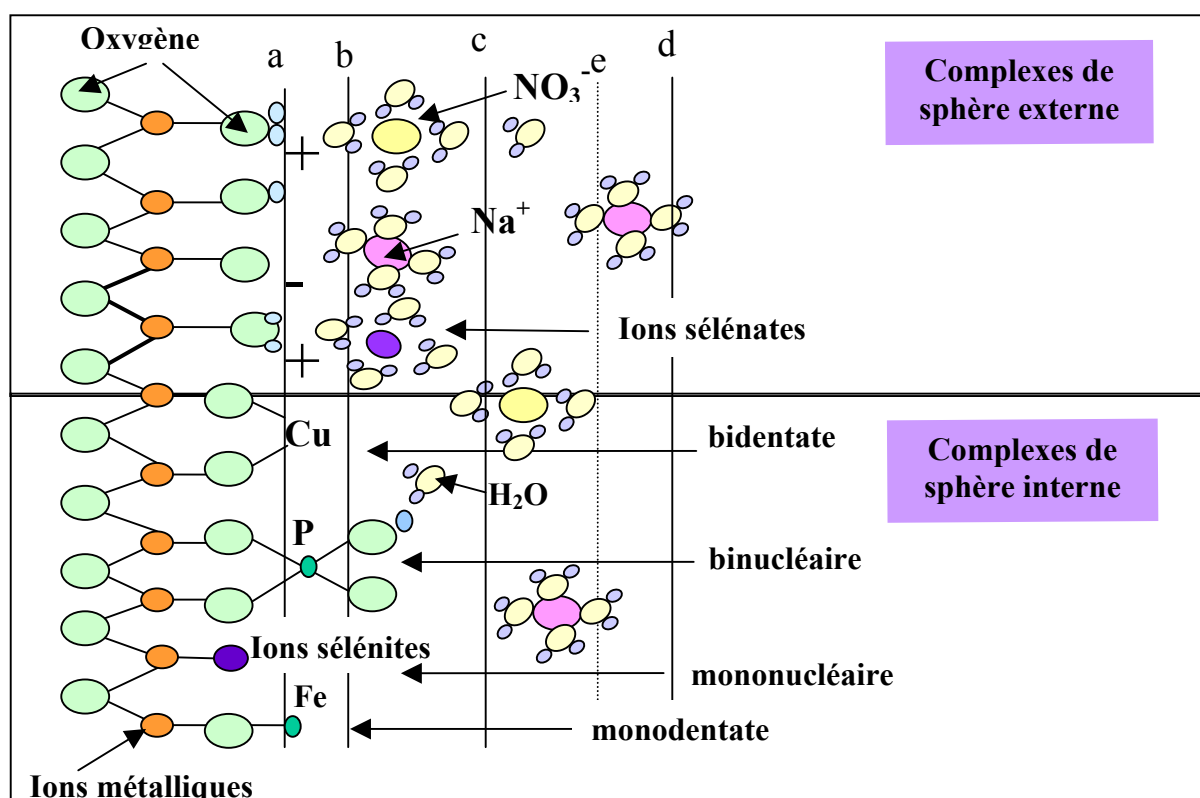
On distingue de cette manière nettement la localisation des complexes de sphères interne et de sphère externe. Le modèle de Stern n'est en fait qu'une simplification de ce modèle où une capacitance externe C_2 a été ajoutée afin de relier la valeur des potentiels portés par les deux plans de Helmholtz. Stern a pris pour hypothèse que, négliger la capacitance C_2 et assimiler le potentiel porté par le plan OHP à celui porté par le plan IHP, n'introduisait qu'une faible erreur.

Parmi les modèles décrits, le modèle à trois couches est le plus complet mais aussi le plus difficile à mettre en œuvre et le plus critiquable. En effet, il nécessite l'ajustement de nombreux paramètres ce qui facilite grandement la modélisation des courbes expérimentales. En fait, plusieurs jeux de paramètres vont pouvoir convenir. La détermination du jeu de paramètres qui représente réellement le système physique étudié passe par des mesures expérimentales complémentaires lorsque cela est possible.

2.5.3.2 Différents types de complexes de surface

Comme nous l'avons vu précédemment, les charges de surface peuvent être d'origine structurale, chimique ou bien dues à l'adsorption de surfactant. Dans le cas des oxy-hydroxydes pour lesquels ce modèle a été développé initialement, l'apparition des charges de surface, une fois le solide en contact avec une solution, est attribuée à la protonation / déprotonation des groupements hydroxyle préexistant à la surface ou qui apparaissent suite à la rupture de liaison $\equiv\text{S-O}$ et à l'hydroxylation par dissociation de molécules d'eau.

Figure 2-6: Schéma de l'interface oxyde-solution. Exemple de complexes de sphère interne ou externe qui peuvent se former ainsi que leur localisation dans la couche diffuse (Sigg, 1994).



Les plans successifs a, b, c, d dans le modèle TLM correspondent : a - au plan de sorption des groupements hydroxyle - ab - au plan de sorption des complexes de sphère interne (plan de IHP) - bc - au plan de sorption des complexes de sphère externe (plan OHP) - ac - à la couche de Stern - cd - à la couche diffuse constituée des contre-ions, - e - au plan de cisaillement caractérisé par le potentiel zéta.

La sorption de nombreuses espèces anioniques ou cationiques, y compris les espèces H^+ et OH^- qui participent aux équilibres acide-base, peut être décrite en terme d'**adsorption spécifique par complexation de surface**.

Ces espèces peuvent former en général deux types de complexes :

- des complexes de sphère interne,
- des complexes de sphère externe.

Des exemples sont présentés sur la **Figure 2-6**.

Ces complexes se distinguent d'une part par la nature des liaisons établies (liaison chimique pour les premiers et liaison électrostatique pour les seconds) ainsi que par la localisation des ions dans la double couche électrique de surface. Quelques méthodes expérimentales permettant de les distinguer sont exposées ci dessous :

- Les analyses **in situ par EXAFS** (Extended X ray Absorption Fine Structure) semblent les plus répandues. Cette méthode consiste à trouver la configuration géométrique de l'espèce sorbée selon les distances qui la séparent de ses plus proches voisins, et dont la simulation correspond au spectre obtenu expérimentalement. (exemple d'étude de sorption sur la goethite : Cd : Spadini (1994) ; Pb : Roe (1991), Ostergren, (1999) ; Pb mesures in situ : Bargar (1998) ; Hg : Collins (1999) ; As et Cr : Fendorf (1997)...))
- L'observation de **la variation des courbes de sorption en fonction de la force ionique est la méthode la plus simple**. En principe, la sorption par complexes de sphère externe dépend non seulement du pH mais également de la force ionique car les ions de l'électrolyte forment en surface une couche compacte qui va écranter plus ou moins la charge de surface, suivant leur concentration. (Stumm, 1991). Les complexes de sphère interne en contre partie dépendent beaucoup moins de la force ionique. La modélisation des courbes de sorption pour plusieurs forces ioniques, en faisant l'hypothèse d'une sorption par complexe de sphère interne ou externe, permet également de déterminer le type de complexe formé. Hayes (1987) donne en exemple la sorption du cadmium sur la goethite.
- La **spectroscopie infra-rouge** apporte de précieux renseignements concernant la manière dont les espèces en surface se sont ordonnées (Cornet et Schindler, 1980), les réarrangements et les réactions intermédiaires éventuelles (notamment pour les catalyseurs – Bell, 1984) Lorsque la sorption se produit, la molécule ou espèce sorbée peut être physi- ou chimisorbée ou bien être dissociée par réaction avec la surface. Dans le premier cas la molécule perd seulement ses possibilités de mouvement rotationnels alors que dans le second cas, le mouvement vibrationnel est également modifié et de nouvelles bandes d'adsorption peuvent apparaître, preuve que de nouvelles liaisons chimiques se sont établies (Hair, 1967).

La description des réactions de complexation de surface d'une espèce anionique ou cationique avec le formalisme utilisé dans le modèle 2-pK) est présentée ci-dessous. On notera que l'écriture des réactions acide-base ou des autres réactions de complexation, dans lesquelles l'eau intervient, sera simplifiée : les H₂O n'apparaissent pas et les ions hydroniums H₃O⁺ sont remplacés par H⁺ (même s'il n'y a pas en réalité de H⁺ libres en solution).

❖ **Complexation d'espèces cationiques (complexation d'ions métalliques)**

Complexe de sphère interne

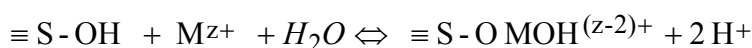
Les sites de surface sous la forme ≡S-O peuvent jouer le rôle de ligands vis-à-vis d'un ion métallique M^{Z+}. Le mécanisme de sorption est alors analogue à une réaction de complexation de surface avec un

échange de protons. Par exemple dans le cas d'une complexation de type monodentate (n=1) ou bidentate (n=2), nous avons la réaction suivante :



$$\text{Constante de réaction : } K_n = \frac{[(\equiv \text{S-O})_n \text{M}^{(z-n)+}][\text{H}^+]^n}{(\text{M}^{z+})[\equiv \text{S-OH}]^n} \quad (24b)$$

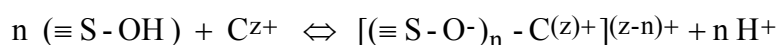
Mais on peut également avoir par exemple :



La complexation de surface est ici favorisée par une augmentation du pH de la solution.

Complexe de sphère externe

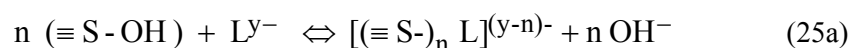
Ces complexes font intervenir des interactions électrostatiques :



❖ Complexation d'espèces anioniques (échange de ligand) (Stumm, 1980)

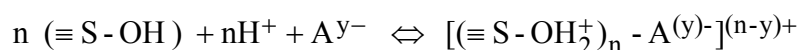
Complexe de sphère interne :

Dans le cas de l'adsorption d'un anion L^{y-} , le site de surface $(\equiv \text{S}^-)^+$ va se comporter comme un centre métallique vis-à-vis du ligand L^{y-} . Cela se traduira par un échange d'ions OH^- et formation d'un complexe mononucléaire ou bien binucléaire



$$\text{Constante de réaction : } K_n = \frac{[(\equiv \text{S-})_n \text{L}^{(y-n)-}][\text{OH}^-]^n}{(\text{L}^{y-})[\equiv \text{S-OH}]^n} \quad (25b)$$

Complexe de sphère externe :



A l'inverse des cations, la complexation d'un anion se fera de préférence dans les domaines de faible pH. Nous nous intéresserons tout particulièrement à ce type de complexation car le sélénium, élément choisi pour cette étude, donne des espèces anioniques en solution (espèces sélénite SeO_3^{2-} et sélénate SeO_4^{2-}). Les équations des réactions de complexation de surface entre le sélénium et les oxyhydroxydes de fer seront présentées et discutées dans la partie résultat. Nous verrons que les équilibres de réactions sont différents suivant le choix du modèle de sites que l'on fait.

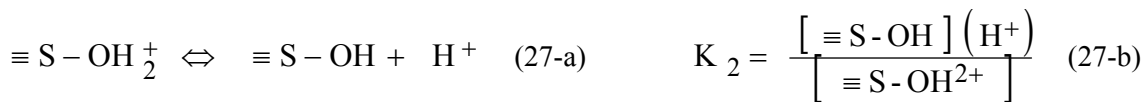
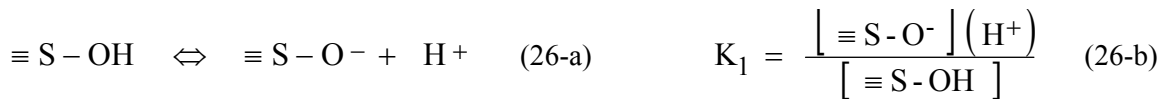
2.5.3.3 Différents types de modélisation des sites réactifs

Les modèles qu'on rencontre le plus fréquemment dans la littérature sont le modèle 2-pK et le modèle multisite à 1-pK (MUSIC).

❖ Modèles 2-pK (Stumm, 1987; premiers travaux bien antérieurs)

La description de ce modèle sera donnée dans le cas d'une sorption non spécifique (sorption des ions H^+ et OH^-). Ce modèle se base sur l'hypothèse que les groupements -OH superficiels sont **des sites amphotères** qui peuvent se trouver sous l'une des trois formes $\equiv S-O^-$, $\equiv S-OH_2^+$ ou $\equiv SOH$.

Dans ce modèle, on suppose que les réactions acide-base en solution sont réversibles. Les constantes de réactions qui leur sont associées sont donc données par la loi d'action de masse. Par conséquent, on écrira les réactions acide-base et les constantes de réaction associées de la manière suivante :



[] mol.L⁻¹ = concentration des espèces adsorbées sur le solide ou bien en solution

() mol.L⁻¹ = activité des espèces en solution (dans la partie homogène de la surface au-delà des couches d'interaction)

Le PZC se calcule à partir des constantes de réaction K_1 et K_2 par la relation :

$$[H^+]^2 = K_1 K_2 \quad \text{en d'autres termes} \quad \text{PZC} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) \quad (28)$$

En considérant :

- les **réactions acide-base** décrites par les équations (26-a) et (27-a) accompagnées des constantes d'équilibre apparentes K_1 (26-b) et K_2 (27-b),
- **l'équation d'électroneutralité** du système : prenons comme exemple un électrolyte $NaNO_3$ constitué d'ions indifférents par rapport au solide étudié, avec V le volume total de solution et m la masse de solide en suspension,

$$V ([H^+] + [Na^+]) + m [\equiv SOH_2^+] = V ([NO_3^-] + [OH^-]) + m [\equiv SO^-] \quad (29)$$

- **l'équation de conservation de la matière** : $[\equiv S-OH]_{tot} = Ca = \text{nombre total de sites de surface}$

$$[\equiv S-OH_2^+] + [\equiv S-O^-] + [\equiv S-OH] = [\equiv S-OH]_{tot} = Ca \quad (30)$$

Il est possible de calculer la répartition des espèces de surface $\equiv\text{S-O}^-$, $\equiv\text{S-OH}_2^+$ ou $\equiv\text{SOH}$ ainsi que la courbe de charge théorique en fonction du pH qui en découle (équation 31). Une représentation de cette courbe de charge sans correction coulombienne est donnée **Figure 2-7** pour un titrage de goéthite simulé.

Charge de surface sans correction coulombienne en fonction de $[\text{H}^+]$:

$$Q \text{ mol.kg}^{-1} = [\equiv\text{S-OH}_2^+] - [\equiv\text{S-O}^-] = (m/V) \frac{Ca \left(\frac{K_1}{(H^+)} - \frac{(H^+)}{K_2} \right)}{\frac{K_1}{(H^+)} + 1 + \frac{(H^+)}{K_2}} \quad (31)$$

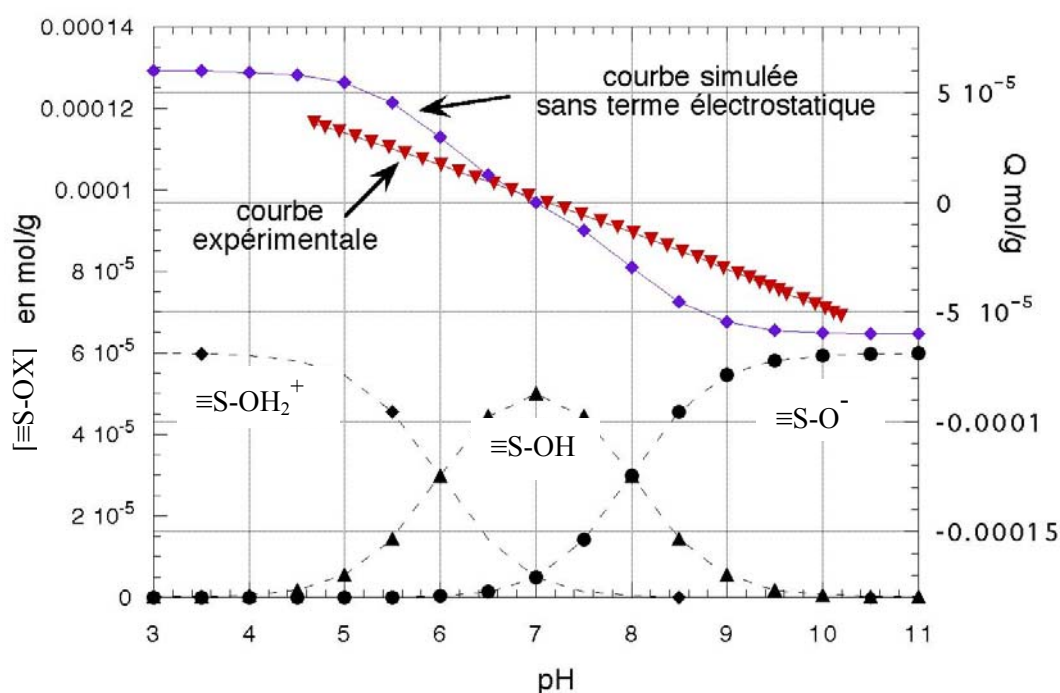


Figure 2-7 : Répartition des espèces de surface $\equiv\text{S-OH}$, $\equiv\text{S-OH}_2^+$, et $\equiv\text{S-O}^-$ dans le cas de la goéthite en imposant sa surface spécifique de $20 \text{ m}^2/\text{g}$ et un rapport m/V de 7 g/L . On utilise comme paramètres de modélisation $K_1 = 7,95$, $K_2 = 6,40$ et $[\equiv\text{S-OH}]_{\text{tot}} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/g}$ (ces valeurs sont proches de celles obtenues par modélisation avec terme électrostatique de la courbe de charge expérimentale représentée sur cette figure. Comparaison de la courbe de charge en fonction du pH sans correction coulombienne calculée à partir de l'équation théorique (31) et de la courbe expérimentale.

Le but de la modélisation est alors de faire coïncider cette courbe de charge 'théorique' à la courbe obtenue expérimentalement en faisant varier les valeurs de K_1 , K_2 ainsi que le nombre de sites de surface, tout en imposant la surface spécifique du solide et le rapport m/V (masse de solide sur volume de solution).

Or la courbe simulée est loin de correspondre à la courbe obtenue par titrage potentiométrique quel que soit le choix des paramètres à ajuster. On notera **Figure 2-7** notamment l'absence de points d'inflexion et une inclinaison beaucoup plus marquée sur la courbe expérimentale par rapport à la

courbe simulée. Un **terme de correction coulombienne** qui dépend du modèle choisi est nécessaire. Il va avoir entre autre un ‘effet lissant’ sur la courbe de charge théorique.

Une illustration de la correction coulombienne à l’aide du modèle CCM est présentée par Westall (1980). Cet auteur montre notamment l’influence du nombre de sites et des capacitances sur les valeurs de pK_i . De même, Kosmulski (1999) a comparé les résultats de modélisation de la sorption du nickel sur l’alumine en utilisant, soit un modèle sans terme correction coulombienne, soit le modèle TLM avec plusieurs jeux de paramètres.

D’une manière générale, on notera que :

- ✓ Les **capacitances** trouvées expérimentalement dans le modèle CCM (de l’ordre de $1,2 \text{ F/m}^2$) sont plus élevées que celles calculées grâce au modèle DLM (de l’ordre de $0,7 \text{ F/m}^2$ pour $I=0,1\text{M}$).
- ✓ Tout en gardant le PZC constant ($\text{PZC} = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2)$), il est possible de jouer sur la valeur de $\Delta pK = pK_1 - pK_2$. Dans certain cas, la modélisation des courbes avec $\Delta pK = 0$ est possible (cela dépend beaucoup de la présence ou non de points d’inflexion au niveau de la courbe de charge). On obtient alors une modélisation à l’aide d’un seul pK qui sera généralement différent du pK trouvé par le modèle 1- pK (aucune relation entre les constantes d’acido-basicité déterminées par les modèles 1- pK et 2- pK n’existe – (Zuyi, 1998)).
- ✓ **Concernant les valeurs de densités de sites** : Il est parfois difficile de déterminer exactement un palier de saturation sur les courbes de titrage potentiométrique compte tenu de la gamme de pH étudiée. En effet, si le seuil de saturation est atteint à 99% à deux unités de pH au-dessus ou au-dessous du pK lorsqu’on considère que les interactions électrostatiques n’interviennent pas, on peut imaginer par contre que le début de ce seuil se déplace bien au-delà de 2 unités de pH (voire en dehors de la gamme 0-14 unités de pH) lorsque la correction coulombienne intervient.

On remarquera également, qu’en principe, la valeur de la **densité de sites** qu’on entre dans les modèles n’a que peu d’influence sur la ‘qualité’ de l’ajustement de la courbe expérimentale. Cela signifie que la modélisation reste toujours possible, les paramètres K_i et C vont seulement changer. Certains auteurs, comme Christl (1999) par exemple, montrent qu’il est possible d’ajuster par le modèle CCM une courbe de charge obtenue par titrage potentiométrique d’une poudre d’hématite en entrant des densités de sites comprises entre 2 et 20 sites / nm^2 . De même Hayes (1991) constate que la modélisation d’une courbe de charge de la goethite à l’aide du logiciel FITEQL (modèle 2- pK + CCM) est possible avec 1, 10 ou 100 at/nm^2 avec une capacitance de 1,2 ou 1 F/m^2 et des ΔpK variant de 3 à 7 unités de pH.

Modélisations utilisées au cours de ce travail de thèse

Nous avons comparé dans la partie ‘Résultats de modélisations’ du **Chapitre 7** des données de **modélisation obtenues à partir du modèle 2- pK qui tient compte d’un modèle de correction coulombienne** soit en utilisant :

- ✓ le logiciel de calcul FITEQL.4,
- ✓ un programme personnel d'ajustement des paramètres,
- ✓ une méthode graphique de détermination des constantes K_1 et K_2 avec le modèle électrostatique CCM (Méthode exposée par Stumm (1980)).

Les détails de ces trois méthodes sont donnés dans l'**Annexe 2**.

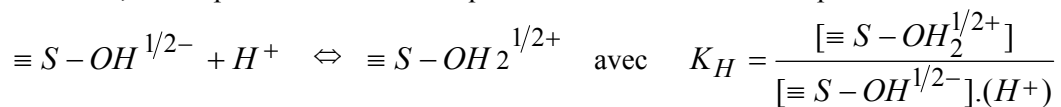
D'autres méthodes d'optimisation graphique basées sur le modèle **2-pK** existent comme par exemple la **méthode de la double extrapolation** (Jolivet, 1994) ; James et Parks, 1982 ; Stankovic, 1990, 1986 ; Catts, 1986) qui permet de déterminer graphiquement les constantes de complexation intrinsèques K_{int} en réalisant une série de titrages potentiométriques afin d'obtenir la charge de surface en fonction à la fois du pH et de la force ionique. La valeur de la constante K_i se déduit par extrapolation des courbes ainsi obtenues pour une force ionique qui tend vers zéro et pour un taux d'ionisation de surface nul.

Parallèlement au modèle **2-pK**, d'autres modèles de sites ont été proposés car ce modèle n'est pas adapté notamment pour traiter les hétérogénéités de surface et expliquer pourquoi plusieurs solides de même nature affichent des caractères acido-basiques le plus souvent différents.

- **Modèle 1-pK (Bolt, 1982 ; Van Riemsdijk, 1986,1987)**

Le modèle 1-pK est en fait un cas particulier du modèle MUSIC que nous développons dans le paragraphe qui suit. C'est une variante de MUSIC où il n'existe qu'un seul type de face cristallographique et un seul type de site réactif. Ce modèle propose pour la première fois des sites portant une charge fractionnaire qui tient compte de la coordinence et de la valence de l'ion métallique constitutif de l'oxy-hydroxyde étudié (voir les détails de ces notions dans le modèle MUSIC).

Par exemple, pour la goethite, si on considère uniquement des groupements hydroxyle de surface mono-coordinés, le comportement acido-basique du matériau va être décrit par une seule réaction :



D'où le nom du modèle : '1-pK model'

- **Les modèles multisites**

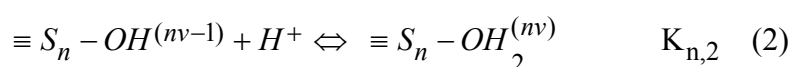
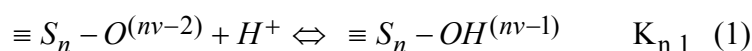
Le modèle MUSIC (Hiemstra et al., 1989) permet de prendre en compte les hétérogénéités du solide en introduisant plusieurs types de groupements hydroxyle de surface avec des réactivités différentes selon la coordinence de l'oxygène (par exemple coordinence simple, double ou triple pour les atomes de fer à la surface d'un oxy-hydroxyde, chacun de ces oxygènes peut être lié à un ou deux protons).

Ce modèle se base sur le concept de Pauling : dans un cristal ionique, le principe de neutralité électrique impose que la charge d'un cation M soit compensée par la charge des anions voisins. La

distribution de la charge positive sur les anions voisins, se fait à raison de $v = Z_M / CN$ par liaison où Z_M est la valence du cation M, CN sa coordinence. v est alors appelé ‘**valence formelle de liaison**’.

Pour les anions de surface la compensation de leur charge négative par les cations M sous-jacents coordonnés n’est pas toujours complète et il reste une **charge formelle partielle** δ . Dans le cas des oxyhydroxydes, si p est le nombre de protons du ligand de surface et n la coordinence de l’ion M par rapport au ligand de surface, la charge formelle $\delta = n v - p$, non compensée sur les atomes d’oxygène, leur confère un caractère acido-basique. L’acidité d’un groupe est d’autant plus marquée que sa charge formelle est positive.

La protonation des groupements de surface est donc représentée par les équilibres suivant:



La correction coulombienne décrite précédemment et appliquée au modèle **2-pK** étant toujours valable, la variation d’enthalpie libre ΔG° des réactions (1) et (2) se décompose en une contribution chimique et une contribution électrostatique (énergie électrique mise en jeu lors de l’approche du proton de la surface qui dépend des interactions S - H, O(H) - H)

$$\Delta G^\circ_{n,x} = -RT \ln K = \Delta G^\circ_{\text{coul}} + \Delta G^\circ_{\text{chim}}$$

En supposant les charges ponctuelles, $\Delta G^\circ_{\text{coul}}$ s’exprime de manière simple à partir des forces coulombiennes qui s’exercent entre particules chargées et en tenant compte de la position de $\equiv S - , O$ et le ou les H. On détermine ainsi L la distance $\equiv S - H$ et r_{OH} la distance O-H.

La constante de réaction s’écrit alors :

$$\log K_{n,x} = A (\Delta G^\circ_{\text{chim}}, r_{OH}, \epsilon_1) - B(\epsilon_2) n.v / L$$

A et B sont des constantes dont la détermination s’effectue par analogie avec les réactions de complexation de monomères en solution aqueuse

K_4 et ϵ_1 et ϵ_2 représentent des constantes diélectriques microscopiques. Les constantes d’équilibre $K_{1,x}$ ($n=1$ car les monomères sont mono-coordinés) de ces réactions peuvent être exprimées de manière analogue à celle des complexes de surface soit $\log K_{1,x} = A' - B n.v / L$. Les constantes A' et B sont obtenues par linéarisation des courbes expérimentales $K_{1,x}$ en fonction de v/L .

Or, les constantes $pK_{n,x}$ et $pK_{1,x}$ sont différentes de plusieurs unités de pH principalement à cause du terme A lié aux contributions chimiques (les groupements de surface à la différence des monomères sont soumis à des contraintes structurales et de proximité). Aussi, les courbes $K_{1,x} = f(v/L)$ sont-elles recalées par rapport aux données expérimentales de protonation du groupement mono-coordiné

$\text{AlOH}^{1/2-}$ pris comme référence, afin de pouvoir être applicables au cas des complexes de surface.

La détermination de la distance L passe par l'acquisition de données cristallographiques (cette valeur reste assez proche de 2,5 angstroms pour $M = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ti}$).

D'autre part, en principe, les particules des poudres étudiées possèdent plus d'un seul type de faces cristallographique et plusieurs types de groupement $-\text{OH}$ sur chacune des faces. A partir de mesures AFM et d'observations MEB et MET, les faces cristallographiques prépondérantes au niveau des particules de poudre peuvent être répertoriées et leurs aires respectives mesurées. Les paramètres cristallographiques permettent ensuite de calculer la densité des sites mono, bi ou tri coordonnés pour chacune des faces.

A partir de ces données et en introduisant une correction coulombienne du type modèle de Stern par exemple, il est possible de modéliser la courbe de charge en fonction du pH pour un ou plusieurs types de groupements de surface et ce pour chacune des faces cristallographiques au niveau des particules de poudre. La courbe de charge globale est calculée d'après la somme des charges portées par chaque face pondérée par leur surface spécifique respective.

Exemple : la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Hiemstra, 1989)

Les particules apparaissent sous forme de plaquettes hexagonales

- faces sommitales $\{001\} = \text{OH}$ dicoordinés : 13,8 groupes / nm^2
- faces latérales $\{hk0\} = \text{OH}$ monocoordiné 9,6 groupes / nm^2 et dicoordiné 4,8 groupes / nm^2

La charge 3+ de l'aluminium en coordinence 6 est compensée par celle de 6 OH^- : $v = 3/6 = 1/2$

- Al-OH groupement mono-coordiné : $\delta = n v - p = 1 * 1/2 - 1 = -1/2$ $L = 2,59$
- $\text{Al}_2\text{-OH}$ groupement di-coordiné : $\delta = n v - p = 2 * 1/2 - 1 = 0$ $L = 2,43 \text{ \AA}$
- $\text{Al}_3\text{-OH}$ groupement tri-coordiné : $\delta = n v - p = 3 * 1/2 - 1 = 1/2$

$$pK_{n,x} = (34,06)_{x=1} \text{ ou } (20,16)_{x=2} - 52,7 n v / L \quad (3)$$

Le calcul des constantes de protonation de surface à partir de (3) permet **d'identifier les groupements qui vont réagir en surface**. Par exemple le calcul du $pK_{1,1}$ d'équilibre de $-\text{AlO}^- / -\text{AlOH}^{1/2-}$ donne 23,88 et celui de $-\text{Al}_2\text{OH} / -\text{Al}_2\text{OH}_2^+$ de -1,5 ce qui indique que les groupements $-\text{AlO}^-$ et $-\text{Al}_2\text{OH}_2^+$ ne seront pas présents en surface pour la gamme de pH rencontrés au cours de titrages potentiométriques.

Exemple : la goethite

La charge 3+ du fer en coordinence 6 est compensée par celle de 6 OH^- : $v = 3/6 = 1/2$

La **goethite**, sur laquelle se base Hiemstra pour faire ces calculs, se caractérise par trois types de faces suivant les observations de Cornell (1974) :

{100} n =1, n =2, n =3 : 3,3 groupes/nm²
 {010} et {001} n =1 : 7,1 groupes/ nm² et n = 2 : 8,6 groupes/ nm²

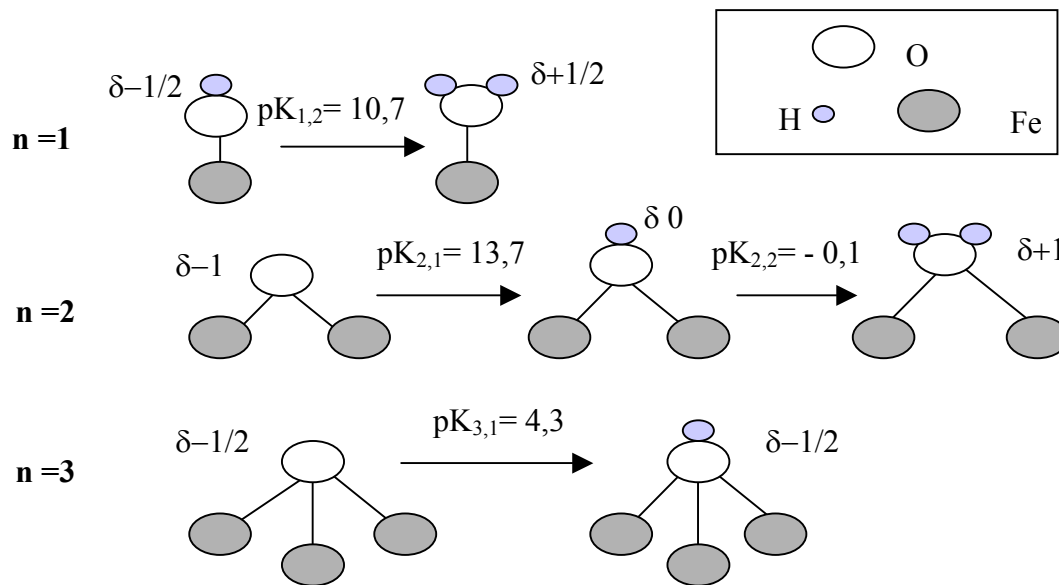


Figure 2-8 : Représentation des différents groupements hydroxyle en surface des oxy-hydroxydes de fer. Chacun de ces groupements porte une charge formelle δ suivant sa coordination ($n = 1, 2$ ou 3). Les constantes de réaction de protonation de groupements hydroxyle sont placées au-dessus des flèches (Hiemstra, 1989 – modèle MUSIC non modifié).

En revanche, Schwertmann (1984) ou Weidler (1998) ont mis évidence que les faces {110} portant majoritairement des sites tri coordonnés (Hiemstra, 1991) suivis par les faces {021} et {100} étaient les faces prépondérantes de la plupart des goethites naturelles ou synthétiques. Cette description correspond bien aux observations réalisées sur les goethites BASF et LCPE étudiées au cours de ce travail (voir **Figure 5-7**). La nature des sites ainsi que leur densité pour chacune de ces faces sont données par Venema (1998).

Chaque goethite à étudier, tout en gardant le même type de faces cristallographiques, est en fait unique de par la proportion en aire des différents types de faces qu'elle porte.

Les résultats des calculs effectués sur la goethite sont représentés **Figure 2-8**. On en déduit que les groupements bi-coordinés sur la goethite ne sont pas réactifs et restent sous la forme $\equiv\text{Fe}_2\text{-OH}$

Exemple : l'hématite

Comme pour la goethite, la charge 3+ du fer en coordination 6 est compensée par celle de 6 OH: $v = 3/6 = 1/2$. La structure, cependant, de l'hématite diffère de celle de la goethite de par ses faces cristallographiques prépondérantes, c'est-à-dire les faces {001} avec des groupements bi-coordinés inertes et les faces {110} avec des groupements mono, bi et tri coordonnés en égale quantité et de même réactivité que les groupements présents sur la goethite. La répartition de ces groupements entraîne au final une charge globale nulle.

La réactivité de l'hématite, observée notamment par titrage potentiométrique, proviendrait, en fait, des défauts de structure du matériau qui présente le plus souvent des faces cristallographiques mal définies et peu développées.

Extension du modèle MUSIC : Modèle CD MUSIC

Un problème apparaît avec le modèle MUSIC, basé uniquement sur des considérations électrostatiques (charge formelle) car il prévoit qu'un site de coordinence donnée possède le même pK indépendamment de la structure du matériau ou de la face (voir par exemple le traitement de la goethite et de l'hématite par le modèle MUSIC). Des modélisations de type moléculaire, qui prennent en compte les effets de relaxation des liaisons en surface (Rustad, 1998), montrent que la réactivité de chaque site dépend de son environnement.

Le modèle CD MUSIC (Hiemstra et van Riemsdijk, 1996) remédie à cette déficience en considérant que la charge créée, lors de l'adsorption d'un ion, n'est plus ponctuelle, et qu'elle est distribuée de manière inégale entre les oxygènes et le cation métallique caractéristique de l'oxyde.

Autres modèles multisites

Afin de décrire la **sorption de substances humiques**, qui se caractérisent par de nombreux groupements leur conférant une réactivité complexe et encore mal définie, plusieurs modèles de type 'multisite' ont été proposés : des modèles de sites discrets (Westall 1995) qui n'introduisent pas de facteur électrostatique ; contrairement à celui de Tipping 1993 (model V), et des modèles de sites continus (par exemple le modèle NICA DONNAN (Masset, 1992)

- **Approche de Yoon et al. (1979) et de Sverjensky (1993, 1994)**

Outre les **modèles électrostatiques classiques**, qui impliquent la détermination de nombreux paramètres par ajustement des courbes expérimentales, plusieurs auteurs ont cherché à **prédire les propriétés acido-basiques des matériaux à partir de leurs caractéristiques**.

Yoon et al. (1979), dans la continuité de Parks (1965), ont proposé une théorie électrostatique qui prévoit que les constantes de protonation de surface (Kint) sont linéaires par rapport (s / r_{M-OH}), 's' étant la charge formelle et r_{M-OH} (en angströms), la distance entre l'ion métallique M et le groupement OH de surface. On obtient l'expression suivante:

$$\log K_{int} = 2A - 2B (s / r_{M-OH}) \quad (1)$$

où A représente la somme d'un terme d'attraction coulombienne entre le proton adsorbé et les oxygènes de surface et un terme de liaison chimique et B un terme de répulsion coulombienne. A et B sont déterminés par régression linéaire.

Cette théorie est, cependant, imparfaite car elle ne permet pas d'expliquer certaines constantes de réaction observées expérimentalement.

Reprenant la théorie de Yoon, **Sverjensky (1993 et 1994)** a développé une méthode pour prévoir le PZC, les constantes de complexation de surface et d'ionisation pour de nombreux minéraux, en les corrélant non seulement aux termes s et à r_{M-OH} , mentionnés précédemment, mais également à la

constante diélectrique ϵ du solide.

Lorsqu'un proton est ajouté ou relâché à l'interface solide-liquide, les atomes dans le solide et le liquide sont réorientés et polarisés par le champ électrique et des forces à courte distance, dans le voisinage du défaut qui s'est créé, d'où **l'introduction d'une contribution latérale** (contribution de solvation de Born).

Comme nous l'avons vu précédemment (Dzombak et Morel, 1990), l'enthalpie libre d'adsorption d'un ion j sur un solide k peut être décomposée en deux termes :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ads},j,k} = \Delta G^{\circ}_{\text{int},j,k} + \Delta G^{\circ}_{\text{coul}}$$

$$\text{avec } \Delta G^{\circ}_{\text{int},j,k} = -RT \ln K_{\text{int},j,k} \text{ et } \Delta G^{\circ}_{\text{coul}} = \Delta z F \Psi$$

or le terme $\Delta G^{\circ}_{\text{int},j,k}$ regroupe plusieurs contributions dont un terme qui tient compte de la **solvatation** des ions. **Sverjensky** propose de diviser $\Delta G^{\circ}_{\text{int},j,k}$ en un terme de solvation, noté $\Delta G^{\circ}_{s,j,k}$ (terme qui peut s'exprimer en fonction de la constante diélectrique ϵ_{κ} du solide et du coefficient de Born Ω_j lui-même fonction de $Z_j^2 / r_{c,j} - r_{c,j}$ représente le rayon ionique effectif de l'ion j sorbé) et un terme restant noté $\Delta G^{\circ}_{i,j,k}$. On obtient finalement :

$$\Delta G^{\circ}_{\text{int},j,k} = \Delta G^{\circ}_{i,j,k} + \Delta G^{\circ}_{s,j,k}$$

$$\Delta G^{\circ}_{s,j,k} = (\Omega_j / \epsilon_{\kappa}) + \Delta G^{\circ}_{\text{ifc},j,k} \quad \text{où } \Omega_j = a (Z_j^2 / r_{c,j}), \text{ } a \text{ étant une constante}$$

La constante intrinsèque de protonation de surface s'exprime alors de la manière suivante:

$$\log K_{\text{int},H^+_{(\text{aq})},k} = - (\Omega_j / 2,303RT) (1 / \epsilon_{\kappa}) - \log (K'_{i,j,H^+}) \quad (2)$$

En combinant, l'expression (2) et (1) avec $\Delta \Omega r = \Omega_{MOH_2^+} - \Omega_{MO^-}$, on obtient :

$$\mathbf{pH_{PZC} = -0,5 (\Delta \Omega r / 2,303 RT) (1 / \epsilon_{\kappa}) + B (s / r_{M-OH}) + \log (K'_{H^+})}$$

Soit

$$\mathbf{pH_{PZC} = 21,1158 (1 / \epsilon_{\kappa}) + 42,9148 (s / r_{M-OH}) + 14,6866}$$

Cette dernière expression est obtenue par régression linéaire à partir des courbes pH_{PZC} (valeurs expérimentales) en fonction de ϵ_{κ} pour différents matériaux.

Ce modèle, ajouté à un modèle de correction coulombienne (CCM, DLM modèle de Stern ou TLM), a permis de prédire, entre autre, des $\Delta pK = pK^+ - pK^-$ en fonction du rapport charge formelle sur rayon ionique (Sverjenski, 1996 ; Sahai, 1997) ainsi que les enthalpies des réactions de protonation de différents matériaux. Ces prévisions restent, toutefois, basées sur des résultats expérimentaux obtenus

sur toute une gamme de matériaux, soit par titrage potentiométrique, soit par des mesures en calorimétrie.

• **D'autres modèles, ou bien des variantes des modèles décrits ci-dessus, existent. Nous pouvons citer entre autre :**

- ✓ **Le modèle de gel** (ou modèle de la 'couche poreuse'). Breeuwsma (1971) cité par Jolivet (1994) a appliqué ce modèle au cas de l'hématite. Ce modèle fait intervenir la diffusion d'une partie de la charge de surface à l'intérieur du solide, dans une zone très hydratée dont la structure peut être comparée à un gel perméable aux contre-ions.
- ✓ Le modèle de James et Healy (1972) qui ne considère pas la fixation sur des sites discrets.
- ✓ **Le modèle de charge et potentiel de surface variables** (Bowden et al., 1973 ; Bowden et al., 1977).
- ✓ **Le modèle à deux couches généralisé : 'modèle multisite'** développé par Dzombak et Morel (1990). Ces auteurs proposent de classer les sites hydroxyle de surface en deux catégories: des sites acide 'fort' notés $\equiv\text{S}(\text{s})\text{OH}$ avec pour constantes de réaction acide-base K_i^{S} et des sites acide 'faible' notés $\equiv\text{S}(\text{w})\text{OH}$ avec pour constantes de réaction acide-base K_i^{W} . Ces sites, dont les densités respectives sont très différentes, possèdent des constantes acido-basiques identiques ($K_i^{\text{S}} = K_i^{\text{W}}$) mais des constantes de complexation pour les espèces anioniques ou cationiques (autres que H^+ et OH^-) différentes.

2.5.3.4 Conclusion et remarques

Le terme de '**modélisation**', que l'on emploie couramment, est en fait un '**ajustement**' des points d'une courbe expérimentale par une expression mathématique à l'aide d'un **jeu de paramètres libres**. Cette expression est déterminée à partir de la description de l'interface solide-solution et des équilibres chimiques des réactions établies d'après le mécanisme de sorption envisagé.

Or, on s'aperçoit rapidement que, d'une part, l'équation mathématique de la courbe de modélisation n'est **pas unique** et que d'autre part, **plusieurs jeux de paramètres**, donnés par un même modèle, sont capables d'ajuster une courbe expérimentale.

Par exemple, Venema (1996) a comparé l'ajustement des courbes de sorption du cadmium et des protons sur la goethite en utilisant 5 modèles différents. De son côté, Van Riemsdijk (1986) a comparé la modélisation des courbes de titrages de TiO_2 grâce au modèle 2-pK et au modèle 1-pK en utilisant comme modèle électrostatique, soit le modèle de Stern, soit le modèle TLM. Toutes ces modélisations donnent des résultats aussi bon les uns que les autres et il s'avère souvent impossible de déterminer la meilleure méthode de modélisation et encore moins celle qui représente le mieux la réalité.

On note également que l'augmentation du **nombre de paramètres** à ajuster facilite la modélisation et multiplie le nombre des valeurs des paramètres qui permettent l'ajustement des données expérimentales. Dans ce cas, il est nécessaire de s'interroger sur le sens physique de chacun des

paramètres obtenus. Or dans la plupart des cas, vérifier expérimentalement leur exactitude ou tout du moins leur ordre de grandeur est difficile voire impossible.

Aussi, afin de s'assurer que les résultats obtenus correspondent bien à la réalité, la détermination des processus 'réels' de sorption à l'échelle atomique est primordiale.

Par exemple, les **concepts d'échange d'ions et de complexation de surface** sont assez proches. Ils se différencient principalement dans leur description de l'interface solide/solution. L'**échange d'ions** considère que la charge de la phase échangeuse d'ions (solide chargé + ions compensateurs) reste nulle $Q_{\text{solide}} = 0$, alors que dans le cas de la complexation de surface, la charge de surface est compensée par la charge contenue dans la double couche de surface $Q_{\text{solide}} + Q_{\text{double couche}} = 0$. D'autre part, en général dans le modèle d'échange d'ions, la constante de sélectivité K_c n'est pas constante et dépend de la concentration superficielle en espèces échangées et donc de la charge de surface. Dans le cas de la complexation de surface, la constante de réaction K est réellement une constante. On considère que la surface se charge progressivement lors de la sorption d'où l'introduction d'une correction coulombienne qui, elle, varie avec la charge de surface et donc le taux de recouvrement de la surface. Les deux modèles peuvent donc se rejoindre et dans la plupart des cas, il sera possible de modéliser une courbe de sorption par l'une ou l'autre de ces expressions sans tenir compte finalement du mécanisme réel de sorption et c'est bien là le problème.

Dans le cas des apatites, par exemple, on peut imaginer la présence de groupements Ca-OH et P-OH en surface (même si leur présence n'a pas été mise en évidence) et modéliser les sorptions d'ions par complexation de surface comme pour une surface d'oxyde (Wu, 1991). Ce type de modélisation, réalisée par Badillo (1999) dans le cas la sorption du sélénium sur apatite, va à l'encontre des observations que nous avons faites dans le cadre de ce travail de thèse, puisque nous avons identifié clairement, de même que Ribet (1998), un mécanisme de substitution entre un des groupements constitutifs du réseau apatitique et le sélénium. De plus, la mise en évidence d'une légère diffusion de cet élément dans le solide rend totalement inadéquate une modélisation par complexation de surface.

Enfin, les modélisations proposées par Sverjenski ou Hiemstra (MUSIC) ont le mérite de tenter de se libérer des paramètres utilisés dans les autres modèles de sorption, en se rattachant à des grandeurs physico-chimiques mesurables indépendamment. Ces modèles permettent ainsi de réaliser de **véritables prédictions** sans faire appel aux données expérimentales de sorption.

2.5.4 Méthodes de détermination des propriétés cido-basiques de surface

Différentes techniques expérimentales ont été développées afin de déterminer directement ou indirectement les caractéristiques acido-basiques des solides, entre autre leur charge de surface, leur PZC ou PIE. La connaissance des principes sur lesquels reposent ces méthodes est nécessaire afin d'évaluer dans quelle mesure la technique expérimentale, ainsi que le conditionnement du matériau (matériau massif ou sous forme de poudre), inhérent à cette technique, peuvent influencer la détermination des caractéristiques acido-basiques.

Dans les paragraphes qui suivent, nous avons rassemblé et présenté les méthodes les plus couramment employées (Joud, 1997 ; Mercier, 1999 ; Vittoz, 1992):

- **Les méthodes de titrage des suspensions de poudre**

Les titrages potentiométriques

Cette méthode, dont les détails sont exposés dans le Chapitre 4, a été développée à l'origine par Bolt (1957) puis par Parks et De Bruyn (1962) et enfin par Yates et Healy (1976). Elle consiste à mesurer l'évolution du pH d'une suspension titrée par ajout d'un acide ou d'une base.

Les courbes de titrage en batch - pH dep / pH fin (Milonijic, 1986).

L'évolution du pH des suspensions et la valeur atteinte à l'équilibre en fonction du pH initial donnent de précieuses indications sur le pouvoir tampon de certains matériaux comme les apatites (Perrone, 1999). En effet, à l'équilibre :

$$Q \text{ mol.L}^{-1} = [S - OH_2^+] - [S - O^-] = [X^-] - [Y^+] + [OH^-]_{final} - [H^+]_{final}$$

avec X l'anion de l'acide ajouté et Y le cation de la base ajouté.

Le pH initial se calculant d'après l'expression suivante : $[X^-] - [Y^+] = [OH^-]_{initial} - [H^+]_{initial}$, on en déduit que : $Q = [OH^-]_{initial} - [H^+]_{initial} + [OH^-]_{final} - [H^+]_{final}$

Si au départ, on est au PZC alors $Q = 0$ et donc $[H^+]_{initial} = [H^+]_{final}$. Dans le cas contraire, le pH va avoir tendance à diminuer (augmenter) si $pH_{initial} > PZC$ (respectivement $pH_{initial} < PZC$). Le PZC sera finalement assimilé au pH_{final} qui correspond au plateau horizontal sur les courbes $pH_{final} = f(pH_{initial})$. Cette méthode est utile lorsque les temps d'équilibre des suspensions sont très longs. Cependant, comme dans le cas des apatites, la forte solubilité du matériau joue un rôle important dans l'évolution du pH au cours de la période d'équilibre et peut fausser les résultats.

Les titrages en masse (Noh, 1989)

Leur principe s'inspire de la méthode proposée par Ahmed (1966,1969) qui consiste à trouver le pH initial d'un électrolyte pour lequel l'ajout du solide n'entraîne pas de modification de pH.

La méthode des titrages en masse repose sur le fait qu'une augmentation de la masse de solide dans une suspension, contenant au départ un électrolyte à pH neutre, provoque une évolution de pH si celui-ci est différent du PZC. Cependant, à partir d'une certaine densité de pulpe, le pH doit atteindre une valeur limite pH^* qui correspond au PZC, à condition que le **solide soit 'pur'** c'est-à-dire sans contamination 'acide' ou 'basique' et qu'il ne se dissolve pas (Zalac, 1992).

Les titrages ultra rapides en quasi-équilibre

On considère que les réactions acido-basiques de surface sont extrêmement rapides et que les évolutions de pH qu'on observe par la suite sont dues à des réarrangements de structure ou à la dissolution du solide. Un titrage très rapide devrait donc permettre, en théorie, de ne tenir compte que des protonations / déprotonations des groupements de surface. Cette méthode reste limitée par les temps de réponse des électrodes et nécessite de bien connaître la structure du matériau étudié, notamment sa porosité qui peut introduire une cinétique lente de diffusion des ions jusqu'à la paroi réactive des pores et donc fausser totalement les mesures.

Isothermes de sorption de protons

Les titrages potentiométriques peuvent être analysés en terme d'isothermes de sorption de protons à partir desquels on peut calculer, par déconvolution, une distribution de l'affinité des protons sous la forme d'un spectre de pK (Contescu, 1993 et 1996). Cette approche décrit la surface comme un ensemble de sites acide-base distincts qui n'interagissent pas entre eux, contrairement aux approches classiques de modèle de sites qui ne prennent en compte qu'un seul type de sites, qui peuvent par contre interagir entre eux. Cette méthode permet de mettre en évidence l'hétérogénéité des différentes populations d'hydroxyles de surface, caractérisées par leur nombre N_i et leurs constantes acido-basiques pK_i .

• **Les méthodes électrocinétiques**

Ces méthodes ont pour but de mesurer un potentiel appelé '**potentiel zéta**' qui est directement relié à la charge de surface des particules. En effet, ce potentiel s'établit entre d'une part, le plan de cisaillement qui sépare la phase liquide retenue par une particule au cours de son déplacement de la phase liquide immobilisée et d'autre part, le reste de la solution loin de toute particule. Lorsque le potentiel zéta est nul, le pH est égal au PIE c'est-à-dire au PZC s'il ne se produit pas de sorption spécifique.

Concrètement, cette méthode repose sur des mesures de **mobilité électrophorétique** de particules chargées placées dans un champ électrique soit par vélocimétrie laser Doppler (méthode que nous avons employée et qui est décrite au Chapitre 4), soit par des mesures électroacoustiques (Gunnarsson, 2001). On relie ensuite la mobilité électrophorétique au potentiel zéta en se basant sur l'un des modèles classiques de description de la solution près de l'interface solide-liquide - par exemple le modèle DLM basé sur la théorie de Gouy et Chapman ou bien sur le modèle de Stern (ces modèles ont

été développés précédemment dans la partie ‘Complexation de surface’ : ‘Correction coulombienne’ (Hunter, 1989).

Une autre méthode pour déterminer le potentiel zéta consiste à mesurer le **potentiel d’écoulement** (ou ‘streaming potentiel’). Cette méthode, mise au point initialement pour les poudres, a été appliquée plus récemment aux cas des surfaces planes (Doren, 1989 ; Brousse, 1991). Dans ce cas, elle consiste à mesurer la différence de potentiel existant entre deux points d’un liquide circulant entre deux plaques métalliques. Cette mesure permet non seulement de déterminer le potentiel zéta et le PIE mais également de mettre en évidence les interactions entre une surface et une espèce sorbée – par exemple lors de la sorption des ions sulfate sur une surface d’aluminium boehmitée (Lovrecek, 1987).

D’autres phénomènes électrocinétiques peuvent être utilisés afin de déterminer le PIE et les charges présentes en surface tels que **l’électrophorèse capillaire** ou **l’électroosmose**. Dans ce cas, la charge est calculée à partir de la migration d’un solvant sous l’effet d’un champ électrique, alors que la surface chargée est immobile.

- **Méthode utilisant les propriétés d’adhésion de particules**

Cette méthode, développée par Kalay (1991, 2000), permet de déterminer le point de charge nulle caractéristique de surfaces métalliques. Elle consiste à suivre sur la surface métallique étudiée l’attachement de particules colloïdales (par exemple des particules de latex), choisies comme ‘sonde’, en fonction de la zone de pH. En travaillant à force ionique faible, l’adhésion des particules est gouvernée par les forces électrostatiques. De cette manière, on détermine la zone où l’adsorption des particules est faible c’est-à-dire lorsque le solide étudié et les particules de latex présentent une charge de même signe et inversement pour la zone de forte adsorption. Le point d’intersection des courbes obtenues pour deux types de particules, l’une plutôt basique et l’autre plutôt acide, permet de déterminer le PZC de la surface étudiée.

- **Mesures par spectroscopie de photoélectrons X (XPS)**

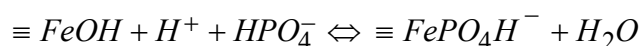
Des mesures par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) permettent également de déterminer directement les pK d’une surface d’après le modèle 2-pK. Cette méthode a été développée par Simmons et Béard (1987) à partir des travaux de Bolger.

Ces auteurs mettent en contact le solide avec une solution contenant respectivement des cations K^+ en milieu basique et des anions PO_4^{3-} (ou HPO_4^{2-}) en milieu acide pour différents pH. Les ions en solution, compte-tenu du pH et du degré d’ionisation des groupements hydroxyle présents en surface des particules de poudre, vont s’adsorber afin de maintenir l’électroneutralité du système (on suppose que ces espèces s’adsorbent comme des contre-ions indifférents). Le taux de recouvrement de la surface par K^+ ou PO_4^{3-} à forte concentration, noté θ et défini comme le rapport des concentrations des groupements de surface $[=SO^- - K^+] / ([=SOH] + [=SO^- - K^+])$ ou bien $[=SOH_2^+ - PO_4^{3-}] / ([=SOH] + [=SOH_2^+ - PO_4^{3-}])$ dans la partie acide, peut être calculé directement par XPS à partir de l’aire du pic

K2p (ou P2s dans la partie acide) et du pic des hydroxydes identifié lors de la décomposition du pic O1s. En théorie, lorsque θ atteint la valeur de 0,5, le pH est égal au pKb. Expérimentalement, on observe, par exemple en milieu basique, une augmentation continue du taux de recouvrement avec le pH jusqu'à une valeur critique où se produit une chute de la valeur θ . Le palier de saturation des sites n'est pas observé. La valeur du pH critique (zone de pH où la pente de la courbe $\theta = f(\text{pH})$ est très abrupte) est assimilé dans ce cas au pKb. On procèdera de la même manière en milieu acide.

Simmons et Béard ont situé de cette manière le pKb d'une plaque de fer oxydée et de titane autour de 11,7 et 10. Les travaux de **Kurbatov** (1992, 1993) donnent par cette méthode un pKa de 11,3 pour une surface de fer hydratée (la couche la plus externe est assimilée à de la goethite) et un pKb de 8,2. Quant aux résultats de **Watts** (1991), ils donnent un pKb de 11,5 et un pKa de 8,5

Remarque : L'XPS est une technique ex-situ ce qui pose, par définition, des problèmes pour étudier les propriétés aux interfaces solide-liquide. D'autre part, les ions phosphate utilisés dans la méthode décrite par Simmons et Béard ne seraient pas, a priori, des ions indifférents vis-à-vis des oxyhydroxydes de fer. Ils auraient plutôt tendance à former des complexes de type sphère interne ou sphère externe (Parfitt, 1975 et 1976 ; Nanzyo, 1982 ; Persson et al., 1996). Les valeurs de pKa trouvées ne devraient donc pas correspondre à la constante intrinsèque de protonation du matériau mais à la constante de complexation des ions phosphate. D'après les travaux de Nilsson et al. (1992, 1996), la constante de complexation pour la réaction :



calculée à l'aide du modèle **2-pK** (utilisation du logiciel commercial FITEQL - voir Annexe 2) est de 7,93. Les essais que nous avons effectués sur une poudre d'hématite, les études n'ayant porté jusqu'à présent que sur des surfaces planes, n'ont pas abouti car de nombreuses difficultés sont apparues liées entre autre au choix de l'élément à sorber et à la méthode pour séparer la poudre de la solution avant l'analyse XPS.

- **Utilisation de molécules sonde couplées à des techniques d'analyses chimiques des surfaces (XPS, IRAS...)** (Barthès-Labrousse, 2000)

Grâce aux mesures de surface effectuées par XPS ou par spectroscopie **infra-rouge** de surface (IRAS), il est possible de déterminer les interactions entre **des molécules sonde**, dont les propriétés polaires sont connues, et une surface à caractériser. Les différents matériaux sont alors classés suivant leur acidité par rapport à une référence. En principe, la molécule sonde permet de déterminer à la fois la nature des sites (site acide ou site basique, de Lewis ou de **Brönsted**) ainsi que leurs nombres respectifs.

L'observation des déplacements chimiques c'est-à-dire la variation des énergies de liaison des niveaux électroniques des espèces telles que l'oxygène, le carbone ou l'azote qui occupent les sites de surface, permet d'identifier avec exactitude quels atomes de la surface sont engagés dans les interactions acido-basiques. Généralement les formes acides possèdent des énergies de liaison légèrement supérieures aux formes basiques.

Citons comme molécules sonde acides, l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) ou l'acide formique (CH_2O_2) alors que l'ammoniac (NH_3) est répertorié comme une sonde basique tout comme la **pyridine** (C_5H_5N) qui est très souvent utilisée dans la caractérisation des surfaces d'oxydes (Defossé, 1981). Cette molécule s'avère particulièrement sélective par rapport aux sites d'adsorption. En effet, les ions pyridium formés par protonation de la pyridine révèlent la présence de site acide de **Brönsted** (PyB). On distingue également la pyridine attachée à des sites acides forts de Lewis (PyL) (sites non protoniques), celle liée par liaison hydrogène aux hydroxyles de surface (PyH) ainsi que celle physisorbée par interactions de type van der Waals (PyP).

La spectroscopie **infra-rouge**, quant à elle, permet en mesurant les fréquences de vibration des molécules adsorbées (H_2O ou NH_3 par exemple) de mettre en évidence la force et de la nature acido-basique des groupements de surface. Leur quantification est possible également en utilisant une référence. Cette technique, applicable à des surfaces planes comme à des poudres, permet des mesures 'ex situ' ou bien 'in situ' c'est-à-dire en solution.

- **Structure électronique et acido-basité de surface**

Les propriétés électroniques des surfaces peuvent être explorées grâce aux mesures en spectroscopie de photoélectrons X. En effet, les déplacements chimiques des niveaux électroniques de cœur (du type O1s) peuvent être reliés à l'acidité, au sens de Lewis, des sites de surface du matériau (les oxygènes les moins basiques ont leur niveau O1s déplacé vers les hautes énergies de liaison). Les travaux de Mullins et Averbach (1988) ainsi que ceux de Casamissima (1991) ont mis en évidence une corrélation entre la valeur de l'énergie du niveau de Fermi par rapport à l'homo c'est-à-dire le haut de la bande de valence déterminée par XPS sur des échantillons de silice, d'alumine et de magnésie et les propriétés acido-basiques de ces mêmes échantillons déterminées grâce aux titrages potentiométriques.

- **Méthode de la goutte posée pour les surfaces planes et mesures d'électrocapillarité**

Les surfaces d'un point de vue **thermodynamique** sont habituellement caractérisées par leur **énergie de surface** (description des interfaces solide-liquide par des tensions de surface) Dans ce cas, on ne prend pas en compte l'aspect mécanisme de sorption mais seulement l'aspect **énergétique**.

Les mesures d'angle de contact sont une des méthodes utilisées pour caractériser l'acido-basité des surfaces planes. Lorsqu'on dépose une goutte sur une surface solide, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions qui se produisent à l'interface. Suite aux travaux de Young et Dupré, une relation entre l'angle θ relatif à la forme de la goutte et l'énergie de l'interface W_{SL} a été établie. En considérant les énergies libres superficielles γ entre les phases vapeur V, liquide L et solide S, on obtient la relation de Young et Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{LV} (1 + \cos\theta) + \Pi e \quad (1)$$

avec $\Pi e = \gamma_S - \gamma_{SV}$ (pression d'étalement) (2)

Pour les matériaux de basse énergie, on peut admettre dans que Πe est nulle cependant pour les oxydes ce n'est généralement pas le cas. Pour s'affranchir des pressions d'étalement, une méthode consiste à

remplacer la phase vapeur par un second liquide (Huttinger, 1992)

Fowkes (1964) propose de décomposer l'énergie libre superficielle γ en plusieurs termes : le terme d'interaction de Lifshitz - van der Waals γ^{LW} (interaction à longue distance) et un terme d'interaction acide-base γ^{ab} (interaction à courte distance, interaction dipôle-dipôle, dipôle-dipôle induit, de type liaison hydrogène)

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{ab} \quad (3)$$

Le travail d'adhésion acido-basique peut s'écrire selon Fowkes (1987) à l'aide du facteur f , facteur de conversion enthalpie / énergie libre et de n_{ab} , la densité des liaisons acide-base à l'interface par unité d'aire. On obtient l'expression (4).

$$W^{ab} = f(-\Delta H^{ab}) n_{ab} \quad (4)$$

Suite aux premiers travaux de Whitesides (1990) sur les polymères, Huttinger (1992) a développé la **méthode de titration** de surface c'est-à-dire le suivi de l'évolution de l'angle de contact en fonction du pH de la solution au contact de la surface, en supposant que l'addition d'acide ou de base en faible quantité ne modifie pas la tension de surface de l'eau.

A partir de la relation (1) et (4) dans le cas de la méthode à deux liquides (L pour la solution aqueuse et H pour le liquide environnant souvent un hydrocarbure), on obtient :

$$dW_{SL}^{ab} / dpH = \sum f_i (dn_{i,ab} / dpH) (-\Delta H_i^{ab}) = \gamma_{LH} d(\cos\theta) / dpH \quad (1)$$

La variation de l'angle de contact en fonction du pH est donc directement reliée à la variation du travail acido-basique et donc du **nombre de liaisons acide-base mises en jeu**.

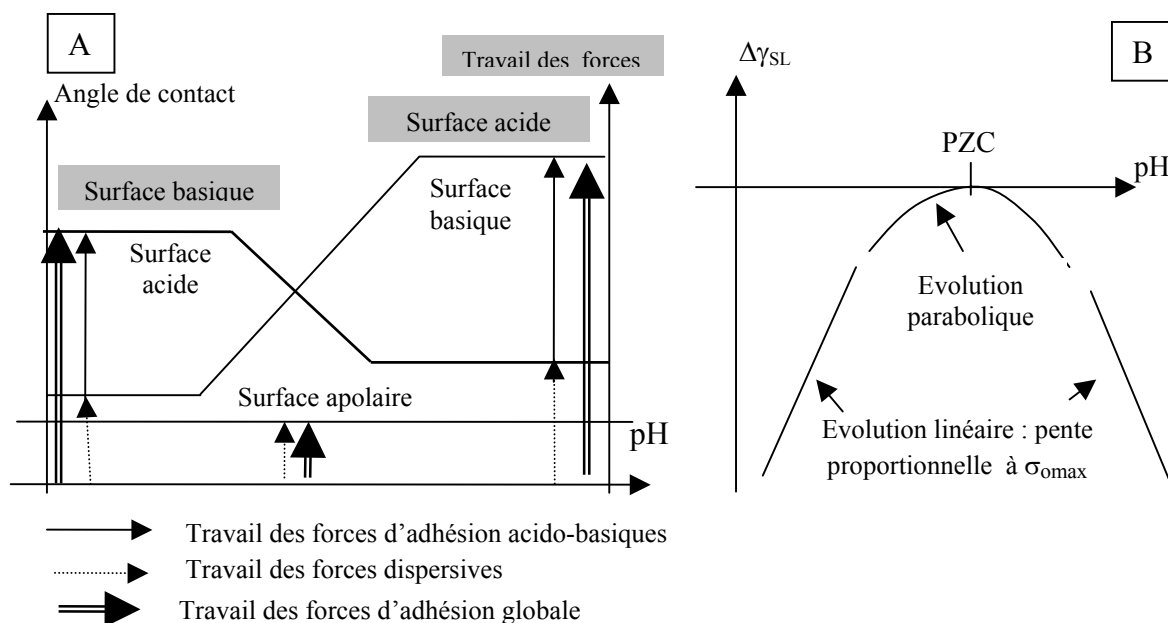


Figure 2-9 A : Méthode de la goutte posée : représentation de l'évolution de l'angle de contact et du travail des forces acide-base et des forces dispersives (étiquette grisée) en fonction du pH. Evolution observée sur des surfaces portant des sites uniquement acides, basiques ou neutres. **B :** Evolution de l'énergie libre interfaciale du système solide-liquide en fonction du pH déterminée à partir des mesures d'électrocapillarité.

L' évolution des angles de contact et du travail des forces dispersives et acido-basiques, en fonction du

pH de la solution en contact de différentes surfaces qui **portent uniquement des sites acides, basiques ou neutres**, est représentée **Figure 2-9 A**.

Une surface apolaire se caractérise par une absence de variation d'angle de contact en fonction du pH.

En présence d'une surface acide et d'une solution acide, il ne se produit pas d'interaction acide-base donc le terme n_{ab} dans l'expression (1) est nul, d'où l'absence de variation d'angle de contact. Par contre, lorsque le pH croît, les sites acide réagissent avec la solution. Par conséquent, n_{ab} et l'angle de contact diminuent et le travail des forces acide-base augmente. On raisonnera de la même manière pour une surface basique.

Contrairement aux mesures d'angle de contact qui supposent qu'un site est soit acide, soit basique, indépendamment du milieu environnant (ce n'est pas vrai dans le cas des oxydes - Jolivet, 1994), les **mesures d'électrocapillarité** prennent en compte l'hypothèse que les sites de surface peuvent être amphotères (à la fois acides et basiques).

La courbe d'électrocapillarité (Vittoz, 1992 ; Joud, 1997 ; Mc Cafferty, 1997 ; Iverson, 2000 - variante de la méthode applicable sur les poudres en introduisant la pression capillaire), obtenue sur un oxyde supposé modèle, peut être modélisée compte tenu de la relation d'adsorption de Gibbs (qui explicite la variation de l'énergie interfaciale γ_{SL} en fonction de la densité d'adsorption du constituant i à la surface et du potentiel chimique de ce constituant) et du modèle électrostatique de double couche. On obtient la relation suivante :

$$d\gamma_{SL} = -\sigma_0 d\Phi = -2 \sigma_0 RT/F d(\ln [H^+]) \quad (2)$$

avec σ_0 la charge de surface, Φ le potentiel de surface, F la constante de Faraday.

Soit γ_{SL}° la valeur de la tension interfaciale à $pH = PZC$ c'est-à-dire lorsque Φ et σ sont nuls. En utilisant l'expression de σ_d , la charge diffuse décrite par Gouy et Chapman ($\sigma_d + \sigma_0 = 0$), l'intégration de l'expression (2) donne les relations suivantes :

$$\text{➤ Aux pH proches du PZC} \quad \Delta\gamma_{SL} = \gamma_{SL}(pH) - \gamma_{SL}^\circ(PZC) = -4 C (RT/K) (PZC - pH)^2 \quad (3)$$

avec C la concentration de la solution aqueuse et K^{-1} la longueur de Debye et Hückel.

➤ Loin du PZC, la charge de surface atteint son maximum $\sigma_{0 \max}$. Le potentiel devient constant :

$$\Delta\gamma_{SL}/\Delta pH = 4,6 (RT/F) (\sigma_{0 \max}) = \text{const} \quad (4)$$

L'évolution de l'énergie libre interfaciale du système solide-liquide $\Delta\gamma_{SL} = \gamma_{SL}(pH) - \gamma_{SL}^\circ(PZC)$ en fonction du pH de la solution est décrite sur la **Figure 2-9 B** d'après les équations (3) et (4). On obtient proche du PZC une évolution parabolique de $\Delta\gamma_{SL}$ en fonction du pH et loin du PZC une évolution linéaire.

Finalement, si les surfaces présentent un PZC très acide ou très basique, ces deux approches c'est-à-dire les courbes d'électrocapillarité et les mesures d'angle de contact, donnent des évolutions d'énergies interfaciales semblables alors que pour un PZC intermédiaire, les courbes ont un

comportement différent.

- **La chromatographie en phase gazeuse (CPG)**

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode couramment utilisée pour évaluer la composante dispersive de l'énergie libre superficielle (γ^D) de poudres ou de fibres (Doris, 1979). Elle permet également de déterminer leurs caractéristiques acido-basiques (Papirer et Balard, 1990).

Cette méthode consiste à mesurer l'affinité des poudres ou des fibres vis-à-vis de sondes gazeuses du type alcane pour déterminer γ^D , et vis-à-vis de sondes gazeuses polaires pour déterminer les caractères acido-basiques. Dans la pratique, on mesure le temps nécessaire à une molécule de soluté pour traverser une colonne remplie de solide. En utilisant les lois thermodynamiques, on peut alors calculer la variation de l'énergie libre d'adsorption entre ce soluté et le solide. Cette variation d'énergie libre peut être reliée de façon simple à l'énergie d'adhésion.

- **La microscopie à force atomique (AFM) (ou SFM : Scanning force microscope)**

Lin et Arribart (1993) proposent d'utiliser un AFM afin de sonder la double couche résultant de la distribution des charges dans l'électrolyte au voisinage de la surface d'un substrat chargé. La détermination du point isoélectrique (PIE) de plusieurs oxydes devient alors possible, en exploitant les mesures de **forces électrostatiques qui s'établissent entre le substrat à étudier et une particule colloïdale** en milieu électrolyte aqueux. Ces forces peuvent être également calculées par la théorie DLVO (Israelachvili, 1992).

Une première méthode rejoint celle décrite par Kalay (1991). Elle consiste à mesurer la cinétique d'adsorption de particule de latex dont le point isoélectrique est connu. La seconde méthode utilise comme **particule-sonde la pointe de nitrure de silicium d'un AFM**. Elle consiste à enregistrer la force d'interaction en fonction de la distance pointe-substrat.

Eggleston et Jordan (1998) ont utilisé également un SFM pour mesurer 'in situ' les forces de répulsion ou d'attraction entre une pointe, dont la composition varie, et une surface d'hématite du type {001} ou de quartz, en fonction du pH de la solution et de la distance pointe-surface. Cette technique montre que la force de répulsion au **point de contact** entre le solide et une pointe de ce même solide est minimale pour un pH de 2, dans le cas du quartz, et pour un pH de 8,5, dans le cas de l'hématite. Ces pH correspondent respectivement aux PIE de la silice et de l'hématite trouvés couramment dans la littérature.

Cette méthode nécessite encore des améliorations, mais elle pourrait permettre de mettre en évidence des inhomogénéités d'acido-basicité des surfaces à l'échelle de quelques centaines d'angströms, d'explorer le PZC d'une face cristallographique ou bien l'acidité d'un seul site en particulier.

Cette méthode présente un avantage certain sur les mesures électrocinétiques ou les titrages

potentiométriques qui ne donnent que des valeurs moyennes de réactivité des différents sites présents sur les faces des particules étudiées. Elle pourrait également permettre, par exemple, de vérifier expérimentalement les résultats des modélisations ab-initio.

- **Autres méthodes**

D'autres méthodes existent, qu'elles soient basées sur l'utilisation de la RMN (résonance magnétique nucléaire) couplée à l'emploi de molécules sondes (Baltusis, 1986) ou bien sur des mesures de relaxation diélectrique, sur des titrations par indicateurs colorés couplées à des mesures par spectroscopie UV/visible (méthode approximative) (Bebesi, 1956), sur des mesures en calorimétrie d'adsorption / désorption (Machesky, 1991; Kallay, 1999), ou sur des mesures thermogravimétriques.

2.6 Conclusion

Comme nous l'avons vu dans ce Chapitre, les approches développées pour décrire les processus de sorption aux interfaces solide-liquide sont très nombreuses.

Les différentes méthodes de modélisation, que l'on vient de décrire, suggèrent que les données expérimentales d'un même système solide-solution-ion sorbé peuvent être ajustées de plusieurs manières c'est-à-dire à l'aide de plusieurs jeux de paramètres. Si ces modèles permettent de quantifier assez facilement les expériences de sorption à l'échelle du laboratoire, il en va tout autrement si on veut prédire le comportement de ces espèces à des échelles d'espace et de temps beaucoup plus grandes.

L'un des objectifs de ces études est, en effet, l'évaluation de la migration des radionucléides dans les barrières ouvragées et la barrière naturelle qui entoureront les colis de déchets radioactifs, prédictions sur lesquelles on se base pour établir la sûreté à long terme des sites de stockage. Dans ce cas, l'échelle de temps se chiffre en millions d'années.

Une façon d'améliorer ces prévisions consiste à valider les modèles élaborés par une meilleure connaissance des processus 'réels' de sorption. La méthode pour y parvenir est une étude systématique des mécanismes de sorption. Si chaque méthode d'investigation n'apporte, en général, que quelques indications, leur combinaison devrait aboutir à une meilleure connaissance générale de ces mécanismes.

3 Choix des systèmes matériaux sorbants - éléments sorbés : étude bibliographique

Afin de mieux comprendre les mécanismes de sorptions aux interfaces solide-liquide dans la migration des éléments toxiques ou éventuellement radiotoxiques (dans le cadre des stockages de déchets nucléaires), il est important d'étudier dans un premier temps des **systèmes simples** dans des conditions déterminées car les **milieux géologiques 'réels'** sont trop complexes à étudier dans leur ensemble.

En effet, ces milieux sont constitués à la fois de **divers minéraux** (le plus souvent avec des défauts et des impuretés qui modifient fortement leurs propriétés de surface), de **substances humiques** (grosses molécules organiques complexes) et éventuellement de **microorganismes**. La complexité de ces milieux tient également au grand nombre de paramètres qui peuvent influencer les réactions de sorption, par exemple la température, la compétition entre espèces en solution ou entre surfaces minérales, le pH du milieu, voire les produits de radiolyse dans certains cas, la cinétique des réactions, des données géologiques telles que la dynamique des fluides (porosité du milieu, évaluation des temps de contact), le degré hygrométrique, la stabilité du milieu (transformation ou apparition de nouvelles phases au cours du temps, solubilité des minéraux), la taille des particules (le rôle des colloïdes)

D'où la nécessité de choisir dans un premier temps des **systèmes simples composés d'un élément à sorber et un sorbant constitué d'une phase pure** afin d'étudier séparément et successivement les effets de chacun des paramètres cités précédemment.

Les matériaux choisis pour cette étude appartiennent à deux catégories, d'une part les **phosphates de calcium** représentés par deux types d'apatite (fluoroapatite et hydroxyapatite), et d'autre part les **oxyhydroxydes de fer** (goethite et hématite) et **d'aluminium** (alumine- γ).

Les éléments sorbés choisis sont le **sélénium et le cadmium**. Le premier a été choisi essentiellement comme exemple de radionucléide donnant des espèces anioniques en solution aqueuse. La sorption du cadmium n'a pas été étudiée en détail mais utilisée uniquement comme point de comparaison avec les études antérieures.

Dans les paragraphes qui suivent, nous nous efforcerons de justifier ces choix notamment dans le cadre du stockage des déchets nucléaires en formation géologique. Une synthèse des résultats sera présentée concernant les propriétés de sorption des matériaux choisis notamment vis-à-vis des espèces anioniques du sélénium ainsi que leurs caractéristiques acido-basiques de surface, caractéristiques qui conditionnent en partie ces propriétés de sorption.

3.1 Les apatites

3.1.1 Généralités

Les apatites sont les espèces les plus abondantes parmi les phosphates naturels, qui comprennent plus de 200 espèces minéralogiques. Ces minéraux sont présents en abondance dans le milieu naturel et sont exploités principalement en tant que source de phosphore pour l'industrie des engrais. On les trouve généralement associés aux granites ou bien dans les formations sédimentaires argileuses (Nriagu, 1984). Par ailleurs, les travaux de Ribet (1998) ont mis en évidence une bonne compatibilité des apatites avec les argiles tant du point de vue chimique que du point de vue mécanique ce qui a permis de proposer les apatites comme additifs aux barrières ouvragées à base d'argiles pour fixer les espèces anioniques qui y sont retenues.

Dans les milieux naturels, les phosphates évoluent vers leur forme la plus stable c'est-à-dire l'apatite dont la forme la plus courante est **phosphocalcique**. Les apatites admettent généralement un grand nombre d'éléments comme impuretés (environ un tiers du Tableau périodique) à des teneurs parfois élevées (voir ci dessous les espèces les plus courantes) ce qui peut modifier fortement leurs propriétés physico-chimiques (Perrone, 1999).

Les apatites sont des composés de formule générale : $Me_{10}(XO_4)_6Y_2$ avec :

- Me^{2+} est un cation divalent généralement Ca^{2+} ou encore Cd^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} ...
- XO_4^{3-} est un groupement anionique trivalent comme PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} , MnO_4^{3-} ...
- Y^- est un anion monovalent, le plus souvent OH^- , Cl^- , F^- , ...

Les apatites de formule stoechiométrique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ pour l'hydroxyapatite et $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ pour la fluoroapatite présentent des propriétés tout à fait remarquables (Carpena, 1997; Narasaraju, 1996) qui ont été au centre de nombreuses recherches :

- Une **capacité de substitution pour de nombreux ions** dont le cadmium, le sélénium, le plomb et de nombreuses autres espèces anioniques ou cationiques. Les apatites phosphocalciques, par exemple, sont considérées comme les hôtes privilégiés de l'uranium. Un taux anormalement élevé de certains actinides (thorium ou uranium) a été détecté dans des gisements où étaient présents des apatites qui ont incorporé ces éléments lors de leur formation. Le site d'Oklo au Gabon par exemple (réacteur de fission naturel) a fait l'objet de nombreux travaux (Michaud, 1999). Pour les chercheurs, il s'agit là d'une occasion unique d'étudier le comportement 'in situ' des radionucléides qui sont restés confinés dans cet environnement depuis environ deux milliards d'années. Même si le site d'Oklo ne représente pas l'analogue naturel d'un site de stockage de manière complète, il permet de mieux évaluer les modes et la cinétique de migration des éléments radioactifs vers la biosphère.
- Une **grande stabilité thermique** jusqu'à environ 1000°C-1200°C (température variable suivant leur composition) car leur fabrication se fait à haute température.
- Une **stabilité chimique en milieu géologique** : La plupart des apatites naturelles sont des

composés relativement insolubles. Par exemple, des apatites de type phosphosilicate (britholites) ont montré une insolubilité même en milieu fortement acide (par rapport au pH acide rencontrés en milieu naturel) (Monteil-Rivera, 2002). Cependant, les hydroxyapatites et dans une moindre mesure les fluoroapatites ont une certaine solubilité. Elles sont surtout solubles à $\text{pH} < 3$, néanmoins la teneur en phosphore et calcium relâchés en solution reste non négligeable entre $\text{pH} 7$ et $\text{pH} 10$ pour l'hydroxyapatite calcique (la solubilité des apatites fait l'objet d'un paragraphe plus loin).

- Une **stabilité en milieu radioactif** : Les apatites sont des matériaux qu'on ne rencontre jamais dans un état métamictes c'est-à-dire présentant une détérioration du réseau cristallin causée par la radioactivité qui tend généralement à amorphiser les matériaux. Les apatites possèdent en effet une structure cristalline dans laquelle les dégâts d'irradiation sont instables (Carpena, 1997 ; Ouchani 1997). Cette propriété remarquable des apatites est liée au fait qu'une légère augmentation de la température suffit pour que les atomes déplacés par les fragments de fission de ^{238}U reviennent à leur position initiale. Ce mécanisme d'« autoguérison » ou de recristallisation existe pour tous les matériaux isolants mais dans le cas des apatites il intervient à une température parmi les plus basses rencontrées (à partir de 65°C).

3.1.2 Structure cristallographique de l'hydroxyapatite et de la fluoroapatite

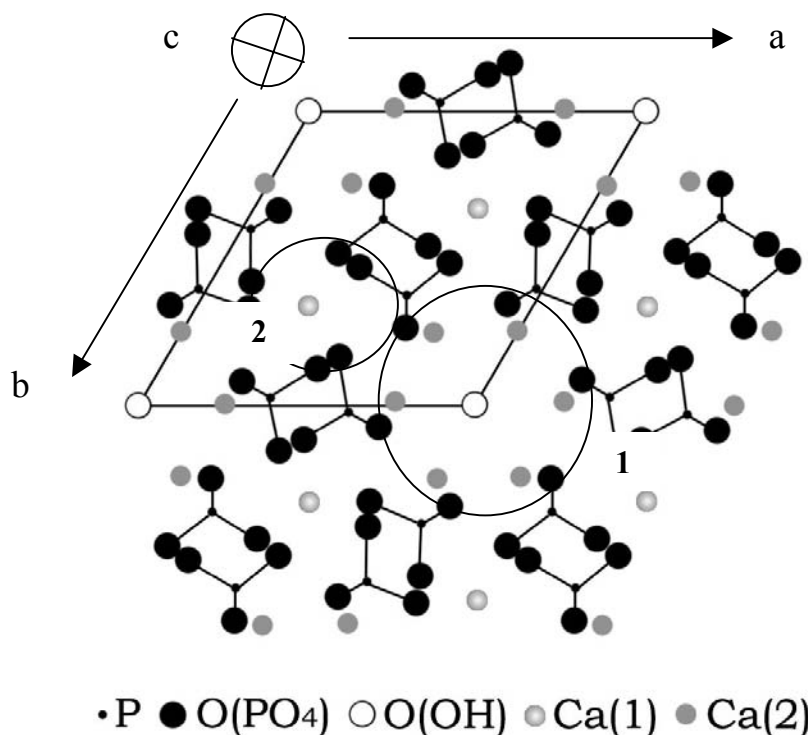


Figure 3-1: Structure cristallographique de la maille d'hydroxyapatite (système hexagonal) représentée en projection sur le plan (001) grâce au logiciel Molview. Le cercle 1 représente la position d'un des canaux parallèles à l'axe c centrés sur un axe sénaire de la structure alors que les cercles 2 représentent la position d'un des canaux parallèles à l'axe c centrés sur une axe ternaire.

Ces apatites, de structure pratiquement identique, cristallisent dans le système **hexagonal**. Leur groupe spatial est $P6_3/m$ (P correspond à une maille primitive, 6_3 correspond à une rotation de $2\pi/3$ autour de l'axe c suivi d'une translation $1/2$ parallèlement à c, m pour miroir perpendiculaire à c à $z = 1/2$). Les paramètres de maille ainsi que les caractéristiques cristallographiques des apatites étudiées sont donnés dans la partie 'Caractérisation des matériaux'.

La structure se compose de tétraèdres PO_4 entourant les atomes de calcium eux-même placés autour des atomes de fluor ou des groupements hydroxyle répartis le long de l'axe c. En fait, bien que le squelette constitué par les atomes de phosphore et de calcium soit le même dans les fluoroapatites et les hydroxyapatites, ces dernières n'appartiennent pas en toute rigueur au groupe $P6_3/m$ car les groupements OH, contrairement aux atomes de fluor, ne sont pas situés dans les plans à $z = 0,25$ (répartition plus ou moins aléatoire de part et d'autre de ce plan. Cependant, les diffractogrammes de l'HAP montrent une symétrie hexagonale tout comme la FAP).

Cette structure d'une grande compacité fait apparaître **deux types de canaux**. Les premiers centrés sur les axes sénaires sont les plus volumineux (0,3 à 0,45 nm). Le cercle 1 **Figure 3-1** donne la position de l'un de ces canaux parallèles à l'axe c. Ils sont les voies privilégiées d'accès aux sites d'échange pour les espèces anioniques comme le sélénium ou les espèces cationiques. Les atomes de fluor et les ions OH^- sont situés à l'intérieur de ces canaux ainsi que les 6 sites calcium notés CaII qui peuvent s'échanger avec le cadmium de même que les sites Ca I qui sont contenus dans les seconds canaux centrés sur les axes ternaires de la structure apatitique (cercle 2 sur la **Figure 3-1**).

3.1.3 Caractérisation des interfaces apatite-solution et propriétés acido-basiques de surface des apatites

Les propriétés de surface des apatites telles que la solubilité ou leur affinité à fixer certains éléments varient fortement selon leur nature et leur composition. Compte tenu de la diversité des comportements des apatites selon leur type, nous nous limiterons uniquement à la description des propriétés de surface des hydroxyapatites et fluoroapatites qui sont les apatites les plus couramment étudiées.

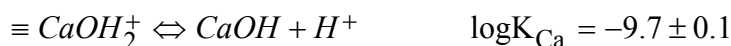
Les interfaces apatite-solution sont encore aujourd'hui assez mal définies. Comme pour de nombreux solides, la caractérisation précise des premières couches de surface reste une opération délicate du point de vue expérimental d'autant plus lorsque le solide se présente sous la forme d'une poudre (cas de l'hydroxyapatite). Ce manque d'information est en partie à l'origine des difficultés rencontrées pour modéliser les phénomènes de sorption qui ont lieu à l'interface.

Origine de la charge de surface : variation de la stoechiométrie de surface et influence de la solubilité

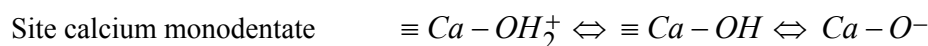
Les apatites possèdent incontestablement une charge de surface puisque cette dernière a été mise en évidence par exemple par des mesures de potentiel zéta. Cependant, quelle est l'origine de cette charge de surface ?

- **Charge issue de la protonation /déprotonation de groupements hydroxyle de surface**

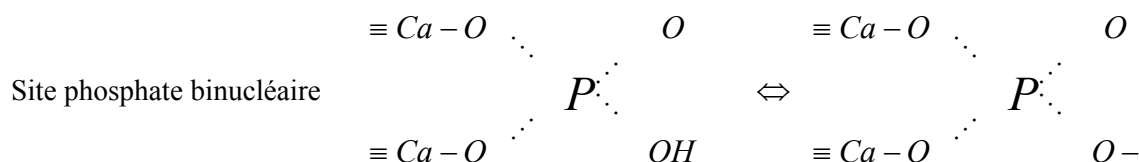
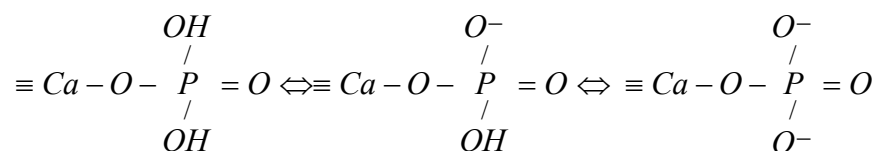
Certains auteurs comme Wu (1991), Ribet (1998), Cases et al. (1989) partent du principe qu'il existe des **groupements hydroxyle en surface** des apatites comme dans le cas des oxy-hydroxydes. D'après Wu, il s'agirait de sites amphotères $\equiv\text{Ca-OH}$ et $\equiv\text{P-OH}$ présents en surface en quantités égales et dont la réactivité est donnée par les équilibres ci-dessous auxquels sont associées les constantes de réaction suivantes:



Quant à la description des sites réactifs de surface utilisés par Ribet, elle s'inspire des travaux de Wu (1991) et Cases (1989). Cette description fait intervenir un site monodentate pour le calcium et deux types de site pour les groupements phosphate :

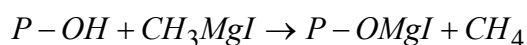


Site phosphate mononucléaire



Si la présence de groupements H-PO₄ issus de la protonation des groupements phosphates a été mise en évidence par infra rouge (Tanaka, 2000), la présence de groupements Ca-OH (Ca-O) n'a pas été révélée. Par ailleurs, la présence des groupements HPO₄ peut s'expliquer lorsque les apatites présentent une déficience en calcium (Ca/P < 1,67) car ils assurent dans ce cas le maintien de l'équilibre des charges.

Si on admet la présence de sites Ca-OH et P-OH en surface, le problème de leur quantification demeure. Suivant les calculs cristallographiques, les faces (100) ou (010) - généralement faces prépondérantes au niveau des cristallites d'apatite - présentent des densités de sites par couche superficielle (soit 1/3 de maille) de **5,21 at Ca / nm²** et de **3,08 at P / nm²**. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues par Kukura (1972) par la méthode des échanges isotopiques. La quantité de P-OH estimée en fonction de la quantité de méthane produit par la réaction de l'apatite avec le réactif de Grignard (iodure de méthylmagnésium) :



donne également **2,6 sites / nm²** (après un dégazage à 300°C°). Comme dans le cas des oxy-hydroxydes, la détermination du nombre de sites acide-base réactifs est assez difficile et donne des

résultats variables selon la méthode employée, d'autant plus que les apatites ont une solubilité non négligeable.

- **Charge issue de substitutions ou de lacunes dans le réseau de l'apatite**

Si la charge de surface peut provenir de la physisorption d'ions ou de la formation de complexes entre un site de surface et les espèces en solution, elle est généralement attribuée également à des **substitutions isomorphiques ou bien à la présence de lacunes** dans la structure de la couche superficielle de l'apatite.

De nombreuses études ont tenté de préciser la **stoechiométrie de surface** des apatites qui est encore assez mal connue. Si les rapports Ca /P en masse des apatites varie entre 1,52 et 1,67, on peut supposer que ce rapport est fortement modifié en surface compte tenu de la forte solubilité du matériau et des nombreuses substitutions de groupements qui peuvent se produire (Brown, 1999) (voir dans la partie Résultats concernant les apatites la discussion sur les rapports Ca/P obtenus par XPS sur différentes poudres d'hydroxyapatite)

- **Solubilité des apatites :**

D'après la bibliographie, le produit de solubilité est compris entre 10^{-117} et 10^{-115} pour HAP et voisin de 10^{-121} pour FAP (Monteil-Rivera, 2002). De plus, plusieurs auteurs ont observé une solubilité non congruente (Attia, 1988/89). La solubilité est congruente lorsque les composés du matériau sont relâchés en solution en quantité proportionnelle à sa stoechiométrie de départ. En d'autre terme, Ca/P en solution = Ca/P dans le solide.

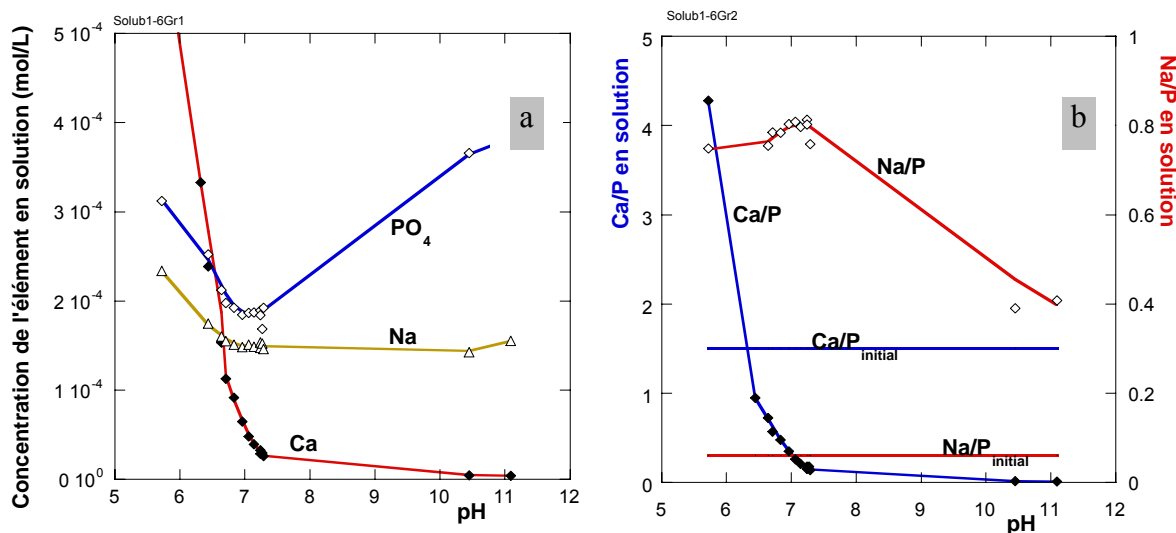


Figure 3-2 Courbe de solubilité de l'hydroxyapatite Bio Rad que nous avons étudiée (expériences réalisées par Milonjic S., expériences menées au CECM en 2001) a- Courbe de solubilité de Ca, P et Na, éléments constitutifs de l'apatite de départ en fonction du pH d'équilibre : on note une dissolution préférentielle des phosphates en milieu basique et du calcium en milieu acide b- Rapports des concentrations en éléments constitutifs de l'hydroxyapatite de départ et dans la solution aqueuse à pH donné. La comparaison de ces rapports permet de mettre en évidence la non congruence de la solubilité.

D'après Avnimelech et al. (1972), Moreno et al. (1968) et Perrone (1999), la congruence de la

dissolution de l'hydroxyapatite est observée (Ca/P en solution = 1.67). Au contraire certains auteurs, Christoffersen (1979), Rootare et al. (1962) et Smith et al. (1974) ont trouvé une dissolution non congruente. Smith et al. ont observé un rapport Ca/P en solution plus supérieur à 1.67 alors que Rootare et al. ont obtenu le contraire.

Afin d'expliquer la non congruence de la dissolution, certains auteurs (Smith et al., 1974) avancent l'hypothèse que la solubilité est contrôlée à la surface par la formation d'un complexe dérivant de l'hydrolyse des phosphates ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{OH})_2$ ou $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), d'autres (Posner et al., 1984 ; Tiselius et al., 1956) imputent la non congruence aux impuretés présentes initialement dans le cristal et donc à la méthode de synthèse de l'apatite (transformation incomplète en surface de l'HAP en Brushite ($\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) avec incorporation dans le réseau d'ions Na^+ - ces ions ont été détectés effectivement dans le cas de l'hydroxyapatite que nous étudions.

Quant aux expériences réalisées sur l'hydroxyapatite que nous avons étudiée, elles ont révélé une solubilité non congruente (voir **Figure 3-2**) avec une dissolution préférentielle du calcium en milieu acide et du phosphore en milieu basique.

- **PZC ou PIE**

Comment interpréter les valeurs de PZC (**Tableau 3-1**) obtenus par titrage potentiométrique ?

Compte tenu de la forte solubilité du matériau, une correction devra être introduite dans le calcul de la charge de surface. Le calcul sans correction de la solubilité n'est valable d'après Bell (1973) qu'au dessus de pH 6-7. Or la solubilité est loin d'être négligeable à des pH plus élevés (voir **Figure 3-2**).

Par ailleurs, que représentent les valeurs de PZC si on suppose que les groupements Ca-OH et P-OH n'existent pas ? Il serait, en fait, plus juste avec les apatites de parler de PIE obtenus à partir des mesures de mobilités électrophorétiques car ces mesures ne dépendent pas de l'origine des charges de surface.

Une difficulté supplémentaire vient s'ajouter aux calculs de charge de surface, si on considère la **cinétique** parfois très **lente** des réactions qui ne sont **pas forcément à l'équilibre** lorsque les mesures sont effectuées. Le calcul de la charge de surface qui se base sur la loi d'action de masse est faussée puisqu'il tient compte alors d'**équilibres partiels**.

En conclusion, le calcul de la charge de surface des apatites s'avère difficile compte tenu de la solubilité du matériau qui peut être congruente ou non congruente, du manque de précision concernant sa stoechiométrie de surface ou du processus exact à l'origine de cette charge. Ces points n'ont pas été abordés au cours de cette thèse car ils constituent à eux seuls un sujet de recherche. Le but des expériences réalisées au cours de cette thèse est en fait de préciser le mécanisme de sorption des différents éléments sorbés ainsi que leur localisation ce qui, en principe, doit conditionner le choix du modèle de sorption employé pour ajuster les courbes expérimentales de sorption.

Auteurs	Méthode	Type d'apatite	PZC ou PIE
Somasundaran (1968)	Zétamétrie	Fluoroapatite naturelle	pH _{pie} = 7 (KNO ₃)
Wu et al. (1991)	Titrage potentiométrique	Fluoroapatite naturelle	pH _{pzc} = 8,2 (NaCl sous azote) pH _{pzc} = 7, 13 (NaCl sous air)
Bell et al. (1973)	Titrage potentiométrique	Fluoroapatite Hydroxyapatite Hydroxyapatite	pH _{pzc} = 6,7 (KCl sous azote) pH _{pzc} = 7,6 (NaCl sous azote) pH _{pzc} = 8,6 (KCl sous azote)
Chander et al. (1979)	Calcul prenant en compte les espèces dissoutes	Hydroxyapatite	pH _{pzn} = 8,7
Attia (1988/89)	Calcul	Hydroxyapatite Fluoroapatite	pH _{pzc} = 8,65 (sans CO ₂) pH _{pzc} = 7,05 (sous air) pH _{pzc} = 6,45 (sous air)
Perrone (1999)	Zétamétrie	Carbonates fluoroapatite synthétique	pH _{pie} = 6,3 pour KNO ₃ 0,01, 0,1, 0,5 M pH _{pie} = 6,3 ; 5,8 ; 5 pour NaNO ₃ 0,01, 0,1,0,5 M
Saleeb (1972)	Electrophorèse	Hydroxyapatite	pH = 7 (KNO ₃ 0,01M)
Smiciklas (2000)	Expérience en batch pH _{dep} /pH _{fin}	Hydroxyapatite	variation du rapport m / V : variation du PZC de 4,1 à 6,1

Tableau 3-1: Caractéristiques acido-basiques de surface des apatites (valeurs de PZC ou PIE). On notera une variation des valeurs de PZC suivant l'électrolyte utilisé car les apatites présentent parfois une affinité plus grande pour certains ions comme par exemple les ions sodium. Cette affinité peut aller jusqu'à un échange entre Na⁺ et Ca²⁺ ce qui engendre un déficit en charge positive à l'origine de l'abaissement du point PIE.

3.1.4 Propriétés de sorption des apatites

Les mécanismes de sorption observés ou 'proposés' pour décrire les phénomènes de sorption sur les apatites sont assez variés et dépendent de l'élément concerné. On trouve :

- des **substitutions isomorphes** (échanges sur les sites cationique du type Ca²⁺ ou sur les sites anioniques de type PO₄³⁻ et OH⁻) avec la possibilité d'une **diffusion** de l'élément sorbé dans la matrice
- des **sorptions par dissolution – précipitation** (apparition de nouvelles phases cristallines). Les anions libérés lors de la dissolution de l'apatite contribuent à l'immobilisation de nombreuses espèces (plomb, uranium, thorium ou zinc, cadmium) sous la forme de composés peu solubles.
- des **sorptions en extrême surface** qui s'apparenteraient à des complexations (liaison chimique ou électrostatique) favorisée généralement par des tailles de cations trop élevées pour pouvoir pénétrer dans le réseau de l'apatite .

La distinction entre ces différents phénomènes de sorption est parfois difficile. Par exemple, la

reprécipitation en surface d'une phase secondaire à partir des éléments dissous de l'apatite et de l'élément à sorber, ne modifiant pas par ailleurs la forme ou l'aspect ou la structure de l'apatite de départ, pourrait très bien passer pour un échange d'ions dans la couche superficielle du matériau.

Une excellente revue des phénomènes de sorption sur apatite est donnée par Monteil-Rivera et Fedoroff (2002) ainsi que dans la thèse Perrone (1999) ou Ribet (1998). Nous nous contenterons de donner dans le **Tableau 3-2** quelques exemples d'éléments sorbés pour chacun des mécanismes de sorption mentionnés précédemment. On notera, en particulier, que pour un même élément plusieurs mécanismes de sorption peuvent être observés ce qui peut s'expliquer par des conditions opératoires différentes d'un auteur à l'autre (influence entre autre de la température, du temps de contact entre le solide et le solution, de la concentration initiale en élément à sorber ou bien du pH...).

Donnons plus de détails pour les deux éléments abordés dans notre étude.

La **sorption du cadmium** a fait l'objet de nombreuses études (Fedoroff, 1999 ; Jeanjean et al., 1994 et 1996 ; Mandjiny et al., 1995 et 1998 ; Sery et al., 1996 ; Suzuki et al., 1981 ; Toulhoat et al., 1996 ; McGrellis, 2001). Les résultats indiquent le remplacement de Ca^{2+} par Cd^{2+} et la formation en surface d'une apatite calco-cadmiée. Jeanjean et al. (1994) de même que Sery et al., ont montré que le cadmium est incorporé dans les sites CaI et CaII avec un légère préférence à température ambiante pour les sites CaII qui bordent les canaux suivant les axes sénaires. Toutefois, Suzuki et al. de même que Manjiny et al. n'excluent pas que d'autres processus puissent intervenir comme l'adsorption ou encore la co-précipitation. Selon McGrellis et al. (2001), la capacité de fixation de l'apatite ainsi que le mécanisme de rétention dépend de la manière dont sont effectuées les sorptions. Ces auteurs ont obtenu tout aussi bien une sorption par échange qu'une sorption avec formation de précipités riches en cadmium. Un autre mode d'incorporation du cadmium a été observé lors de nos propres expériences de sorption c'est-à-dire une dissolution puis une recristallisation sous forme de baguette d'apatite cadmiée. (voir le **Chapitre 6**)

L'étude de la **sorption du sélénium** sur les apatites synthétiques dans le cadre du stockage de déchets ou de la migration des polluants dans l'environnement est plus récente (Ribet, 1998 ; Monteil-Rivera, 1999-2000). Ces études ont mis en évidence un échange entre les sites phosphate et le sélénium avec une plus grande affinité pour Se^{IV} que Se^{VI} . A l'encontre des observations réalisées, Badillo (1999) modélise les courbes de sorption du sélénium à l'aide de modèles de complexation de surface (sans mettre en évidence explicitement le mécanisme réel de sorption qui entre en jeu). La présence d'un maximum de sorption autour de pH 8, qui coïncide avec le pH de nombreuses eaux souterraines, fait des apatites de bons candidats pour la sorption du sélénium en milieu naturel.

Notons par ailleurs que des études plus ou moins anciennes ont été réalisées sur le sélénium dans le cadre médical afin de déterminer les facteurs qui influencent la formation des caries dentaires. Bien que le sélénium soit l'un des minéraux nécessaires à l'organisme humain, son action sur l'émail dentaire est reconnue comme néfaste.

Elément	Remarques	Auteurs
Pb ²⁺	Formation de nouvelles phases solides avec une faible incorporation dans le réseau du plomb Echange Ca ²⁺ / Pb ²⁺ Dissolution- précipitation dans le cas de la francolite	Jeanjean et al. (1995) Ma et al. (1995) Takeuchi et al. (1990) Chen et al. (1997)
U IV	Dissolution précipitation Adsorption de surface mettant en jeu 2 groupements phosphore	Jeanjean et al. (1995) Gaulitz et al. (1992) Neuman (1949)
Np(V) Am (III)	Complexation de surface sur les sites phosphates. La sorption dépend du pH et de la nature/concentration du sel de fond.	Krajewski (1980)
Eu ³⁺	Utilisé comme modèle pour les ions trivalents tels Am ³⁺ ou Cm ³⁺ Sorption limitée à la surface sur 2 sites de surface (plus une faible incorporation dans le réseau) Complexation de surface rapide puis échange Ca ²⁺ / Eu ³⁺ Echange d'ions Ca ²⁺ / Eu ³⁺	Fedoroff (publication en cours) Bidoglio et al. (1992) Ohnuki et al. (1997)
SeO ₃ ²⁻	Echange en surface avec les groupes phosphate plus une incorporation dans le réseau. Localisation de la zone de sorption grâce à l'XPS = sujet de cette étude Complexation de surface	Ribet (1998) Monteil-Rivera (1999-2000) Badillo (1999)
Sr ²⁺	Echange avec les groupements Ca ²⁺ . Son incorporation et sa diffusion dans le solide sont plus limitées que celle de Cd	Fedoroff (publication en cours)
F ⁻ et Cl ⁻	F ⁻ s' échange avec les OH ⁻ et diffuse dans la structure (étude sur des apatites plombostroniques) F ⁻ et Cl ⁻ s'échangent avec les OH ⁻ F ⁻ s'échangent avec les OH ⁻ (étude par ESCA) Mélange précipitation – dissolution et échange d'ions	Samec et Montel (1966) Lin (1981) Spinelli et al. (1971)
Cd ²⁺	Echange avec Ca ²⁺ : incorporation dans le réseau au niveau des sites Ca II (θ°C ambiante) puis Ca I (haute θ°C). Diffusion du cadmium au niveau des 'canaux' de la structure apatitique	Fedoroff (1999), Jeanjean et al. (1994, 1996) Mandjiny et al. (1995-1998), Sery et al. (1996) Suzuki et al. (1981-1982) Toulhoat et al. (1996)
	Sorption par dissolution- précipitation ou échange d'ions suivant le mode d'incorporation du cadmium au niveau de l'apatite	McGrellis (2001)
	Complexation de surface (une précipitation du cadmium avec les phosphates dissous n'est pas exclue)	Xu et al. (1994)

Tableau 3-2 : Propriétés de sorption des apatites. Pratiquement toutes les études ont porté sur des hydroxyapatites synthétiques à quelques exceptions près. Les mécanismes de sorption observés ou 'proposés afin de modéliser la sorption dépendent de la nature de l'élément ainsi que des conditions dans lesquelles ont été effectuées les sorptions, ce qui expliquerait les différences de résultats obtenus.

3.2 Oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium

3.2.1 Généralités

3.2.1.1 Oxy-hydroxydes de fer

➤ Origine et utilisation

Les **oxydes de fer** sont largement répandus dans la nature au niveau des sols, roches, lacs et océans, ou bien dans l'air sous forme de poussières. (Schwertmann, 1991 ; Jolivet, 1994)

Le fer est le quatrième élément le plus important de la croûte terrestre (5,6% en masse) (Taylor, 1964). Parmi les roches magmatiques, on le trouve le plus souvent sous forme de silicates (Fe II) tels que les pyroxènes, les amphiboles, les biotites et olivines ou bien associés aux sulfures tels que la pyrite, FeS₂. Les **oxydes, hydroxydes ou oxo-hydroxydes** de fer apparaissent lors de l'altération de ces roches pour se retrouver ensuite au niveau des sols. Ils peuvent subir alors des cycles d'oxydo-réduction suivant les conditions du milieu ou la présence de microorganismes par exemple, oscillant entre la forme FeIII (**phase peu mobile** avec une faible solubilité) et FeII **phase mobile** dans le milieu géologique.

Les oxydes de fer, comme nous l'avons expliqué en introduction, tiennent une place très particulière dans l'**environnement** par leur abondance et leur capacité à limiter la migration des polluants dans de nombreux écosystèmes ainsi qu'à réguler la distribution des nutriments aux plantes (Phosphore, nitrates, sélénium...) (Jenne, 1968).

Le fer fait également partie des minéraux nécessaires au **bon fonctionnement de nombreux organismes vivants** dont l'homme. En effet, depuis très longtemps, le fer est connu pour ses vertus antianémiques (rôle fondamental du fer au niveau de l'hémoglobine et dans bon nombre de réactions cellulaires).

Le fer fut l'un des premiers matériaux mis en forme par l'homme autour duquel s'est bâtie toute une **industrie**. Actuellement les oxy-hydroxydes de fer font l'objet de recherches appliquées dans quatre grands secteurs compte tenu de leurs caractéristiques qui sont entre autre un **fort pouvoir de coloration** des matériaux dans lesquels ils sont contenus, leur **conditionnement sous forme de poudres** constituées de cristaux de petites tailles (5-100 nm) présentant de grandes surfaces spécifiques et une réactivité importante vis-à-vis de nombreux éléments.

Ces secteurs sont :

- Le secteur géologique (étude des sols et de la minéralogie),
- Le secteur métallurgique de manière générale (lutte contre la corrosion ou bien au contraire effet protecteur des couches de passivation),
- les secteurs industriels qui utilisent des pigments inorganiques, des argiles ou des matériaux céramiques, les fabricants de pistes magnétiques d'enregistrement, les hydrométallurgistes (mise au point de procédés de séparation par flottation) ou dans l'industrie chimique

(utilisation en tant que catalyseur),

- le secteur biologique (étude du taux de fer dans l'organisme humain (ferritine), impact du fer en biologie des macro et micro organismes).

➤ Classification

A ce jour, on connaît **13 sortes d'oxy-hydroxydes de fer**. Les plus importants parmi les oxy-hydroxydes sont la goethite (α -FeOOH), l'akaganéite (β -FeOOH), la lepidocrocite (γ -FeOOH), la feroxyhyte (δ -FeOOH), et parmi les oxydes: la ferrihydrite ($\text{Fe}_3\text{HO}_8 - 4 \text{H}_2\text{O}$), l'hématite (α -Fe₂O₃), la maghémite (γ -Fe₂O₃) et la magnétite (Fe₃O₄).

Constitués d'atomes de fer, d'oxygène et/ou de groupements hydroxyle OH, ils se différencient par leur **composition**, la **valence des ions fer** et par leur **structure cristallographique**.

Les différents chemins pour **former ces composés ou pour les transformer l'un en l'autre** sont donnés **Figure 3-3**.

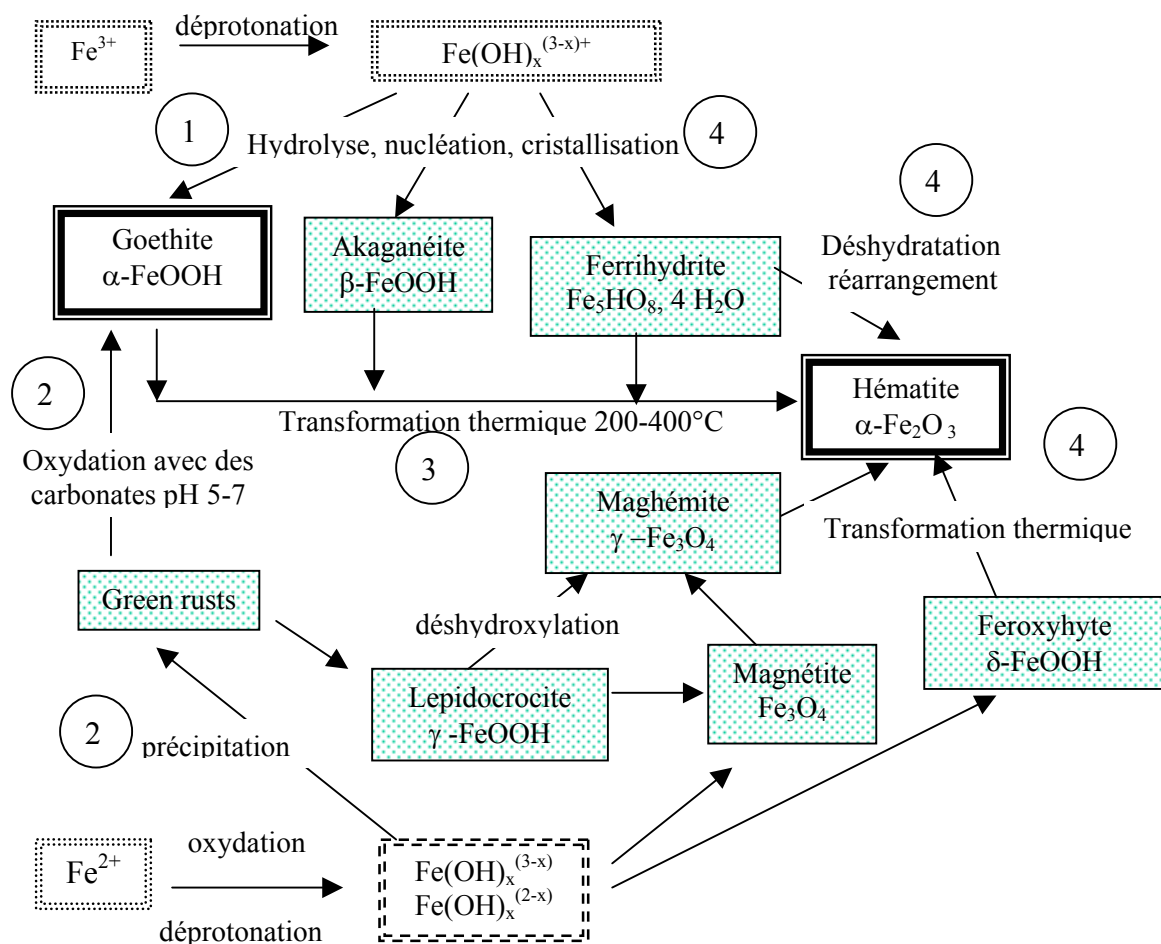


Figure 3-3 : Schéma des différentes méthodes de synthèse et de transformation des oxy-hydroxydes de fer entre eux montrant notamment la place de la goethite et de l'hématite (d'après Schwertmann, 1991). Les cadres en pointillés indiquent les espèces en solution aqueuse et les numéros font référence aux principales voies de synthèse de la goethite et de l'hématite décrites dans le texte.

➤ Synthèse et morphologie des particules de poudres

Parmi les oxy-hydroxydes de fer, la **goethite marron-jaune** rencontrée dans presque tous les sols et les formations de surface, et l'**hématite rouge**, qui colore les sols des régions tropicales ou subtropicales, sont les phases les plus stables thermodynamiquement.

Plusieurs méthodes permettent de synthétiser la goethite. Atkinson (1967) suggère une méthode par précipitation à partir d'une solution de $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_3$ en présence de KOH ou NaOH, mélange porté à 70°C pendant 60 h. Dans ce cas, la **goethite** précipite directement en solution par un processus de nucléation et croissance des cristaux (méthode notée 1 sur la **Figure 3-3**). Une autre méthode consiste à oxyder en 48h un mélange de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ avec NaHCO_3 à $\text{pH} \cong 7$. Ce type de synthèse est souvent responsable de la présence de carbonates sorbés en surface des cristaux formés (méthode notée 2 sur la **Figure 3-3**).

L'**hématite, quant à elle**, peut être synthétisée de trois manières : la première méthode requiert la présence d'un oxy-hydroxyde précurseur, comme la goethite par exemple, qu'on va déshydrater thermiquement (méthode notée 3 sur la **Figure 3-3**). La seconde méthode consiste à hydrolyser une solution acide de Fe^{3+} ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, FeCl_3 , pH 1-2, porté à 100°C) et enfin la dernière méthode fait appel à une transformation thermique de la ferrihydrite en solution (déshydratation suivi d'un réarrangement de la structure) (méthode notée 4 sur la **Figure 3-3**).

De nombreux travaux ont porté sur **les méthodes de synthèse de la goethite et de l'hématite**, dans le but de faire varier non seulement la **taille des cristallites** (de la taille colloïdale jusqu'à plusieurs μm) mais également **leur forme** (variation de la nature et de la répartition des faces cristallographiques qui conditionne la réactivité du solide). Si l'hématite se présente sous la forme de cristaux de taille et de morphologie très variables (leur taille peut dépasser dans certain cas de manière naturelle le centimètre), la goethite, en revanche, conserve des cristaux de petites tailles (ne dépassant pas quelques μm) avec des formes toujours plus ou moins aciculaires.

Une morphologie particulière des particules de poudre peut être obtenue au cours de la synthèse, soit par **modification de la température** (Schwertmann, 1985 a traité la goethite), soit en faisant subir à l'échantillon un **traitement hydrothermal** (Kisilev (1971) a traité la silice), soit en introduisant dans les solutions une **espèce anionique ou cationique**. Dans ce cas, les différentes morphologies observées s'expliquent à partir des propriétés et du pouvoir complexant de l'ion utilisé qui, en s'adsorbant préférentiellement sur un type précis de face, va bloquer sa croissance cristalline ou bien au contraire accélérer la cristallisation (Gastuche, 1964).

Glasauer (1999), par exemple, montre que la présence de **silicate** au moment de la synthèse de la goethite par précipitation, en milieu basique ou bien acide, ne change pas la nature des faces cristallographiques des cristallites. On obtient toujours les faces prépondérantes $\{110\}$ et $\{021\}$ sans incorporation de silicium dans les cristallites. Cependant, la taille et la forme des cristallites ainsi que leur cinétique de dissolution sont modifiées. La silice en se fixant préférentiellement sur les faces sommitales $\{021\}$ selon Cornell (1987) aurait un effet retardateur sur leur croissance et donc sur l'allongement des cristallites suivant l'axe c (voir **Figure 3-7a**).

Les effets des **sulfates** et des **phosphates** ont également été étudiés.

Sugimoto (1998) suggèrent que les ions sulfate sont responsables de la forme des particules d'hématite, en particulier la forme ellipsoïdale ou la forme de 'cacahuète'. En effet, ces ions, en s'adsorbant préférentiellement sur les faces parallèles à l'axe c dans le système hexagonal (formation de complexes bidentates), retarderaient la croissance des cristallites dans les directions a et b.

Torrent (1990) et Colombo (1994), quant à eux, ont étudié la sorption de phosphate sur des particules de goéthite et d'hématite de forme et de taille variables selon leur mode de synthèse. Ces auteurs ont réalisé des synthèses, notamment, en présence d'ions Mn ou Al qui peuvent se substituer aux ions Fe, en présence de Ca ou Si, d'oxalate qui favorise la transformation de la ferrhydrite en hématite plutôt qu'en goéthite, en présence de tartrate, de citrate qui à forte concentration en général empêche une bonne cristallisation de l'oxyde à partir de la ferrhydrite et en faible concentration la formation de cristaux d'hématite en forme d'aiguille.

➤ Stabilité de l'hématite et de la goéthite en solution

La **goéthite** n'est pas stable à haute température comme le montrent les résultats en ATD/ATG. En effet, une transformation de la goéthite en hématite s'opère entre 150 et 325°C (**Figure 3-4**) ; cependant dans les conditions de surface aucune transformation de ce type n'a été observée.

L'**hématite** ne subit aucune transformation dans la gamme de température 100 à 1000°C (Figure 3-4) puisque qu'il s'agit d'un oxyde - à part, bien sûr, la perte des hydroxyles de surface et de l'eau physisorbée. Par contre, à basse température ($\theta^\circ\text{C}$ ambiante), les particules d'hématite en solution seraient **susceptibles** de se recouvrir d'une couche de goéthite. C'est ce qui a motivé au départ le choix de la goéthite (un oxyde déjà hydraté et stable en solution) comme matériau de référence.

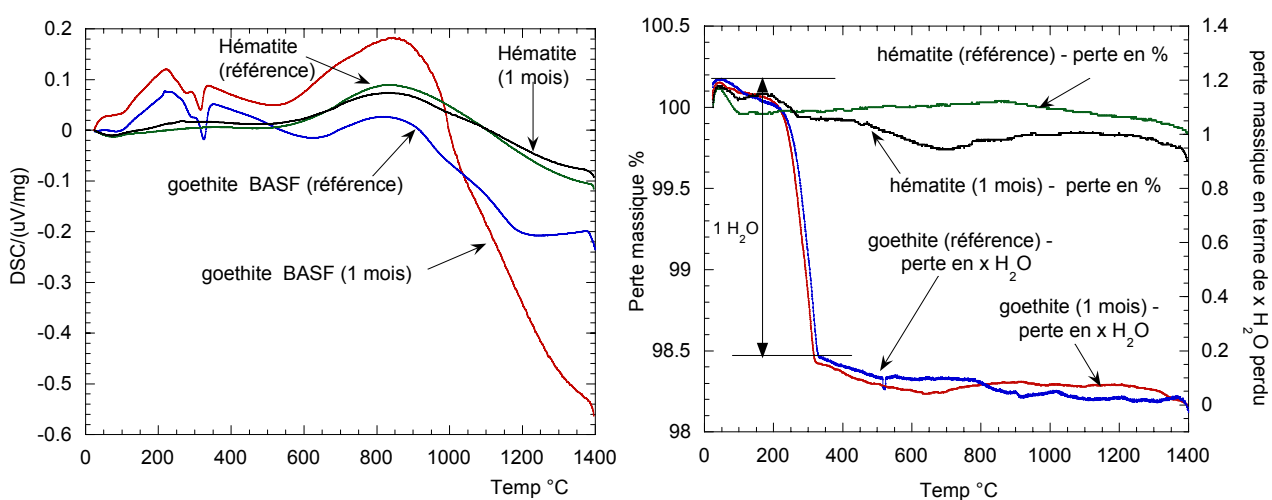


Figure 3-4 : Courbes d'ATD/ATG obtenues respectivement sur les poudres de goéthite (BASF) et d'hématite que nous avons étudiées : poudres non hydratées (références) et hydratées 1 mois dans NaNO₃ 0,1M.

Comme la plupart des surfaces métalliques, l'hématite a tendance à se recouvrir de groupements hydroxyle et de molécules d'eau contenues dans l'atmosphère et ce, d'autant plus, si le solide est en suspension dans un électrolyte. Une question demeure cependant : une couche superficielle de goethite peut-elle apparaître sur l'hématite au cours de son hydratation ?

Grâce à des analyses XPS, Kurbatov (1993) confirme la **présence d'oxy-hydroxydes de différentes natures en surface d'un film de fer pur oxydé à l'air**. Ces oxydes sous forme de couches successives s'apparenteraient d'après leur composition chimique (rapport Fe/O) à la magnétite Fe_3O_4 , à l'hématite Fe_2O_3 et à la goethite $FeO(OH)$ de la couche la plus profonde à la plus superficielle (aucune indication quant à la cristallinité des produits formés)

Junta-Rosso et al. (1996) citent dans leur article un ensemble de travaux où les auteurs (Yapp, 1883 ; Schwertmann, 1988) concluent qu'en dessous de $100^\circ C$ et à 1 atm de pression, **l'hématite ne se transforme pas en goethite** en présence d'eau ou d'air à moins qu'il ne se produise une dissolution initiale de l'hématite et une re-précipitation ensuite (Schwertmann, 1971). Junta-Rosso eux-mêmes ont trouvé que la face (001) de l'hématite ne réagissait pas avec l'eau à pH neutre pour former un film de goethite. La transformation serait empêchée par la présence de carbone ou d'espèces contenant de l'oxygène lié à la surface plus fortement encore que l'eau. D'autres auteurs (Onoda, 1966 ; Watanabe, 1990 ; Berube 1967) suggèrent par contre que l'hématite peut réagir en solution pour donner de la goethite. Si tel était le cas, bon nombre de résultats et de modélisation seraient à revoir.

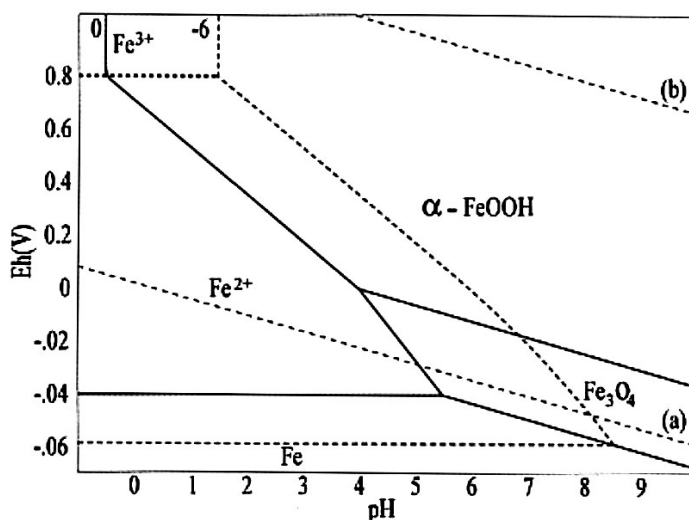


Figure 3-5 : Diagramme potentiel - pH pour le système fer-eau (d'après Turgoose, 1982). Le fer n'admet pas de domaine de stabilité dans l'eau : il s'oxyde en ions dissous (Fe^{3+} et Fe^{2+}), en oxyde (la magnétite Fe_3O_4) ou en oxy-hydroxydes (goethite et éventuellement hématite). Les lignes en pointillés (a) et (b) délimitent la zone de stabilité de l'eau. Les traits pleins correspondent à une simulation avec une activité de Fe^{2+} de 1 et les traits en pointillés avec une activité de 10^{-6} .

Quant aux études réalisées sur des objets archéologiques enterrés, elles permettent de se faire une idée assez juste des phénomènes qui peuvent se produire au niveau des sols et en particulier des phases les plus stables qui se forment (David, 2001). La **Figure 3-5** traduit par exemple l'existence de deux composés solides stables, la magnétite Fe_3O_4 et la goethite $FeOOH$ qui sont couramment observés sur

les matériaux ferreux enfouis. Par ailleurs, on sait que l'hématite est plus stable thermodynamiquement que la goethite. Cependant, l'énergie de transformation de la goethite en hématite étant faible, on peut trouver, suivant les conditions, soit l'un ou l'autre de ces composés.

Données thermodynamiques (Liu, 1998) : Hématite >>> goethite



avec $\Delta G_{r,298K}^0 = -10.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, la pression seuil en vapeur d'eau nécessaire pour que la transformation ait lieu est de 10,6 Torrs soit 0,13 atm. Or, la pression partielle de vapeur d'eau dans l'air à 298 K est de 23,6 Torrs avec une humidité relative de 100%. L'hématite devrait donc s'hydroxyler à cette température si le taux d'humidité de l'air est de 45% (compte tenu de la valeur $P_{\text{seuil}}(H_2O) = 10,6 \text{ Torrs}$ calculée). Ceci confirme bien le fait que la goethite et l'hématite sont stables à température ambiante, l'une ou l'autre de ces formes apparaissant suivant le degré d'humidité (en supposant qu'aucune barrière réactionnelle ne s'oppose à leur formation)

3.2.1.2 Oxy-hydroxydes d'aluminium

Les oxy-hydroxydes d'aluminium vont faire l'objet d'une présentation beaucoup plus brève que les oxy-hydroxydes de fer. En effet, nous nous sommes intéressés uniquement à l'un de ces oxydes (la γ -alumine) dans le but de mettre au point la méthode de titrage potentiométrique qui nous a permis de caractériser l'acido-basicité de surface des oxy-hydroxydes de fer qui restent au centre de notre étude. En effet, nous avons pu ainsi comparer nos propres résultats de titrages potentiométriques avec ceux obtenus dans la littérature, la γ -alumine ayant fait l'objet de nombreuses études. Aucune sorption n'a été effectuée sur l'alumine au cours de ce travail de thèse.

L'aluminium, qui constitue avec le fer l'un des piliers de l'industrie métallurgique, est susceptible de former plusieurs sortes d'oxy-hydroxydes dans des conditions de température et d'hygrométrie données. De nombreuses études portent encore aujourd'hui sur les transformations thermiques des différents oxy-hydroxydes d'aluminium dont les plus courants sont cités ci-dessous :

❖ Oxydes

Le corindon ou α - Al_2O_3 de structure rhomboédrique est un minéral couramment trouvé en milieu géologique. Lorsqu'il contient des microcristaux de magnétite (Fe_3O_4) ou d'hématite (Fe_2O_3) intimement mêlés dans sa structure, on parle d'**émeri** alors que s'il contient des éléments substitués aux ions Al^{3+} , on obtient un saphir ($Al \leftrightarrow Fe, Ti$), un rubis ($Al \leftrightarrow Cr$),... Cette alumine est largement utilisée dans le domaine des céramiques mais également en tant que substrat pour réaliser des croissances épitaxiales de super ou semi-conducteur (Santos, 2000). Elle n'apparaît qu'après un chauffage au dessus de 1200°C. En dessous de cette température, des molécules d'eau sont adsorbées et on observe une évolution du poids de l'alumine qui correspond à la formation de nouvelles phases.

❖ Hydroxydes

On connaît l'existence de 5 oxyhydroxydes ou hydroxydes d'aluminium qui sont stables à température ambiante (< 100°C):

- γ -AlOOH ou **boehmite** (orthorhombique, groupe Amam). La 'pseudo-boehmite' est une forme de boehmite mal cristallisée avec un excès d'eau, obtenue souvent comme étape intermédiaire entre le gel d'alumine amorphe et la boehmite cristalline proprement dite. ('Les alumines et leurs applications', 1990 cité par Phambu, 1996),
- α -AlOOH ou **diaspore** (orthorhombique, groupe Pbnm),
- α -Al(OH)₃ ou **gibbsite** ou **hydragillite** (monoclinique, groupe P2₁/n),
- β -Al(OH)₃ ou **bayerite** (monoclinique, groupe P2₁/a),
- γ -Al(OH)₃ ou **nordstrandite** (triclinique, groupe P1(C¹1)) possèdent également la formule Al(OH)₃.

Zhou (1991) et Santos (2000) donnent le diagramme des transformations thermiques de ces différents oxy-hydroxydes d'aluminium (**Figure 3-6**). On observe ainsi que la phase la plus stable à haute température pour l'ensemble de ces composés est le corindon. On note également la présence de phases intermédiaires (appelées '**alumine de transition**') qui apparaissent entre 100 et 1300°C au cours de la transformation de AlOOH ou Al(OH)₃ sous forme corindon.

Parmi ces composés, l'**alumine gamma** (γ -Al₂O₃) se forme entre 450 et 750°C lors de la déshydratation de la boehmite (ou pseudo-boehmite). Toutes les alumines de transition sont synthétiques alors que les hydroxydes peuvent être synthétiques ou naturels.

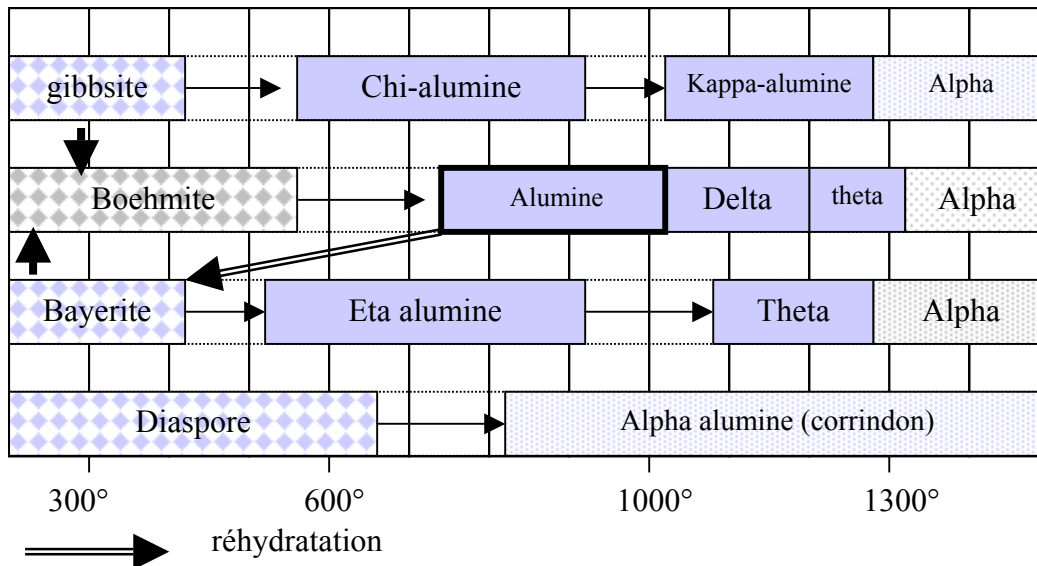


Figure 3-6 : Diagramme indiquant les régions en température où apparaissent les alumines de transition (cadre grisé) lors de la transformation des hydroxydes d'aluminium (en damier) en alumine alpha (en pointillé). Les flèches doubles indiquent des transformations possibles lors de réhydratation. (d'après Wefers and Misra, 1987)

De nombreuses études ont traité également les transformations subies par les différents types d'alumine de transition ou le corindon lors de leur **réhydratation**. La bayerite semble être l'un des hydroxydes les plus répandus en tant que produits de réhydratation.

Desset (2002) montre par exemple par infra rouge l'apparition de bayerite et/ou gibbsite, norstrandite au niveau de l' α -alumine laissée en solution à température ambiante pendant plusieurs semaines. Ahari (2002) ou Ma and Brown (1999) remarquent également la formation de bayerite au niveau d'alumines hydratables dès 24h en solution à 25-55°C. Jaworska-Galas et al. (1993) détectent quant à eux de la pseudoboehmite, de la boehmite et de la bayerite alors que Hampson (1996) attribue les nouveaux pics, qui apparaissent au niveau des spectres obtenus en spectroscopie **infra-rouge** au cours de l'hydratation d'alumines hydratables (ou activées), à de la bayerite ou de la gibbsite.

La stabilité de l'alumine- γ en solution à température ambiante sera discutée au **Chapitre 7** dans la partie 'Résultats des titrages potentiométriques'.

3.2.2 Structure cristallographique, morphologie et sites de surface

3.2.2.1 Goethite et hématite

❖ Structure

L'hématite de formule Fe_2O_3 cristallise dans le système trigonal (groupe d'espace $R\bar{3}(-)c$ de type corindon) alors que la goethite $FeOOH$ cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$). Des renseignements précis concernant leur structure cristallographique respective ainsi que leurs spectres de diffraction sont accessibles par exemple à partir du site <http://database.iem.ac.ru/mincryst> (noté en référence mincryst)

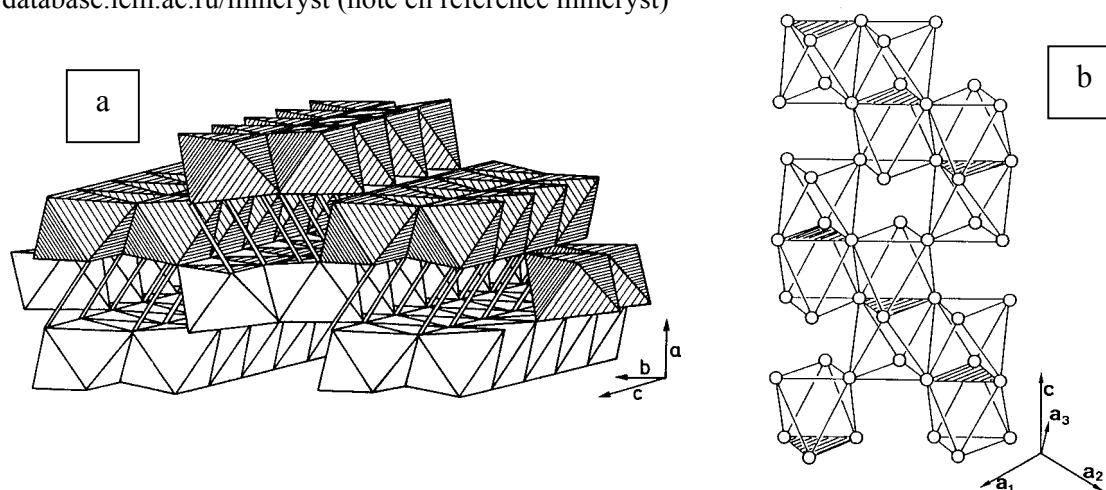


Figure 3-7 : Vue en 3D de la structure cristallographique idéalisée de la goethite (a) et de l'hématite (b) – les lignes doubles représentent les liaisons hydrogène (d'après Schwertmann 1991).

La goethite est composée de double bandes d'octaèdres $FeO_3(OH)_3$ qui sont reliés entre eux par deux de leurs arêtes. Ces doubles bandes sont reliées entre elles par le sommet des octaèdres de manière à laisser des tunnels de 2×1 octaèdres où s'établissent des liaisons hydrogène (**Figure 3-7a**). Les paramètres du réseau sont $a = 0,9956$ nm, $b = 0,3021$ nm, $c = 0,4608$ nm avec $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$ d'après mincryst.

L'hématite se compose de couches d'octaèdres FeO_6 reliés entre eux par une face ou une arête et

empilés suivant l'axe c. Deux octaèdres sur trois possèdent en leurs centres un atome de fer. D'autre part, une légère distorsion de ces octaèdres (causant un 'petit' déplacement des atomes de fer) ainsi que l'absence de liaison hydrogène confèrent à l'hématite une structure très dense (**Figure 3-7b**). Les paramètres du réseau sont $a = b = 0,5039 \text{ nm}$, $c = 1,3772 \text{ nm}$ avec $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.

❖ Morphologies

La goethite rencontrée dans des sols apparaît sous la forme de particules aciculaires ou fibreuses alors que l'hématite apparaît sous forme de plaquettes hexagonales. La morphologie de la goethite et surtout de l'hématite est fortement influencée par leur méthode de synthèse (voir paragraphe précédent 'méthode de synthèse'). Pour une forme de particule donnée, chaque poudre sera en fait unique si on tient compte de sa surface spécifique et de la proportion des différents sites.

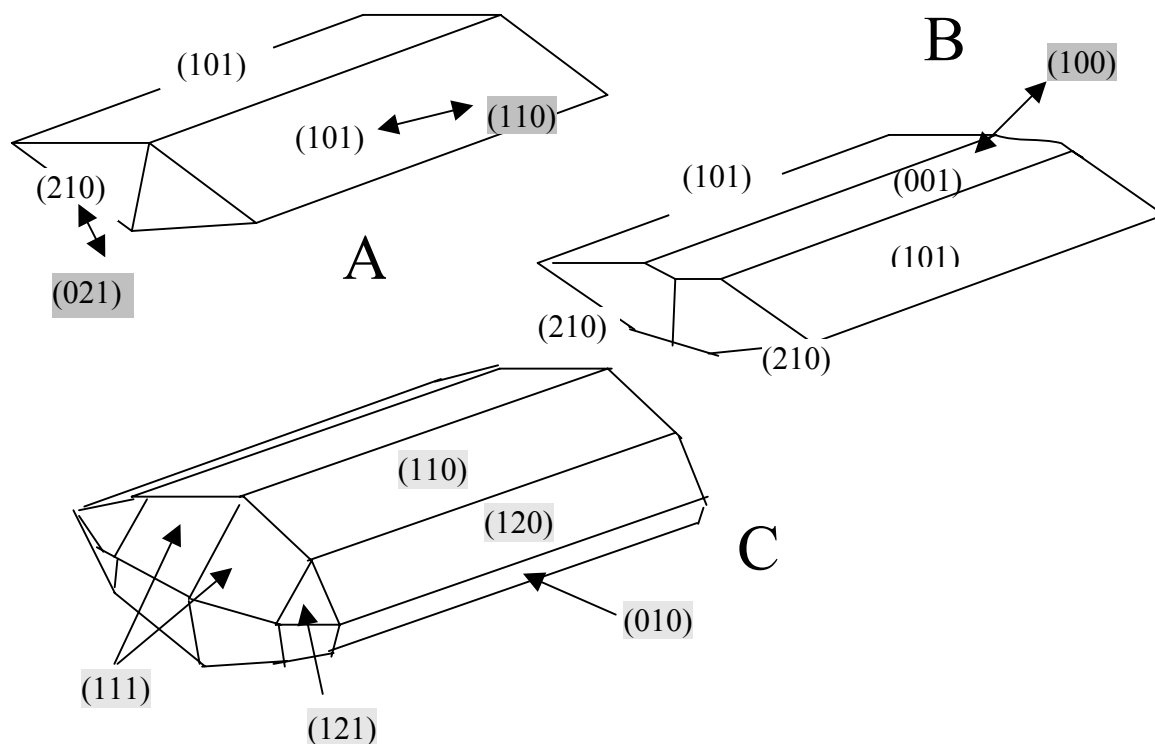


Figure 3-8: Représentation des différentes morphologies rencontrées pour les particules de goethite et répartition des faces cristallographiques qui composent les cristallites. Description des faces dans le système Pbnm (cab), les valeurs grisées correspondent au système (abc). A - d'après Venema, (1996) B - d'après Weidler, (1996,1998) C - d'après Manceau (1995, 2000)

Des études en microscopie à transmission haute résolution, en XRD et AFM ont montré que la goethite était composée de plusieurs faces cristallographiques dont les plus importantes en proportion sont les faces latérales $\{110\}$ et sommitales $\{021\}$. D'autres faces peuvent apparaître également souvent en plus faible proportion : les faces latérales $\{100\}$ ou bien $\{010\}$ et $\{001\}$ (Schwertmann et Cornell, 1991; Schwertmann et al., 1985 ; Smith et al., 1987 ; Torrent et al., 1990). On trouve généralement dans la littérature la goethite représentée suivant les Figures A et B. Boily (2001), par contre, estime que les faces sommitales visibles par TEM sont perpendiculaires à c et seraient a priori des plans $\{001\}$ alors qu'au cours de cette étude (Prélot, 2002), les goethites que nous avons étudiées présenteraient comme faces sommitales les plans $\{121\}$ (**Figure 3-8**).

Les faces cristallographiques prépondérantes sur les particules d'hématite sont en général moins connues (Barron, 1996). Elles dépendent fortement du mode de synthèse de la poudre qui permet d'obtenir des formes très variées de particules. Venema (1998) considère comme faces prépondérantes pour des particules de poudre en forme de plaquettes, les faces $\{001\}$ (faces basales) mais également les faces $\{110\}$ et $\{120\}$ (faces latérales).

❖ Sites de surface

Si on connaît assez bien la structure cristallographique en masse des oxyhydroxydes de fer tels que la goéthite ou l'hématite, leur structure de surface fait encore l'objet de nombreuses recherches.

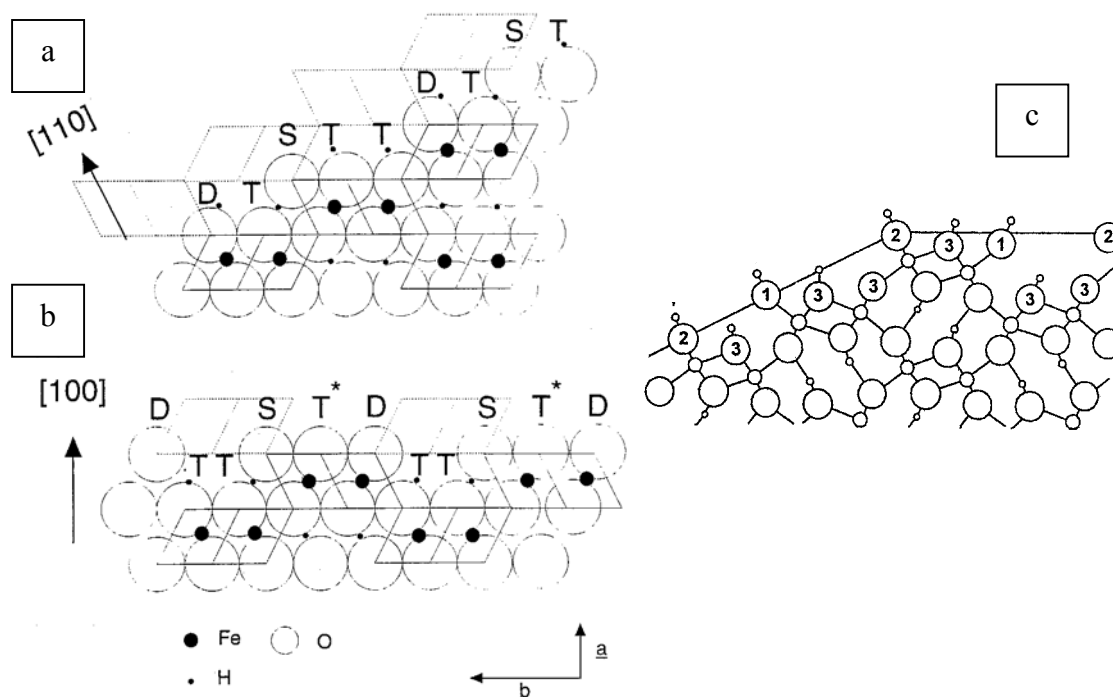


Figure 3-9: Vue en coupe de la structure cristallographique de la goéthite : représentation des différents oxygènes (avec leur coordinence) qui affleurent en surface des faces cristallographiques prépondérantes sur les particules de goéthite c'est-à-dire les faces latérales parallèles à l'axe c $\{110\}$ et $\{100\}$. (a) et (b) d'après Weidler, 1998 – Les octaèdres tracés en pointillés sont situés en surface et ceux tracés en traits pleins dans la matrice. Les lettres S, D et T font référence à des groupements mono, di et tri coordonnés. (c) autre représentation d'après Hiemstra, 2000 – La face $\{110\}$ est représentée selon la diagonale et la face $\{100\}$ sur la ligne horizontale (1, 2, 3 fait référence à des groupements mono, di et tri coordonnés)

Si on considère la surface de la goéthite comme un plan de coupe du cristal massif, des oxygènes mono, di ou tri coordonnés (**Figures 3-9 et 3-10**) vont apparaître en surface et pourront être quantifiés à partir des données cristallographiques du matériau (**Tableau 3-3**).

L'hydratation de ces oxygènes par adsorption d'eau (voir le **Chapitre 2**) va faire apparaître des hydroxyles mono- di- et tri-coordinés en surface.

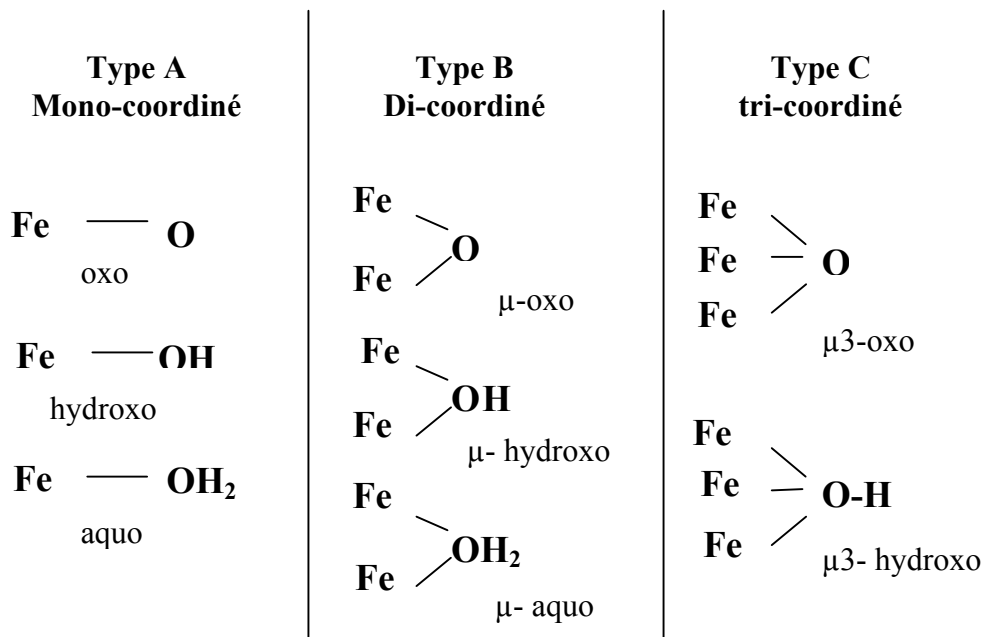


Figure 3-10: Nomenclature IUPAC pour décrire les différents groupements présents en surface des oxy-hydroxydes de fer. Ces groupements sont mono- ($\equiv\text{Fe(I)OH}$), di- ($\equiv\text{Fe(II)OH}$) ou tri- ($\equiv\text{Fe(III)OH}$) coordinés. On trouve également dans la littérature des groupements hydroxyle de type noté A, B ou C qui correspondent respectivement aux groupements hydroxo, μ et μ_3 hydroxo.

La réactivité de ces groupements de surface va dépendre de leur coordinence. Il est donc primordial de déterminer, de manière précise, le nombre de sites appartenant à chacune de ces catégories et ce, pour chacune des faces qui composent les cristallines. D'après la bibliographie, on s'aperçoit rapidement qu'il existe plusieurs manières de réaliser ce dénombrement.

Par exemple, Koretski (1998) expose plusieurs méthodes de calcul.

La surface est assimilée à un plan de coupe du cristal. Ce plan, choisi de manière à ce que la surface soit globalement neutre, correspond en principe à un plan où les forces de liaison sont les plus faibles. La première méthode (**méthode 1**) associe chaque liaison coupée par le plan de surface à un site, la seconde (**méthode 2**) considère comme site chaque atome de surface dont la coordinence n'est pas satisfaite, la troisième (**méthode 3**) considère comme site un atome situé dans la zone superficielle c'est-à-dire situé au plus à 1,4 Å du plan d'atomes le plus externe. Enfin, la quatrième méthode (**méthode 4**) considère exclusivement les atomes d'oxygène contenus entre 0 et 1,4 Å comme site de surface et la cinquième (**méthode 5**) se base sur des calculs de 'Brown bond Strength' des liaisons coupées. Suivant cette valeur calculée, les anions et cations sont considérés comme mono ou di coordinés et ils comptent alors respectivement pour 1 ou 2 sites. Les résultats obtenus par ces calculs sont donnés dans le **Tableau 3-3**.

Matériau	Face	Méthode 1	Méthode 2	Méthode 3	Méthode 4	Méthode 5
goethite	(100)	14,4	14,4	21,6	7,2	0
	(010)	17,4	13,1	17,4	8,7	8,7
	(001)	20	10	20	13,4	10
hématite	(100)	23,1	14,4	14,4	8,6	14,4
	(001)	27,3	18,2	18,2	13,6	4,4
	(1-12)	14,5	14,5	21,7	14,5	14,5

Tableau 3-3 : Calculs par plusieurs méthodes de la densité de sites (en at/nm²) présents sur différentes faces cristallographiques de la goethite et de l'hématite (se référer au texte ci-dessus pour la description des méthodes) (d'après Koretski, 1998).

- **Quantification et réactivité des sites de surface**

La difficulté réside dans la mise en évidence des groupements hydroxyle puis dans le calcul de la densité de sites réactifs ou non (Tamura, 1999).

De nombreux travaux ont permis de **mettre en évidence la présence des groupements OH en surface** des oxydes métalliques ou des hydroxydes, de minéraux argileux ou silicatés (Gallei, 1972 ; Koretski, 1997). L'une des techniques les plus employées afin d'identifier ces groupements reste la **spectroscopie infra-rouge (IR)**. Un nombre considérable de données dans ce domaine ont été rassemblées par Little (1966) et par Hair (1967) cités par James et Parks (1982).

La bande d'adsorption des **molécules d'eau** et des **OH de structure** se situe aux alentours de 3400 cm⁻¹. Cette bande est souvent très intense et elle masque les bandes correspondant aux vibrations des **OH de surface** d'où la nécessité de travailler avec des composés de très grande surface spécifique afin d'exalter le signal provenant des groupements superficiels ou de pouvoir identifier les pics qui les caractérisent (modification des pics en fonction de la surface spécifique (Phambu, 1996 p85-87). Un moyen pour distinguer les hydroxyles de surface de ceux constitutifs du réseau consiste à deutérer ou tritier les hydroxyles de surface et à observer ensuite les changements au niveau des fréquences des bandes d'adsorption (Rochester, 1979).

Les essais pour estimer l'**acido basicité des -OH** à partir des spectres IR (déplacement de la bande d'adsorption causé par une liaison hydrogène) ne se sont pas avérés toujours très concluants. Par contre la **quantification des groupements -OH** de surface est possible par intégration de l'aire des pics qui apparaissent dans les bandes d'adsorption. Pour cela, on doit estimer dans un premier temps l'adsorption ou la désorption d'eau au niveau du solide (calibration par volumétrie ou par gravimétrie) pour ensuite corriger les spectres et n'obtenir que la contribution des OH de surface. Anderson (1968) trouve de cette manière **4,4 OH par nm² pour un gel** de silice par exemple.

La présence de groupements -OH issus de la dissociation des molécules d'eau peut être mise en évidence également par **HREELS** (spectroscopie de perte d'énergie des électrons de haute résolution). Quant aux analyses SSIMS (spectroscopie statique de masse d'ions secondaires), elles permettent de

déterminer l'état de l'eau adsorbée. Ces techniques ont été appliquées dans le cas de l'hématite et ont permis d'observer une dissociation préférentielle de l'eau sur la face (012) par rapport à la face (001) la plus étudiée (Henderson, 1998).

Plus récemment, grâce à des **mesures XPS**, Duval et al. (2002) ont réussi non seulement à détecter la présence de groupements OH à la surface de quartz polycristallin mais également à différencier les formes SiOH_2^+ , SiOH et SiO^- qui apparaissent après contact du cristal avec une solution dont le pH est variable. Les courbes de saturation en milieu acide ou basique, obtenues par **titrages potentiométriques**, donnent en moyenne des densités de sites de 1 à 5 groupes OH par nm^2 . Le calcul de la **densité de sites** à partir des **données cristallographiques** donne, par contre, toujours des valeurs plus importantes que celles observées par titrages, de même que la méthode de **dosage des OH par échange des atomes d'hydrogène de surface avec du tritium** ou du deutérium (dosage de 'tous' les OH).

Dans le cas de la goéthite ou de l'hématite, on estime que le nombre total de sites de surface oscille entre 1 et 30 sites / nm^2 suivant le type de face et la méthode de calcul ou de mesure utilisée. (Les résultats sont détaillés dans le **Tableau 3-4**).

Tableau 3-4: Quantification des sites hydroxyle en surface de la goéthite et de l'hématite. On remarque la dispersion des résultats suivant la méthode expérimentale ou le calcul employé.

Méthodes	Densité de sites de surface en sites / nm^2	
	GOETHITE	HEMATITE
Calculs cristallographiques	Hiemstra, (1989)- MUSIC* (100) = 9,9 – 6,6 (010) ou (001) = 15,7 – 15,7 Venema (1998)- CD MUSIC* (110) = 16,5- 13,2 (80-95%) (021) = 15- 15 (5-20%) Barron et Torrent (1996) : (100) = 13,3 ; (010) = 14,4 (110) = 15,1 ; (021) = 16 Yates (1975) : (100) = 13,4 (60%), (010) = 21,8 (35%), (001) = 22 (5%), soit en moyenne 16,8 sites / nm^2	Yates (1975) : 5,2 à 9 sites / nm^2 Venema (1998) - MUSIC* Barron et Torrent (1996) : (001) = 13,7 – 13,7 (110) = 15 – 15
	Koretsky et Sverjensky (1998, 2000) : détail des calculs et résultats Tableau 3-3 7 à 20 sites / nm^2 pour la goéthite et de 8 à 27 sites / nm^2 pour l'hématite	
Calculs moléculaires statiques	Rustad et al. (1996b) Faces (110) - (021) : 15-16 sites par nm^2	Rustad et al. (1999) (0121) = 16 sites par nm^2

*calcul cristallographique utilisé dans le modèle de complexation de surface MUSIC / CD-MUSIC: le premier nombre x représente le **nombre de sites présents en surface** quelle que soit sa coordinence et le second en gras représente le **nombre de site parmi les x qui réagissent** compte tenu de leurs constantes de réaction acide-base calculées par MUSIC (le cas échéant entre parenthèse la **proportion des faces**)

Méthodes	Densité de sites de surface en sites /nm ² (suite)	
	GOETHITE	HEMATITE
Echange isotopique des hydrogènes par du tritium ou du deutérium	Sigg (1979) : 16,97 sites / nm ² James and Parks (1982) Autour de 17 sites / nm ²	Yates (1977), Hsi (1985) James and Parks (1982) Entre 15 et 22 sites / nm ²
Mesures XPS	Simmons et Béard (1987) : Plaque de fer oxydée et hydratée : 2,6 sites / nm ²	
Adsorption / désorption d'eau		Yates (thèse 1975) : 5,5 à 10 sites / nm ² (mesure par IR) Morimoto (1969)** : 6,7 –7,9 sites/ nm ² McCafferty (1971)** : 5,6 sites/nm ²
Réactions chimiques		Réaction avec NaOH ^{*3} ou bien la méthode de Grignard (Tamura, 1999) : 14,30 sites /nm ² CH ₃ OH (gaz), CH ₂ N ₂ , ou NO ₂ (Boehm, 1971) Autour de 4 sites / nm ²
Titration acide-base	Côté acide / basique* ⁴ : 7,2 / 5,4 OH/ nm ² (Huang, 1971 citée par James, 1982)	Côté acide/ basique* ⁴ : 10,8 / 13,5 OH / nm ² (Huang, 1971 citée par James, 1982)
	Dans ce travail* ⁴ : 1,7 - 2 sites / nm ² poudre non lavée	Dans ce travail* ⁴ : 1,2 - 3 sites / nm ² poudre non lavée
	Le seuil de saturation des sites (branche acide ou basique) se situe en général entre 1 et 3 sites / nm² . Quant aux densités de sites de surface déterminées par modélisation des courbes de titrages acide-base, elles se situent en moyenne entre 1 et 20 sites / nm² . (Notons que les courbes de titrages potentiométriques, en général, peuvent être parfaitement ajustées avec n'importe quelle densité de sites, comprise entre 1 et 100 sites par nm² !)	

** Les résultats ont été obtenus en mesurant le volume BET d'une monocouche d'eau adsorbée après un dégazage à 475°C pour McCafferty (1971) et à 800°C pour Morimoto (1969)

^{*3} La saturation des sites avec NaOH 5M est atteint pour 7,16 sites / nm². Or suivant Boehm (1971) le nombre total de OH = OH_{acide} + OH_{basique} = 2*OH_{basique} (les sites ne sont pas amphotères) et par conséquent OH_{tot} = 14,3 / nm²

^{*4} Nombre de sites déterminé à partir de la branche acide ou basique de la courbe de titrage potentiométrique

Face à la diversité des résultats, certains auteurs comme Hayes (1991) proposent une **densité moyenne** de sites de surface unique pour tous les minéraux soit 10 sites/nm² alors que Davis et Kent (1990) ou Dzomback et Morel (1990) recommandent la valeur de 2,31. Cependant, ce type d'approche est trop simpliste et ne reflète pas la **complexité ou les hétérogénéités** de certaines poudres, hétérogénéités qui peuvent influencer fortement les phénomènes d'adsorption (Barrow, 1993) ou de dissolution (Blesa et al., 1994).

Par ailleurs, il reste encore à répondre à certaines questions entre autre :

- Quelles sont les densités de site qui reflètent le mieux la réalité ?

- Tous les sites OH dénombrés sont-ils des groupements ionisables ?
- Certains de ces sites ne seraient-ils pas, par exemple, des sites réactifs mis en jeu dans des réactions de sorption autres que les réactions acide-base ou bien lorsque la concentration en éléments à sorber devient élevée ?

Dans le cas de la goethite, selon Sposito (1984), seuls les groupements de type A sont susceptibles d'être protonés / déprotonés ou de participer à des réactions de complexation. D'autres auteurs tels que Hiemstra (1989,1991) ont mis en évidence que non seulement les sites monocoordinés réagissaient mais également les sites tricoordinés alors que les sites dicoordinés restaient sous forme Fe_2OH (selon les calculs par le modèle MUSIC).

De manière plus générale, **comment définir un site réactif ?**

La notion de 'site de sorption' devrait faire intervenir non seulement un **point d'encrage** mais également **l'environnement de ce site** comme on le suggère dans les modèles moléculaires (un même type de site doit réagir de manière différente suivant la face à laquelle il appartient). C'est ce qui peut expliquer également en partie les difficultés rencontrées pour définir les propriétés de surface d'oxydes **mixtes ou de composés**. Certains auteurs comme Guy (1989) ou Shen (1999) supposent que la réactivité globale d'un matériau complexe peut être assimilée à la somme des réactivités des différents oxydes qui le compose, somme pondérée par le nombre de sites de chaque phase en présence. Or, cette approche simpliste n'est pas valable la plupart du temps.

3.2.2.2 Alumine- γ

L'alumine- γ cristallise dans le système cubique (groupe $Fd3m$ $a = 0,791$ nm). Ce minéral peut être considéré comme un oxyde d'aluminium stoechiométrique présentant un défaut de structure de type spinelle. Les poudres étudiées, souvent d'origine commerciale, présentent une pureté et des degrés de cristallinité qui varient beaucoup suivant leur mode de synthèse.

Par ailleurs, le nombre de sites de surface mis en évidence par titrage potentiométrique est de l'ordre de 1,3 sites / nm^2 selon Kummert and Stumm (1980). Ces auteurs donnent également pour le même matériau une valeur de 8,5 sites / nm^2 , valeur trouvée par échange isotopique (méthode de Yates et al., 1977). Hohl et Stumm (1976), Westall et Hohl (1980), Marmier (1994) déterminent également une densité de sites par nm^2 entre 1 et 1,7 alors que Nagashima et al. (1999) estiment à 2,4 le nombre de sites réactifs à introduire dans le modèle MUSIC.

3.2.3 Dissolution et spéciation en solution des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium

Les mécanismes et la cinétique de dissolution des oxydes ont été largement étudiés notamment par Stumm and al (1991), Weiland (1988), Furrer and Stumm (1986), Casey (1995). Selon Stumm, le

facteur qui détermine la cinétique de la dissolution pour la plupart des oxydes reste **les processus mettant en jeu les espèces de surface** (interactions avec les H^+ les OH^- ainsi que les anions ou cations présents en solution) et non la **diffusion ou les phénomènes de transport des espèces** réactives ou produits de dissolution à travers la couche superficielle du solide (on peut l'admettre en milieu naturel compte tenu de la lenteur des cinétiques de dissolution généralement rencontrées). En effet au cours d'une réaction de dissolution plusieurs étapes successives s'enchaînent : le transport des réactifs dissous vers la surface du solide, leur adsorption, le transfert des espèces réactives du réseau vers la surface, les réactions chimiques entre espèces réactives du solide et présentes initialement en solution, le détachement des espèces qui ont réagi, et leur transport vers la solution.

D'après la littérature, la solubilité de nombreux oxy-hydroxydes suit une **loi linéaire ou bien parabolique** en fonction du temps. On remarque également qu'en général, les concentrations en produits dissous atteignent une valeur de saturation lorsque la dissolution s'accompagne d'une **précipitation** de phases secondaires. Ce phénomène peut être à l'origine des observations de **non congruence** de la solubilité. Enfin, de nombreux auteurs mentionnent la présence et le rôle d'une couche d'altération ('leaching layer') à la surface du minéral au cours de sa dissolution ainsi que le rôle de retardateur ou d'activateur dans la dissolution de certaines espèces qui vont se complexer en surface, bloquant ainsi les sites d'attaque du solide.

3.2.4 Acido-basicité de surface des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium

La caractérisation acido-basique des oxy-hydroxydes de fer par titrage potentiométrique a fait l'objet de nombreux articles. D'après les résultats rassemblés dans le **Tableau 3-5**, on observe une grande diversité des valeurs. Pour la goethite, les valeurs de PZC vont de 6,7 à 9,3 et pour l'hématite de 5,4 à 9,5.

Tableau 3-5 : Caractérisation acido-basique de la goethite et de l'hématite. Les PZC sont classés par valeurs décroissantes.

Auteurs	Méthode de synthèse, traitement préliminaire méthode de titrage de la goethite	PZC (pK ⁻ - pK ⁺)
Villalobos (2000)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1)*, 70 m ² /g, ss CO ₂	9,2 (3) NaCl
	Méthode titrage identique à celle que nous avons employée (titrage aller retour après 18h à pH 4,5)	9,0 (3) NaNO ₃
Lumsdon et Evans (1994)	<u>Goethite</u> : sans CO ₂	9,1 (3) NaCl
Van Geen et al. (1994)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1), dialyse, 45 m ² /g, titrage sans CO ₂ DLM Ns = 2,3 sites /nm ²	8,9 (1) NaClO ₄ (7,9 - 10)
Zeltner et Anderson (1988)	Goethite meth. (1), 80 m ² /g non décarbonatée	8,1± 0,1 NaClO ₄
	<u>Goethite</u> : sans carbonate (purge sur azote de 9 semaines)	9 ± 0,3 NaClO ₄
Filius et al. (1997)	<u>Goethite</u> :	9,2 - 9,3 NaNO ₃
Boily (2001)	<u>Goethite</u> : sans CO ₂ (purge sous azote) pendant 2 mois	9,3 (3) - 9,7 (2)
	<u>Goethite</u> : meth (1)*, 23-37 m ² /g, lavage modèle MUSIC	9,4 (2) NaNO ₃
Weerasooriya (2000)	<u>Goethite</u> : meth (3)*, 85 m ² /g, lavage modèle MUSIC	9,4 (2) NaNO ₃
d'après Hiemstra (1996)	<u>Goethite</u> : méth. (4), 95 m ² /g, modèle TLM C1 = 1,02 F / m ² C2 = 5 F / m ² Ns = 6,14 sites / nm ²	9,5 (1)
Evans (1979)	<u>Goethite</u> non décarbonatée	8,6 (3)
Lovgren (1990)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1), 40 m ² /g	8,49 (1) (7,47-9,51)
Palmqvist (1999)	modèle CCM C= 1,28 F / m ² Ns = 1,7 sites / nm ²	
Hsi et al. (1985)	<u>Goethite</u> : méth. de synth. (1), 45 m ² /g NaNO ₃ , modèle 18 sites / nm ² C1= 1,4 F / m ² C2= 0,2 F / m ²	8,9 (2) - 8,5 ± 0,5 (3) (4,5-12)
Hayes (1991)	<u>Goethite</u>	8,6
Davis and Leckie (1978)	<u>Goethite</u> : 182 m ² /g, utilisation d'électrodes séparées	8 (3) NaNO ₃
Atkinson (1969)	<u>Goethite</u> : 14-77 m ² /g différentes méthode de synthèse	7,8 - 8,9
Bonissel-Gissing (1999) et Muller et Sigg (1991)	<u>Goethite</u> : Bayferrox (910) de chez Bayer (15 m ² /g), carbonate avant lavage : 1% (XPS), lavage eau UHQ + dessicateur, modèle CCM: C = 2,9± 0,1 F / m ²	7,85 KNO ₃ (6,7/ 9)
Atkinson et al. (1967)	<u>Goethite</u> : 70m ² /g, synthèse par précipitation (contamination par Si ?) puis dialyse	7,55 (1)
Yates (1975)	<u>Goethite</u> : 48 m ² /g - modélisation Ns = 18,8 sites/nm ² C1 = 1F/ m ² C2 = 0,2F/ m ²	7,5 (1) KNO ₃ (4,2-10,8)
Balistreri (1981)	<u>Goethite</u> : méth. (1)*, 52m ² /g, modèle Ns = 2,5 sites / nm ² (titrée à pH 11 dans NaCl 1M) C1= 1,4 F / m ²	7,5 (3) (5,57 / 9,52) NaCl et KCl I = 0,1M
Davis and Kent (1990)	<u>Goethite</u>	7,3
Masset (2000)	Goethite BASF : 25 m ² /g modèle DLM	7,2 (7,1 / 8)

Ce travail	Goethite BASF 20 m ² /g titrage par de la base après 18 h à pH 4,5 avant et après un lavage (basique puis acide), NaNO ₃ , I = 0,1M , modèle CCM Ns = 1,8-2,2 at/nm ² C = 1,5 /2,3 F/ m ²	Av. lav. 7,18 (6,36 / 7,99) ap. lav. 7,91 (6,96 / 8,85)
Marmier (1994)	Goethite synthétique	6,9
Parks (1965)	Goethite synthétique	5,9/ 6,7

Auteurs	Méthode de synthèse, traitement préliminaire méthode de titrage de l'hématite	PZC (pK-/pK+)
Christl (1999)	<u>Hématite</u> : particules de diamètre 120 nm, 28,5 m ² /g, sans impureté - protocole strict, sans CO ₂ , la force ionique est maintenue constante	9,5 (3) NaNO ₃
Parks et De Bruyn (1962)	<u>Hématite</u> : synthèse par hydrolyse de Fe(NO ₃) ₃ à 100°C	8,5 (3) KNO ₃
Atkinson et al. (1967)	<u>Hématite</u> : 44 m ² /g, synthèse par précipitation de Fe (NO ₃) ₃ + KOH, variation des paramètres de synthèse	8,6-9,3
Davis and Kent (1990)	<u>Hématite</u> synthétique	8,5
Parks (1965)	<u>Hématite</u> synthétique	8 - 9,1
Gunnarsson (2000)	<u>Hématite</u> synthétisée par la méth, (2), 6,36 m ² /g	8,5 (3) - 8,3 (2)
Dans ce travail	<u>Hématite</u> commerciale de chez Alpha : titrage par ajout de base après 18 h à pH 4,5, lavage basique puis acide NaNO₃ I = 0,1M modèle CCM Ns =1,1-1,6 at/nm ² C = 1,5 /1 F/ m ²	Av. lav. 7,30 (6,80 / 7,80) ap. lav. 8,73 (7,32 / 10,13)
Hsi et al. (1985)	<u>Hématite</u> naturelle : 1,8 m ² /g NaNO ₃ <u>Hématite</u> synthétique méth. (2) , 3,1 m ² /g NaNO ₃	7,8± 0,5(3) - 7(2) 7,5± 0,5 (3) -7,2 (2)
Kawasyova (1998)	<u>Hématite</u> synthétisée, 6 m ² /g, haute pureté, plusieurs lavages, modèle: CCM C = 2,5 F/ m ² Ns = 2,85 sites/nm ²	7,3 NaCl 0,1M (7,1 /7,8)
Watanabe and Seto (1990)	<u>Hématite</u>	6,7
Zalac (1992)	<u>Hématite</u> commerciale Alpha (titrage en masse)	5,95
Parks (1965)	<u>Hématite</u> naturelle	5,4 - 7
Ahmed (1969)	<u>Hématite</u> (méthode utilisant la dérive du potentiel)	5,4 +/-0,1 KNO ₃

*Meth. (1) méthode de Atkinson et al. (1967), Meth. (2) méthode de Matijevic et al. (1978), Meth.(3) qui consiste à ajouter en mélangeant un total de 2,4 L de KOH (2,5 M) à 10 L de Fe (NO₃)₃. 9H₂O (2,5 M) à une vitesse de 10 mL / min à température ambiante. Evolution ensuite du précipité pendant 100 h à 60°C, Méth. (4) méthode proposée par Hiemstra (1989)

** les valeurs de PZC trouvées par modélisation sont suivies de (1), les valeurs de PZC (PIE) trouvées par des mesures électrocinétiques sont suivies de (2), et les valeurs de PZC (= PZSE) obtenues à partir de la lecture graphique de l'intersection des courbes de charge pour différentes forces ioniques sont suivies de (3). Les valeurs (pK⁺ - pK⁻) correspondent aux valeurs de pK obtenues par modélisation.

D'après le tableau précédent, on observe de fortes variations du PZC et des pK. Ces différences peuvent être attribuées :

- à la **méthode de titrage** et notamment au type d'électrolyte utilisé.

Le solide peut avoir une affinité plus ou moins grande pour certains ions de l'électrolyte qu'on considère pourtant comme indifférents (en général, la variation du PZC n'est que de quelques dixièmes d'unité de pH).

- aux **caractéristiques de la poudre** :

surface spécifique, nature et répartition des faces cristallographiques sur les cristallites.

- à la **pureté du matériau** :

Influence de la méthode de synthèse mais également de la méthode de lavage des poudres. La présence de silicium (silice dissoute) peut abaisser le PZC par exemple (cité par Hiemstra, 1989). Selon Marmier, cité par Perrone (2000), la dialyse des suspensions de goethite, à la fin de leur synthèse en milieu basique, permettrait d'éliminer le surplus d'ions OH^- pouvant se trouver à la surface du solide. L'élimination incomplète des ions OH^- suffirait alors à expliquer les valeurs de PZC élevées obtenues par certains auteurs

- à la **présence ou non de carbonates**.

De nombreux auteurs (Zeltner et al., 1988; Lovgren, 1990 ; Van Geen, 1994) pensent, contrairement à Marmier, que la valeur intrinsèque du PZC de la goethite est autour de 9-9,5 (valeurs prévues par les calculs prédictifs ou le modèle MUSIC - voir le **Tableau 3-6**).

De telles valeurs sont obtenues lorsqu'on se prémunit de toute contamination par les carbonates lors de la synthèse ou du titrage de la poudre. Or, l'adsorption de carbonates ou de toute espèce anionique devrait théoriquement augmenter la valeur de PZC (Stumm, 1991 - p55) car, en s'adsorbant, elles écrantent la charge positive des sites de surfaces ce qui favorise la protonation des sites voisins. L'annulation de la charge de surface nécessite par conséquent l'ajout d'une plus grande quantité d'ions OH^- d'où un déplacement du point de charge nulle vers des pH plus élevés (exemple de l'adsorption des ions fluor sur la goethite, Sigg et Stumm, 1981).

Afin d'expliquer un tel comportement des carbonates, Zeltner et al. se réfèrent aux travaux de Russel et al. (1975), qui ont étudié par spectroscopie **infra-rouge**, l'adsorption de molécules de CO_2 sur des films minces de goethite. Ces auteurs suggèrent que les molécules de CO_2 qui s'adsorbent au niveau des ions oxygène situés dans des 'sillons' qui existent du point de vue cristallographique entre les groupements hydroxyle de type A et C sur les faces {100} vont entraîner une redistribution des charges, aboutissant à l'apparition d'un complexe carbonaté chargé négativement dans le sillon et des sites OH environnants plus acides. Cette adsorption s'accompagnerait de liaisons hydrogène entre le complexe carbonate et les sites OH de type A voisins, les rendant ainsi non réactifs, ce qui contribuerait également à abaisser le PZC (ainsi que le nombre de sites déterminé à partir de la branche basique des titrages). Dans la partie acide, on peut 'supposer' par contre que les carbonates se

sont désorbés et ont quitté la solution sous forme de CO₂. L'hématite, quant à elle, ne possède pas de 'sillons' où les molécules de CO₂ pourraient se sorber. La désorption des carbonates éventuellement présents à sa surface au cours de lavages acides s'en trouve facilitée par rapport à la goethite. Zelter suppose également que pour l'hématite l'augmentation du PZC après un lavage serait plutôt due au départ d'impuretés, autres que les carbonates.

Enfin, compte tenu que les sillons ne sont présents que sur les faces du type {100} de la goethite, des poudres de différentes surfaces spécifiques devraient avoir des PZC variables en fonction du rapport R = face latérale / face sommitale. Zeltner montre qu'une telle relation existe pour un ensemble d'échantillons précis): si la surface spécifique Sp augmente alors le PZC augmente également.

Tableau 3-6 : Valeurs de PZC de la goethite et de l'hématite prévues par des calculs théoriques.

Auteurs	Méthode des calculs prédictifs des pK et du PZC	PZC (pK-/pK+)
Yoon et al. (1979)	Goethite calcul prédictif Hématite calcul prédictif	9,48 9,45
Rustad et al. (1999) Rustad (1998)	Hématite : modèle de Stern, Ns = 1-6 sites / nm ² , C = 0,25 F/m ² Goethite : {110} 90%, {021} 10%, modèle de Stern (Calcul moléculaire : simulation de la courbe de charge)	8,8-9 8,5- 9,5
Hiemstra (1989)	Calcul selon le modèle MUSIC Proportion des faces sur la goethite : {100} 50 m ² /g, {010} 45 m ² /g, {001} 5 m ² /g modèle de Stern C = 1,54 F / m ² Hématite non réactive	Faces {100} seule : 7,5 Totalité de la poudre:10,2 /
Sverjensky (1994)	Goethite calcul semi-prédictif Hématite calcul semi-prédictif	9,4 8,5
Sverjensky et al. (1996)	Goethite calcul semi-prédictif Hématite calcul semi-prédictif Modèle CCM, I = 0,1 M, Ns = 10 sites / nm ² , C = 1 F / m ² (comparaison avec les modèles DLM et TLM)	8,8 (7,5-10,2) 8,3 (6,8-9,8)

Acido basicité de surface des oxy-hydroxydes d'aluminium

Dans le cas des oxy-hydroxydes d'aluminium, nous nous limiterons à la description des propriétés acido-basiques de surface de l'alumine-γ, utilisée dans notre étude pour étalonner la méthode des titrages potentiométriques. Or, de nombreux problèmes sont apparus au cours des expériences réalisées sur ce matériau qui, finalement, présente un comportement plus complexe encore que les oxy-hydroxydes de fer.

Une revue assez complète des caractéristiques acido-basiques des oxy-hydroxydes d'aluminium est donnée par Kosmulski (2001), Pechenyuk (1999), Anderson (1981) ou bien dans 'The environmental chemistry of aluminium' de Sposito (1996).

Tableau 3-7 : Caractérisation acido-basique de l'alumine gamma (γ -Al₂O₃) et de la bayerite Al(OH)₃.

Auteurs	Méthode de synthèse, traitement préliminaire et méthode de titrage de l'alumine- γ	PZC (pK-/pK+)	
James and Parks (1982)	Alumine I = 10 ⁻³ à 10 ⁻¹ M	6,55 (3)	NaCl (5,2-7,9)
Brady (1994)	Alumine Oxide C Degussa : 110 m ² /g, sans lavage	6,45 25°C 6,32 60°C	NaClO ₄ NaClO ₄
Huang and Stumm (1972)	Alumine Alon : synthèse à partir de AlCl ₃ , 117 m ² /g	8,5	NaCl (7,9-9,1)
Parks (1965)	Synthèse : alumine- α chauffée 300 - 800°C Synthèse: traitement hydrothermal et vieillissement du produit	7,4-8,6 8	KCl 0,001M
Wu (2000)	Alumine Aerosil Co: 100 m ² /g, purifiée par électrodialyse TLM Ns = 8 sites / nm ² , C1 = 0,8 F / m ² , C2 = 0,2 F / m ²	8,3	(6,9/9,7)
Kummert (1980)	Alumine	8,7	(7,4/10)
Marmier (1994)	Alumine- γ Merck, 135 m ² /g, 7 jours d'hydratation Modèle CCM Ns =1,7 sites / nm ²	8,6	(7,9-9,22)
Mustafa (1998)	Alumine- γ Merck, I = 0,001-0,1M	8,2	KNO ₃
Kosmulski (1996)	Alumine- γ Merck, 130 m ² /g, lavage acide	9 (15°C)	NaClO ₄ / NaCl
Dans ce travail	Alumine-γ Merk (0,1-0,01 M) titrage en deux parties après 15 j d'hydratation : 153 m²/g Modèle CCM Ns = 1,2 at / nm² et C1 = 5 F / m²	8,15 (25°C)	NaNO₃ (6,9/9,4)
Hohl et Stumm (1976)	Alumine commerciale : 117m ² /g, lavage basique, modélisation par la méthode graphique (partie acide et partie basique)	8,35 (1)	NaClO ₄ (9,5/ 7,2)
Fein (1995)	Alumine synthétique : pureté>99%, 9,3 m ² /g, sans CO ₂ , Modèle CCM Ns = 5,3 sites / nm ² C = 11,3 F / m ²	9,3	NaCl (8,8/ 9,8)
Tewari (1972)	Alumine Fischer 30°C	9,1 (3) (30°C)	KNO ₃
Schulthess (1988)	Alumine gamma	9,5-9,8 (2)	NaCl
Tschapek (1976)	Alumine gamma (méthode : potentiel d'écoulement)	9-9,2 (2)	KCl
Sverjenski et al. (1996)	Alumine- γ : Calcul prédictif suivant le modèle CCM, DLM ou TLM avec Ns = 10 sites / nm ²	8,0-8,5 (6,2 / 9,9 - CCM, 0,1M)	
Szekeres (1998)	Bayerite synthétisée, 320 m ² /g	8,3 (3) - 9 (2)	KNO ₃
Hiemstra (1999)	Bayerite synthétisée à partir d'un sel précurseur à base de nitrate	9,1 (3)	NaNO ₃

D'après les résultats de la littérature, les hydroxydes de type gibbsite ou bayerite possèderaient un PZC plus élevé que celui de l'alumine- γ dont les valeurs de PZC s'étalent de pH 6,4 à presque 10 avec une plus forte proportion de valeurs autour de pH 8,5.

3.2.5 Propriétés de sorption des oxy-hydroxydes de fer

Les propriétés de sorption des oxy-hydroxydes de fer, et tout particulièrement de la goethite et de l'hématite, compte tenu de leur abondance dans tous les milieux naturels, ont été décrites par de nombreux auteurs entre autre Dzombak et Morel (1990) qui leur ont consacré un livre entier.

Une revue complète de ces propriétés de sorption n'étant pas envisageable, nous avons choisi de présenter, parallèlement à nos propres résultats dans le Chapitre 7, une compilation des résultats bibliographiques concernant la sorption des **espèces anioniques du sélénium** (espèces sélénite et sélénate) au centre de notre étude et des espèces identifiées comme des **impuretés dans les solides** que nous étudions. Il s'agit des **carbonates** CO_3^{2-} provenant de la contamination des suspensions par le CO_2 de l'air, du **calcium** Ca^{2+} et des **sulfates** SO_4^{2-} issus des réactifs et de l'eau utilisés lors de la synthèse des poudres (voir la quantification des impuretés par ICP/OES **Tableau 5-8**). Ces espèces peuvent avoir plusieurs effets : soit entrer en compétition sur les sites de sorption avec les espèces sélénite et sélénate, soit augmenter les quantités sorbées en formant, éventuellement, des complexes ternaires (anions-cations-surface) ou bien des précipités de surface.

3.3 *Le sélénium et le cadmium*

3.3.1 Le sélénium

- **Origine et utilisation**

Le sélénium est un élément qui, associé au tellure, a été découvert par Berzelius en 1817. On le trouve généralement dans les dépôts de minerais sulfurés formés à haute température ou bien formés au cours de phénomène diagenétique (c'est le cas de la pyrite, un sulfure de fer), mais également dans les minerais d'uranium. Le sélénium se présente, dans ces minerais, sous forme native mais également sous la forme de minéraux (exemple : ferrosélite (FeSe_2), crooksite, clausthalite (PbSe), cadmoselite (CdSe) d'après Howard, 1977)

La concentration en sélénium dans ces minéraux est généralement trop faible pour que leur exploitation soit rentable. Aussi, actuellement, l'extraction du sélénium se fait généralement à partir des boues d'affinage du cuivre et des suies provenant des fours de grillage du minerai de cuivre.

Le sélénium existe sous 6 formes allotropiques différentes. Il peut être préparé amorphe ou cristallin et il possède six isotopes stables. On notera également que sa chimie est proche de celle du soufre, ce qui explique sa présence dans l'organisme humain. Par exemple, on peut trouver des groupements sélénio-amino dans les peptides, composés formés par échange des ions S avec les ions Se.

Dans l'industrie, le sélénium entre dans la fabrication de cellules photovoltaïques, d'appareils de mesure d'exposition à la lumière utilisé en photographie, d'explosif, d'accumulateurs, de verres teintés, d'aciers inoxydables, de pigments, de fongicides, et de certains médicaments. On le trouve

également associé au procédé de xérogaphie ainsi que dans le domaine électronique, où il joue le rôle de semi-conducteur.

- **Toxicité du sélénium**

Le sélénium est un élément nécessaire à la vie humaine. Il devient cependant toxique à haute concentration et peut causer de graves troubles de santé lorsqu'il est absorbé en trop faible quantité (Robinson, 1982).

Dans l'organisme humain, le sélénium est un constituant de la glutathion peroxydase, enzyme qui joue un rôle intracellulaire antioxydant, voisin de la vitamine E. Cet effet antioxydant est capital dans la détoxification des radicaux libres produits par le métabolisme cellulaire. Cet effet de détoxification serait à l'origine des propriétés anti-cancer et anti-vieillessement du sélénium (sites internet www.oligoelement.com, [www.enssib.fr/bibliothèque/ document/dessid/rbduvoid.pdf](http://www.enssib.fr/bibliothèque/document/dessid/rbduvoid.pdf)).

Les besoins chez l'homme sont de l'ordre de 80 à 120 µg par jour (en France, on recommande un apport de 60 µg / j), besoins qui ne semblent être couverts en moyenne qu'à 80% par l'alimentation. De plus, la quantité de sélénium absorbée dépend fortement des pays et de la teneur en sélénium de leurs sols. On estime que la quantité optimale de sélénium que doit contenir la nourriture du bétail, pour assurer sa bonne santé et par-là même celle de l'homme, est de 0,04 ppm à 4 ppm (Lakin, 1973, 1972). En Nouvelle Zélande, par exemple, le taux de sélénium au niveau des sols est si bas que ce pays fait partie des rares régions où une addition de sélénium à la nourriture du bétail a été autorisée. De même, dans certaines régions de Chine, un lien direct entre la maladie de Keshan (une myocardiopathie juvénile) et la pauvreté des sols en sélénium a été établi.

Quant à la toxicité du sélénium, elle dépend de la forme de l'élément. En effet, si le sélénium Se^0 est pratiquement non toxique, les sels de sélénium sont, en revanche, hautement toxiques. Leur effet physiologique est proche de celui de l'arsenic. Il peut être absorbé par inhalation, par ingestion ou par la peau. L'intoxication chronique en sélénium se rencontre à la fois chez les populations indigènes dont les sols sont riches en sélénium mais également dans les industries qui utilisent cet élément (chimie, semi-conducteurs, parapharmacie cosmétique (shampooing à base de sélénium) et dermatologique..)

- **Etats d'oxydation et mobilité du sélénium dans l'environnement**

On trouve le sélénium dans l'environnement à l'état élémentaire Se^0 ou sous la forme Se^{-II} (Se^{2-} = ions séléniure), Se^{IV} (SeO_3^{2-} = ions sélénite) ou Se^{VI} (SeO_4^{2-} = ions sélérate) (Merian, 1984 ; Newland, 1982). L'état d'oxydation du sélénium dépend du potentiel d'oxydoréduction du milieu qui le contient (Geering, 1968) et va orienter fortement le comportement de cet élément en milieu naturel (mobilité et disponibilité pour les plantes).

Les formes Se^{IV} et Se^{VI} sont présentes en solution aqueuse (Se^0 peut également s'y trouver en suspension) et dans les profondeurs océaniques alors que la forme séléniure se trouve plus

généralement associée à des formes organiques ou dans les eaux de surface où elle est en plus grande quantité que Se^{IV} et Se^{VI} (Measures, 1980 ; Cutter, 1984).

Des calculs thermodynamiques indiquent que Se^0 et les ions sélénite se rencontrent dans des milieux réducteurs. Dans les milieux acide (pH4,5-6,5) et souvent mal aérés, Se^{IV} se trouve principalement lié à des oxydes de fer abondant dans de nombreux milieux, avec une solubilité peu élevée. Le sélénium n'est donc pas disponible pour les plantes. Quant aux ions sélénate, on les rencontre dans des milieux oxydants et bien aérés. Dans les sols alcalins (pH 7,5-8,5), le sélénium est oxydé sous forme sélénate assez soluble et donc disponible pour les plantes. Une fois absorbé par les plantes, il est converti en sélénométhionine. Celle-ci se fixe ensuite sur les protéines, les composés inorganiques solubles ou sur plusieurs acides aminés.

Notons également que bactéries et microorganismes jouent un rôle non négligeable et même fondamental dans la migration du sélénium au sein d'un milieu géologique. En effet, ces espèces sont capables d'immobiliser le sélénium en l'absorbant car ainsi elles peuvent le réduire et fournir l'énergie nécessaire à leur développement. Or, ces espèces possèdent leur propre mode de migration avec une cinétique particulière, cinétique qui pourrait être beaucoup plus rapide par exemple que celle de l'élément seul ou sorbé sur un colloïde en suspension dans les eaux souterraines.

- **Le sélénium : déchet de la fission nucléaire**

Le sélénium possède plusieurs isotopes stables ou radioactifs : ^{77, 78, 79, 80, 82}Se. Parmi ces isotopes, ⁷⁹Se fait partie des produits de fission à vie très longue recensés lors du déchargement d'un réacteur nucléaire.

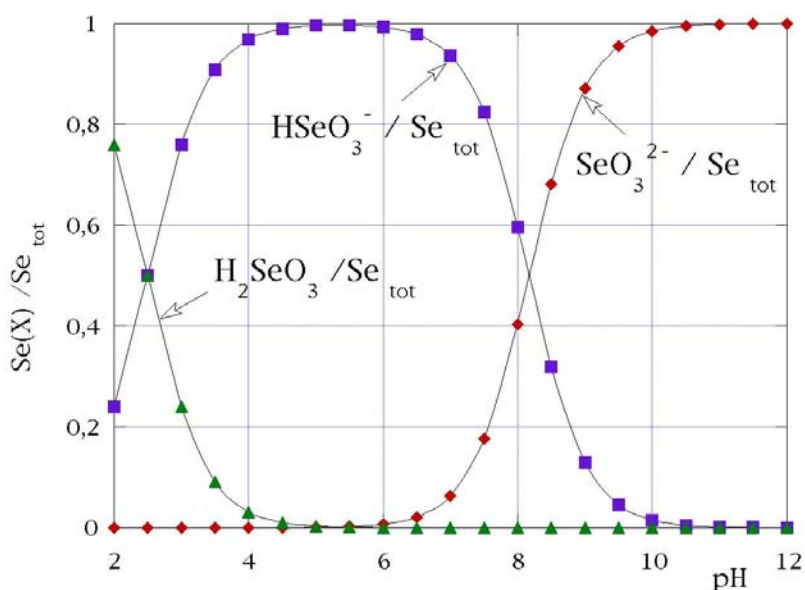
Tableau 3-8 : Répartition des différents éléments radioactifs (déchets ou recyclables) au déchargement du combustible irradié dans une centrale nucléaire (pour 500 kg de combustible chargé initialement) - d'après Boullis (1997)

UOX chargé	=	U	Pu	Actinides	Produit de	Produits de fission en détail				
		déchargé	déchargé	mineurs	fission	+	Zr	710 g/t	Sn	20 g/t
500 kg		475 kg	5 kg	500 g	15,5 kg		Tc	810 g/t	I	170 g/t
							Pd	200 g/t	Cs	360 g/t
							Se 4,7g/t (9%) *			

* teneur isotopique

Le sélénium ⁷⁹Se se caractérise par une longue période de décroissance (demi- vie = 65000 ans) ce qui le rend potentiellement dangereux pour l'homme s'il arrivait, au cours de cette période, à migrer à travers le milieu géologique de confinement choisi pour son stockage jusqu'à la biosphère. Cet élément est d'autant plus dangereux que sa mobilité est accrue par rapport à d'autres espèces comme le plutonium par exemple.

- **Spéciation en solution**



Equilibres et constantes de réaction :

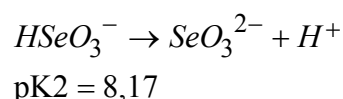
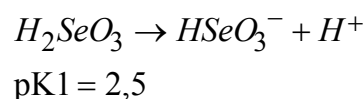


Figure 3-11 : Spéciation en solution des espèces anioniques du sélénium Se^{IV} en fonction du pH de la solution

Les courbes de sorption du sélénium sur apatite ont été réalisées sur une gamme de pH allant de pH 5 à 12. Compte tenu des résultats obtenus, les échantillons auxquels nous nous sommes intéressés, notamment lors de la caractérisation de surface par XPS, se situent dans la zone de pH de fixation maximale du sélénium c'est-à-dire entre pH 7 et 9, ce qui correspond à une zone où le sélénium IV se trouve sous forme SeO_3^{2-} et/ou $HSeO_3^-$

Quant aux sorptions sur les oxy-hydroxydes de fer, la gamme des pH de sorption va de 1,9 à 12,5.

- **Spectres de référence du sélénium en XPS**

Les spectres de référence en XPS obtenus sur une plaque de sélénium élémentaire, de la poudre de sélénite de sodium et de sélérate de sodium ont permis de mettre en évidence les différents états d'oxydation du sélénium caractérisant chaque échantillon, soit respectivement Se⁰, Se^{IV} et Se^{VI} (**Annexe 7**).

Chaque état d'oxydation est identifié grâce aux déplacements chimiques subis par les pics photoélectriques. Par exemple Se3d pour le sélénium Se⁰ est caractérisé par une énergie de liaison de 55,3 eV. Le déplacement en énergie du pic Se3d observé pour Se^{IV} donne +5 eV et pour Se^{VI} +2,9 eV (Ces déplacements sont des approximations à (+/-) 0,1 eV)

3.3.2 Le cadmium

Le cadmium, qu'on trouve naturellement mélangé à d'autres éléments métalliques, a fait l'objet de nombreuses études destinées à la fois à déterminer ses caractéristiques tout à fait remarquables, leurs applications potentielles ainsi que ses effets toxiques (présentation sur le site www.cadmium.org)

- **Origine et utilisation**

Le cadmium est l'un des composants de la croûte terrestre qu'on trouve pratiquement partout dans l'environnement (teneur approximative : atmosphère 0,1 à 5 ng/m³, croûte terrestre : 0,1 à 0,5 µg/g sédiment marin environ 1 µg/g et eau de mer environ 0,1 µg/L).

Son existence a été révélée, pour la première fois en 1817, sur les parois des fours de distillation de zinc où on pouvait observer la formation de ce qu'on appelait alors la 'fleur de zinc'. Depuis, de nombreuses industries ont su tirer parti des propriétés de cet élément, entre autre, une grande résistance à la corrosion, une faible température de fusion (321°C), une excellente conductivité électrique, une résistance aux hautes températures et aux attaques chimiques ainsi que des propriétés colorantes (pigment rouge jaune ou orange intense).

Les principales applications du cadmium	
Batteries Ni-Cd (Morrow and Keating, 1997)	70%
Pigments (sulfure de cadmium et cadmium sulfo-sélénide) (Cook, 1994)	13%
Stabilisants (incorporation au PVC pour prévenir sa dégradation à la chaleur et aux UV)	7%
Revêtements (au niveau des aciers, de l'aluminium ou d'autres métaux non-ferreux afin de leur assurer une bonne résistance à la corrosion ou bien en tant que lubrifiant) (Morrow, 1996)	8%
Autres applications : cadmium inclus dans des alliages afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques ou chimiques, utilisation du cadmium dans la fabrication de cellules photovoltaïques ou de semi-conducteurs mais également en tant que modérateur du flux de neutrons dans les centrales nucléaires	2%

- **Le cadmium : polluant de l'environnement**

Contrairement au sélénium qui est nécessaire à l'homme, le cadmium n'est absolument pas essentiel à la vie humaine. Il est même extrêmement toxique.

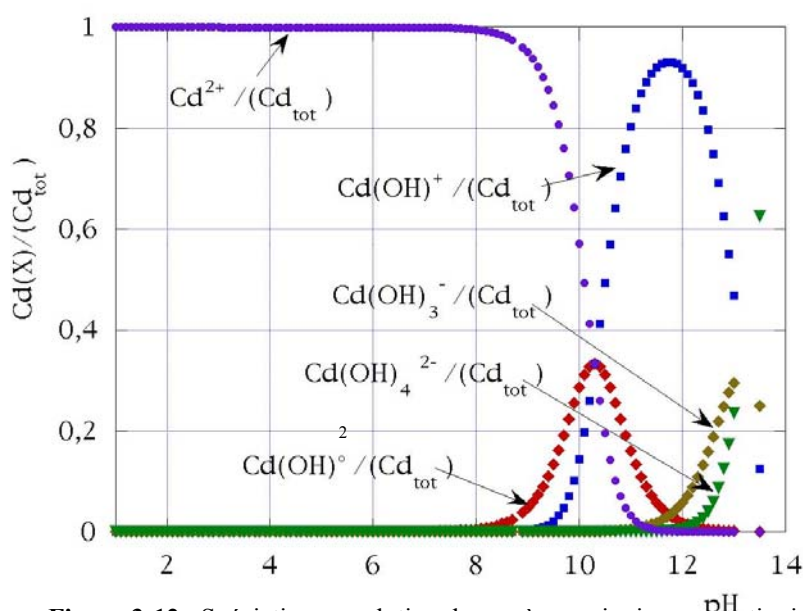
Le cadmium s'accumule dans le corps humain principalement par ingestion. En effet, la nourriture contient le plus souvent une quantité infime mais bien présente de cadmium issu des fertilisants à base de phosphates. Cet élément a tendance à fixer plus spécifiquement dans les reins dont il peut altérer le fonctionnement. Il peut également toucher le système respiratoire ou bien les os provoquant de graves

maladies (Miyahara, 1980; Christoffersen, 1988). Notons enfin que les fumeurs de cigarettes présentent un taux de cadmium absorbé plus élevé que la moyenne (10% du cadmium contenu dans une cigarette sont inhalés soit 10% de 0,5 - 2 ug).

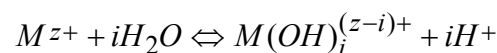
Les principales sources de cadmium auxquelles l'homme est exposé			
Métaux non-ferreux (Cu, Zn, Pb)	6,3 %	Les applications industrielles du cadmium	2,5 %
Fer et acier (teneur < 0,1% mais quantité produite importante)	16,7 %	L'incinération de déchets	1 %
Cadmium naturel	8 %	La combustion de combustibles fossiles	22 %
Ciment (teneur moyenne : 2ppm)	2,5 %	(teneur moyenne : 0,1 à 1,5 ppm)	
		Les fertilisants à base de phosphates	41,3 %
		(teneur moyenne : 10 à 200 ppm)	
Dose d'absorption journalière admise (toute source de cadmium confondue) : 60-70 µg/ jour			
Dose moyenne journalière effectivement absorbée actuellement : 15-25 µg/jour			

Désormais, grâce à la pose de filtres au niveau des installations d'incinération de déchets contenant du cadmium ainsi qu'aux filières de recyclage du cadmium contenu notamment dans les batteries Ni-Cd, l'émission de cadmium dans l'environnement a, depuis les années 1960, continuellement chuté pour approcher le zéro. Les doses journalières absorbées sont actuellement, en moyenne, bien inférieures aux doses tolérables.

- **Spéciation du cadmium en solution**



Equilibres et constantes de réaction (Kragten, 1978):



$$K_i = \frac{[M(OH)_i^{(z-i)+}][H^+]^i}{[M^{z+}]}$$

$$pK_1 = 10,3$$

$$pK_2 = 20,6$$

$$pK_3 = 33,8$$

$$pK_4 = 46,9$$

Figure 3-12 : Spéciation en solution des espèces anioniques et cationiques du cadmium (II) en fonction du pH de la solution (force ionique nulle et milieu sans carbonate).

Les sorptions du cadmium sur apatites ont été effectuées entre pH 4,5 et 6 avec une concentration en Cd de 0,0154 mol/L ce qui signifie que le cadmium en solution dans ce cas se trouve majoritairement sous forme Cd²⁺.

Il faut noter également la présence de l'espèce Cd_2OH que nous n'avons pas représentée sur la **Figure 3-10**. Cette espèce apparaît à pH basique suivant la réaction : $2Cd^{2+} + H_2O \rightarrow Cd_2OH + H^+$ avec pour constante de réaction $K= 9,2$ (par exemple à pH 10 pour une concentration de cadmium totale de $0,0154 \text{ Mol/L}$ $Cd_2OH/ Cd^{2+} \approx 0,1$)

- **Références en XPS**

Des spectres de références en XPS ont été obtenus sur une plaque de cadmium élémentaire non décapée (forme oxydée en surface - Cd^{II}) et décapée (Cd^0). Nous n'avons pas enregistré de spectre de référence de Cd^{II} sur la poudre de $Cd(NO_3)_2$ utilisée pour réaliser les solutions de nitrate de cadmium car cette poudre est extrêmement hydrophobe (son introduction sous vide est difficile car elle se liquéfie de suite). La détermination de l'état d'oxydation du cadmium sorbé sur les apatites s'est faite par calcul du paramètre Auger (sensible au déplacement chimique des pics en XPS) et par comparaison de la position des points expérimentaux dans le diagramme de Wagner par rapport aux points obtenus dans la littérature pour différents composés de référence du cadmium (voir le **Chapitre 6**).

4 Techniques et méthodes expérimentales

Les méthodes et techniques expérimentales abordées au cours de cette étude ont permis à la fois :

- de **caractériser les matériaux** choisis comme sorbants,
- de **mettre en évidence les mécanismes de sorption** aux interfaces solide-liquide, grâce à une approche pluridisciplinaire basée sur le recoupement des résultats obtenus par différentes techniques,
- d'**acquérir des données de sorption** du sélénium et du cadmium sur les matériaux étudiés.

4.1 pHmétrie et titrage potentiométrique

La première partie de mon travail a consisté à mettre au point une méthode de titrage potentiométrique fiable afin d'obtenir un maximum de précision sur les mesures de pH et sur le calcul de la charge de surface. La principale difficulté que nous avons rencontrée fut de distinguer les effets imputables :

- au **matériel utilisé** (influence de la nature et des propriétés des électrodes (dérive et temps de réaction), influence de la vitesse et du mode d'agitation, impact d'une micro-fuite d'acide ou de base par la vanne anti-diffusion de la pipette...),
- à la '**méthode**' de titrage employée (titrage en deux parties à partir du pH d'équilibre naturel de la suspension après hydratation ou bien titrage avec ajout d'acide ou de base au départ, choix du rapport masse / volume, de la concentration de l'acide ou de la base ajoutés - impact de la force ionique...),
- au **matériau** lui-même (influence de la dissolution, de la porosité, des impuretés...).

4.1.1 Principe des mesures en pHmétrie

4.1.1.1 Matériel

Les mesures en pHmétrie (sorption en batch et titrages potentiométriques) ont été réalisées avec un **pHmètre** de marque Metrohm (type713) donnant des mesures de pH au millième et une **électrode pH** combinée LL de marque Metrohm couplée à une sonde en température Pt 1000 (électrode avec diaphragme céramique, électrolyte interne: KCl 3 M avec un écoulement de 3 à 25 $\mu\text{L/h}$).

Des mesures comparatives ont été effectuées avec une **électrode polymère** (Mettler Toledo) et un **système d'électrodes séparées** (Metrohm) : électrode de verre U (électrode de mesure) et électrode de référence Ag/AgCl à double jonction. Cette dernière se compose d'un tube à électrolyte contenant l'électrode de référence remplie de KCl 3 mol/L, la jonction étant assurée par un fritté céramique. Ce tube se trouve à l'intérieur d'un second tube à électrolyte en contact avec la solution de mesure (suspension de poudre) par l'intermédiaire d'un rodage démontable. Ce second tube peut être rempli par différents électrolytes.

L'**étalonnage** des électrodes (calibrage du pHmètre) se fait quotidiennement avec des tampons jetables Mettler Toledo au pH 4,01, 7,00 et 9,21, thermostatés à la température où doivent se faire les mesures de pH (la valeur des tampons est corrigée en fonction de la température).

4.1.1.2 Electrodes de pH et notion d'activité

Les électrodes pH sont **des capteurs de mesure** qui fournissent un signal électrique fonction de **l'activité ionique des ions H^+** , notée (H^+), contenus dans la solution de mesure. Le pH se définit comme :

$$pH = - \log (H^+) \quad (1)$$

La notion **d'activité ionique** d'une espèce chargée X_i en solution notée (X_i) et de **coefficient d'activité** noté γ_{X_i} est reliée aux effets de charge et aux interactions qui ont lieu entre l'un de ces ions X_i et le reste des espèces chargées contenues dans la solution. Le terme de **force ionique I** défini par (2) permet de rendre compte de la **concentration globale** du milieu en ions (Solomon, 2001).

$$I = 0,5 \sum | z_i | [X_i] \quad (2)$$

avec z_i la charge de l'espèce X_i et $[X_i]$ sa concentration en mol/L

En augmentant la concentration du milieu en ions, la distance moyenne entre particules chargées diminue et les interactions entre elles s'intensifient modifiant ainsi les caractéristiques physico-chimiques du système par rapport au système idéal (milieu infiniment dilué).

Les quantités (X_i) et $[X_i]$ sont reliées entre elles par le coefficient d'activité γ_{X_i} suivant la relation :

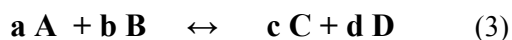
$$(X_i) = \gamma_{X_i} [X_i] \quad \gg \gg \quad (X_i) \text{ et } \gamma_{X_i} \text{ dépendant de } I \text{ (mol/L)}$$

La **notion d'activité** est importante surtout pour le calcul des constantes thermodynamiques K de réaction en solution. En effet, en général, les données thermodynamiques se réfèrent à un **état standard** qui correspond à des solutions aqueuses à force ionique nulle c'est-à-dire à dilution infinie.

Cependant, il est souvent impossible de mesurer un pH dans des conditions de forte dilution où, d'une part le moindre ajout de réactif modifie considérablement la force ionique du milieu (la constante apparente devient alors 'variable' au cours de la réaction), et où d'autre part les électrodes de pH ne sont plus en mesure techniquement de donner une valeur de pH correcte (manque de conductivité de la solution). C'est pourquoi, en principe, les titrages potentiométriques ou les expériences en batch se font à **force ionique constante non nulle** ($I = 0,005$ à $0,5$ M) en ajoutant un **sel de fond** qui n'interférera pas avec les réactions en solution étudiées.

Les constantes d'équilibre des réactions ainsi déterminées sont, en fait, des **constantes apparentes** qui doivent être corrigées pour pouvoir être utilisées à d'autres forces ioniques.

Par exemple, considérons une réaction à l'équilibre réversible :



La loi d'action de masse donne comme constante de réaction K intrinsèque (K^{int}) compte tenu de la constante de réaction apparente (K^{app}) pour la réaction (3) :

$$K_{\text{int}} = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} = K_{\text{app}} \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \quad \text{avec} \quad K^{\text{app}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Plus le milieu est concentré en ions, plus les coefficients d'activité γ_X varient (<1). On admet couramment que pour un composé solide (X) = 1 et que pour un milieu très dilué (X) = $[X]$.

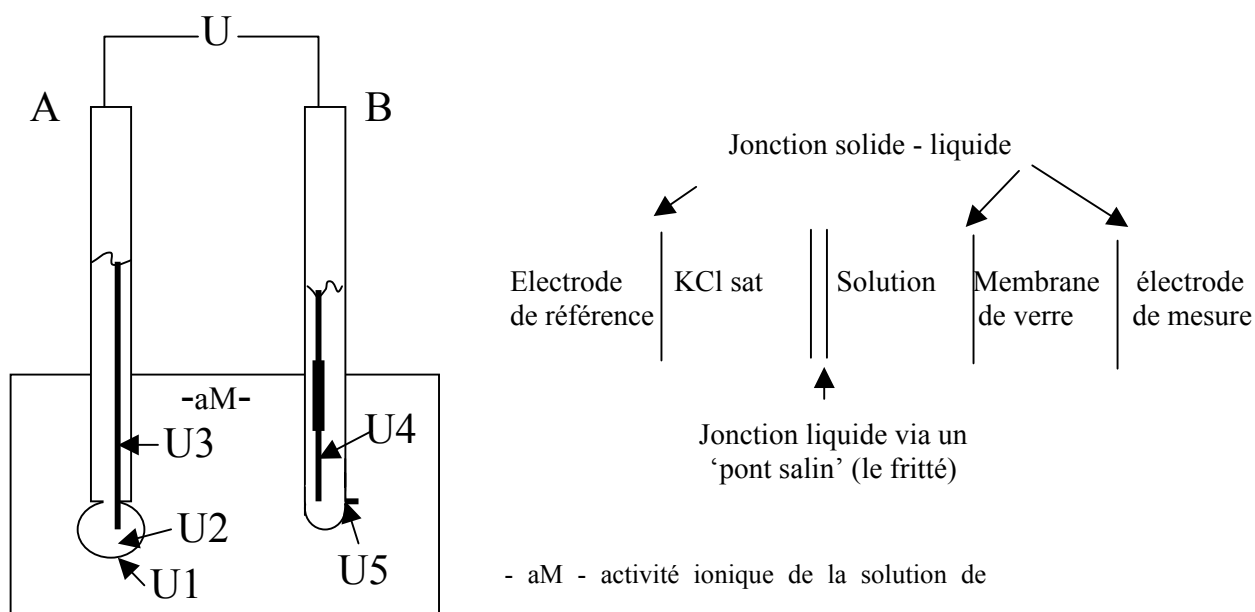
La notion d'activité et le calcul des coefficients d'activité font l'objet d'une description particulière en **Annexe 1**.

4.1.1.3 Principe des mesures de pH

Une chaîne de mesure de potentiométrie comprend toujours deux électrodes, une **électrode de référence** et une **électrode de mesure** (ou indicatrice). Elles délivrent un potentiel qui dépend de leur configuration et qui se présente sous la forme d'une somme de **plusieurs potentiels** déterminés aux interfaces (voir **Figure 4-1**). Une électrode combinée se présente de la même manière sauf que les deux électrodes se trouvent dans le même corps, séparées dans deux tubes emboîtés l'un dans l'autre, l'électrode de référence entourant l'électrode de verre centrale.

Grâce à une structure adaptée de l'électrode, les potentiels **U2, U3, U4 (Figure 4-1) sont maintenus constants** (si les conditions d'utilisation des électrodes et leur entretien sont respectés). Des mesures appropriées contribuent à maintenir U5 le plus constant possible. **Dans un cas idéal, le potentiel mesuré ne dépend plus que de U1**

Figure 4-1 : Schéma d'un système d'électrodes séparées et des différents potentiels qui s'établissent permettant la mesure du pH de la solution de mesure aM.



• **Electrode de mesure A – électrode de verre**

- U1 potentiel Galvani de la solution de mesure par rapport à la membrane de verre,
- U2 potentiel Galvani de la membrane de verre par rapport à l'électrolyte interne,
- U3 potentiel de l'électrolyte interne par rapport à l'électrode conductrice interne.

U1 et U2 sont des potentiels de Donnan produits à l'interface membrane solution et dus à la présence d'espèces chargées non diffusantes de part et d'autre de la membrane. Un potentiel U0 peut venir se rajouter : U0 potentiel de diffusion dû à la différence de mobilité des ions dans la membrane de verre.

• **Electrode de référence B : Ag/Ag Cl**

- U4 potentiel d'électrode interne du couple Ag^+/Ag par rapport à l'électrode de référence interne.
- U5 potentiel de diaphragme (ou potentiel de jonction dû à la différence de mobilité des ions).

Rappels : détermination du pH à l'aide de l'équation de Nernst

L'équation de Nernst (6) décrit la relation entre l'activité de l'ion à mesurer (dans notre cas H^+) et le potentiel mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de verre. Dans le cas d'une mesure idéale, le potentiel mesuré est $U = U_1$. Les potentiels U2, U3, U4 et U5 maintenus constants se retrouvent dans U_0 , 'potentiel standard de la chaîne de mesure.

L'équation de Nernst donne avec R la constante des gaz parfaits ($8,31 J mol^{-1} K^{-1}$), θ la température en kelvin, Z la valence de l'ion (signe compris), F la constante de Faraday ($96 493 C mol^{-1}$):

$$U = U_0(U_2, U_3, U_4, U_5) + \frac{2,303 * R * \theta}{z * F} * \log (H^+) \quad (6)$$

Dans le cas des ions H^+ ($z=1$) et $\theta = 298,15$ K, cette expression donne :

$$U = U_0 - 0,059 * \text{pH} \text{ ou bien } U = U_{\text{as}} + 0,059 * (7 - \text{pH})$$

U_{as} représente le potentiel d'asymétrie c'est-à-dire l'écart de potentiel par rapport au point 'zéro' de l'électrode qui est de 0 mV à pH 7 à $\theta = 298,15$ K. Quant à la valeur de 0,059 V, elle représente la pente théorique de l'électrode.

Ces valeurs déterminées lors de l'étalonnage peuvent fortement varier avec le **vieillessement de la membrane de verre** ou **l'encrassement du diaphragme** ce qui est souvent le cas lorsque l'électrode est au contact de suspensions de poudre.

Nous rappellerons quelques précautions prises pour assurer la précision et la justesse des mesures de pH au cours des titrages des suspensions ou des titrages appelés 'blancs' c'est-à-dire le titrage de 50 mL d'électrolyte neutre NaNO_3 avec $I = 0,1$ ou $0,01$ M par HNO_3 ou NaOH dont la concentration est $0,1$ ou $0,01$ M suivant le cas.

❖ Influence de la **température notamment** sur la partie basique des titrages potentiométriques

La réponse de l'électrode (H^+)_{mesuré} n'est plus linéaire en fonction de $[H^+]_{\text{versé}}$ mol/L lorsque la température se modifie même faiblement au cours du titrage d'un blanc (**Figure 4-2**). Il est possible de corriger l'effet de la température en faisant intervenir dans les calculs le produit ionique de l'eau fonction de la température $K_w = f(\theta^\circ\text{C})$. Quant à la correction en température effectuée par le pHmètre grâce à la sonde en température incorporée, elle ne concerne que la valeur du pH calculée par l'équation de Nernst et **ne permet en aucune manière de corriger la variation des constantes de réactions $K(\theta)$ ou $K_w(\theta)$** .

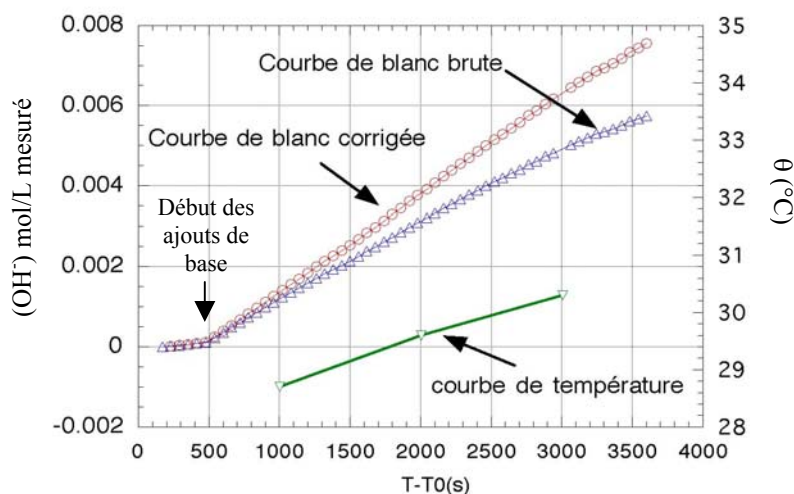


Figure 4-2 : Illustration de l'effet de la variation de la température θ ($^\circ\text{C}$) en fonction du temps T (seconde) sur la courbe de titrage d'un électrolyte neutre (NaNO_3 $0,1$ M) obtenue par ajouts de base en considérant que le produit ionique de l'eau K_w est constant. Correction de cette courbe de titrage en introduisant dans les calculs une valeur de K_w qui varie avec la température.

En effet, la température est un **paramètre thermodynamique** important qui peut modifier fortement les sorptions ainsi que les caractéristiques acido-basiques des solides. De nombreux auteurs (Cheng, 2001 ; Vlekkert, 1988 ; Tewari, 1972 ; Machesky, 2001 et 1994 ; Blesa, 1990 ; Schoonen, 1994) ont cherché à déterminer la variation de PZC en fonction de la température en utilisant entre autre les titrages potentiométriques pour des températures parfois bien supérieures à 25°C. Afin d'obtenir des résultats valables, il est nécessaire, dans ce cas, d'utiliser des électrodes dont le fonctionnement est adapté, sinon des problèmes de stabilité ou des difficultés d'étalonnage peuvent survenir (durée de vie des électrodes parfois très limitée)

Remarque : si une variation en température est rapidement identifiable sur la courbe de titrage d'un blanc, elle l'est d'autant moins sur la courbe correspondant au titrage d'une suspension où vont se conjuguer des effets de différentes origines.

❖ Influence des carbonates en solution

La présence de carbonate dans les électrolytes est une source d'erreur importante lors des titrages et qui peut se manifester par un décalage du saut de pH ou une modification des quantités d'OH⁻ réellement ajoutées dans la partie basique des titrages.

D'après l'expérience, une agitation sous flux d'argon (débit de 0,1 L/min placé au-dessus de 50 mL d'électrolyte (éviter de faire barboter dans la solution) pendant **2 heures environ (pH autour de 5,4-5,8)** est nécessaire pour stabiliser le pH et éliminer les carbonates de la solution (**Figure 4-3**). Ce temps n'est valable que pour ces conditions en particulier. En effet, abaisser le pH de la solution ou modifier le débit d'argon (voir incrustation **Figure 4-3**) peut jouer sur la **cinétique de décarbonatation**.

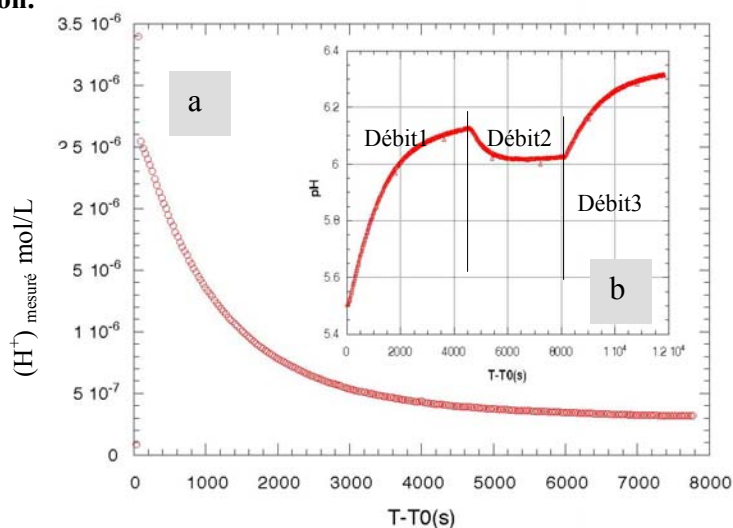
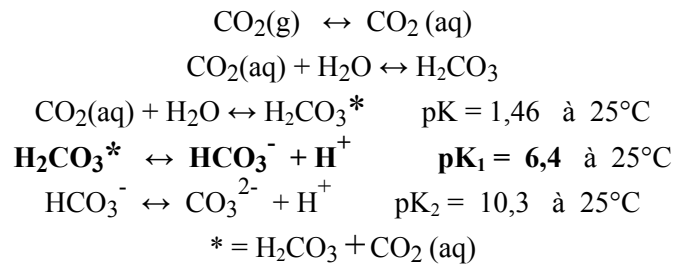


Figure 4-3 : a- Evolution en fonction du temps T de la concentration en ions H⁺ contenus dans une solution de NaNO₃ agitée et placée sous flux d'argon (solution : 50 mL, I = 0,1M, pH de départ 5,46). On observe une lente augmentation de pH c'est-à-dire une diminution des H⁺ qu'on relie au départ des carbonates de la solution sous forme CO₂ (gaz) b- Influence du débit d'argon sur la cinétique de décarbonatation de la solution .

Remarque : La décarbonatation peut être également obtenue en faisant **bouillir l'eau UHQ** utilisée

pour réaliser les solutions d'électrolytes (précaution à prendre : éviter les conteneurs en verre sous peine de voir les solutions contaminées par du silicium - la silice se dissout fortement en milieu basique). Notons également que les acides, bases ou les électrolytes ont été conservés dans des récipients en polypropylène haute densité étanches pour éviter d'éventuelles contaminations par le CO₂ de l'air ou du silicium.

Rappels concernant les carbonates en solution (Usdowski, 1982):



Tenir compte des carbonates au cours des expériences n'est pas chose aisée. Trois cas peuvent se présenter :

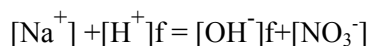
- On travaille en **milieu fermé** et on connaît la quantité totale de carbone dans le milieu soit sous forme CO₂ gazeux soit sous l'une des formes aqueuses CO₃²⁻, HCO₃⁻, H₂CO₃ compte tenu du pH de la solution. On peut ainsi calculer la pression partielle de CO₂ au-dessus de la solution en fonction du pH.
- On travaille en **milieu ouvert** (à l'air). On peut considérer alors que la pression de CO₂ au-dessus de la solution est constante et connue. Le pH de la solution va atteindre un équilibre.
- On travaille **sous argon** avec P_{CO₂} proche de zéro (CO₂ résiduel dans l'argon). La quantité totale de carbone dans le système n'est plus constante et il sera alors impossible de modéliser une courbe de titrage de blanc car on ne connaît pas la cinétique de départ des carbonates de la solution.

La mesure de la variation de pH de la solution, mise en contact avec l'air au préalable, au cours d'une agitation mécanique sous flux d'argon permet en principe de suivre le départ des carbonates. Ces mesures sont cependant limitées par le temps d'équilibrage de l'électrode qui n'est souvent pas capable d'enregistrer les variations très rapides de pH comme par exemple après un ajout d'acide. Ainsi, si les réactions en solution des carbonates sont très rapides, il est possible que l'électrode n'ait pas le temps de 'voir' les protons qui ont été consommés et nos mesures s'en trouvent donc faussées.

On peut néanmoins calculer une estimation des carbonates d'après l'évolution enregistrée sur la courbe **Figure 4-3** (valeur probablement sous estimée). Si on écrit l'électroneutralité de la solution en supposant que les ions qui contre balancent la charge des carbonates sont des ions Na⁺ et l'équation de la conservation de matière:

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] + [\text{H}^+]_i &= [\text{OH}^-]_i + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{NO}_3^-] \\ \text{C tot} &= [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{H}_2\text{CO}_3] \end{aligned}$$

Après dégagement du gaz carbonique:



où $[\text{H}^+]_i$, $[\text{H}^+]_f$, $[\text{OH}^-]_i$, $[\text{OH}^-]_f$, sont respectivement les valeurs initiales et finales de $[\text{H}^+]$ et $[\text{OH}^-]$.

A partir de ces relations et en utilisant les constantes de réactions en solution K_1 et K_2 , on trouve :

$$C_{tot} = \frac{([\text{H}^+]_i - [\text{H}^+]_f + [\text{OH}^-]_f - [\text{OH}^-]_i) \cdot \left(\frac{K_2}{[\text{H}^+]_i} + 1 + \frac{[\text{H}^+]_i}{K_1} \right)}{1 + \frac{2K_2}{[\text{H}^+]_i}}$$

Avec des valeurs de $\text{pH}_i = 5,59$ et $\text{pH}_f = 6,49$ on trouve : $C_{tot} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

Avant dégazage nos solutions contiennent donc des concentrations en carbonates de l'ordre de 10^{-5} M

La quantité de carbonate ainsi déterminée est comparée à celle mesurée lorsque l'électrolyte est remplacé par une suspension de poudre. En effet, si on place une suspension de poudre agitée sous argon en milieu acide ($\text{pH} 4$), l'évolution de son pH va correspondre non seulement à la protonation des groupements de surface et à la décarbonatation de la solution mais également à une légère dissolution du matériau (peu importante dans le cas des oxy-hydroxydes de fer) ainsi qu'à la désorption des carbonates présents en surface ou dans la structure du solide.

L'évaluation des carbonates du solide se fait par différence entre le pH initial et le pH final, valeurs auxquelles on doit soustraire, entre autre, les carbonates en solution. Nous reviendrons sur ce point dans le Chapitre 'Résultat de titrage potentiométrique : influence des impuretés'.

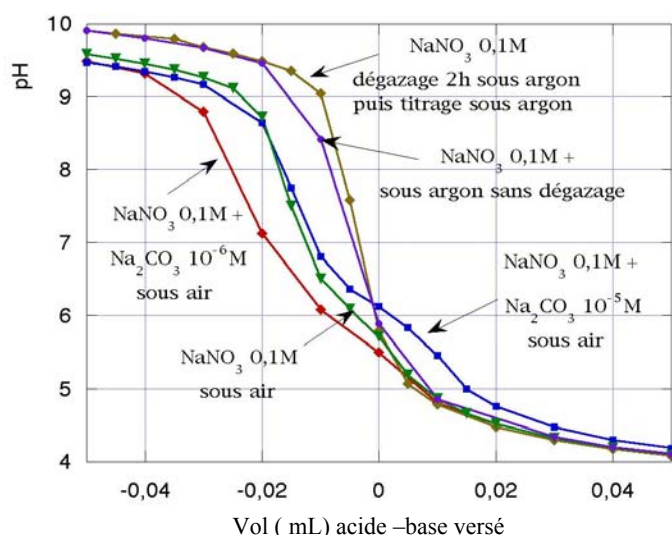


Figure 4-4 : Influence des carbonates sur les courbes de titrage de 50 mL de solution d'électrolyte NaNO_3 $I = 0,1\text{M}$ contenant respectivement : $0, 10^{-5}, 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2CO_3 sous air ou bien sous argon avec ou sans une période de décarbonatation.

Les titrages ont été réalisés par ajout de $\text{NaOH } 10^{-1} \text{ M}$ après un ajout préliminaire de $0,5 \text{ mL}$ de $\text{HNO}_3 0,1\text{M}$.

La **Figure 4-4** illustre l'influence d'ajout de carbonates et du dégazage sous argon sur les courbes de titrages des blancs. Dans ces expériences, nous avons fait un ajout préalable de $0,5 \text{ mL}$ de $\text{HNO}_3 0,1\text{M}$, suivant la même procédure utilisée avec les suspensions. Cet ajout au départ est destiné normalement à éliminer les carbonates sur le solide.

❖ Influence de l'étalonnage des électrodes

L'étalonnage peut être effectué grâce à des **tampons** dont le pH est fixé et la force ionique identique à celle des solutions à titrer (le plus souvent la force ionique des tampons commerciaux n'est pas connue mais elle reste proche de celle des solutions couramment mesurées). L'étalonnage peut également s'effectuer avec des **acides ou des bases** à force ionique donnée. Dans ce cas, on impose l'égalité entre le logarithme de la concentration en H^+ introduite et la mesure de pH.

Dans nos expériences de titrages, nous avons procédé en deux étapes. Un étalonnage du pHmètre à l'aide de solutions tampons puis un titrage par un acide ou une base de concentrations connues. Les courbes obtenues §4.1.2. 3 - **Figure 4-14** permettent de relier le pH mesuré à la concentration réelle en H^+ . Cette méthode d'étalonnage permet en fait de tenir compte des coefficients d'activité et d'autres effets tels que les potentiels de jonction et les divers défauts des électrodes. A cause des variations éventuelles de réponses des électrodes, nous avons effectué cette procédure d'étalonnage avant chaque titrage de suspension.

❖ Influence de la force ionique

Suivant la concentration de l'acide ou de la base ajoutée, la **force ionique du milieu se modifie au cours du titrage** (voir le **Tableau 4-1** pour exemple).

Force ionique I de départ pH départ 5,8	Concentration de l'acide ou de la base ajouté	$V_{initial}$ =50mL Ajout total	Force ionique à la fin du titrage pH final 3
I= 0,1M	0,01M	25 mL	I= 0,07 M
I= 0,01M	0,1M	2,5 mL	I= 0,015 M

Tableau 4-1 Evaluation de la variation de la force ionique des solutions au cours des titrages de blanc ou de suspension de poudre.

Cet effet devrait se traduire par une non-linéarité de la courbe $[H^+]$ versé en fonction de $[H^+]$ mesuré au niveau des titrages de blanc ou bien des suspensions. Cependant, cet effet n'est visible sur aucun des titrages que nous avons réalisés (**Figure 4-5**) compte tenu de la précision des mesures.

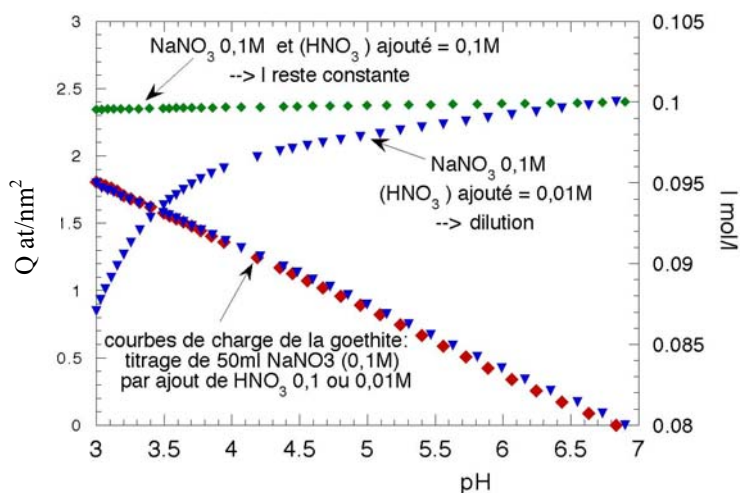


Figure 4-5 Comparaison des courbes de charge de la goéthite (dans la partie acide) obtenues à partir du titrage d'une suspension de force ionique 0,1 par ajout d'un acide de concentration 0,1 ou 0,01M: **peu d'écart entre les deux courbes**. Parallèlement nous avons reporté la variation de la force ionique due à l'ajout d'acide. Cette variation est négligeable entre pH 4 et pH 11 (par symétrie dans la partie basique)

Les effets de concentration introduits par l'ajout d'acide ou de base plus ou moins concentrés par

rapport à l'électrolyte pourraient être corrigés par ajout d'eau ou d'électrolyte concentré au cours du titrage comme l'on fait certains auteurs (Christl, 1999). Cependant, si on considère uniquement la zone de pH où la courbe est modélisée (pH 4-11), on s'aperçoit qu'on peut facilement négliger les effets de variations de force ionique dues à la dilution / concentration (voir **Figure4-5**). Aussi, avons nous effectué tous les titrages sans correction de force ionique.

Remarque : Les titrages potentiométriques ont été réalisés avec une seule concentration d'acide soit 0,1M ou bien 0,01M pour l'ensemble des forces ioniques étudiées et dans la plupart des cas, on se limite aux électrolytes avec $I = 0,1$ et $0,01$ M. Le choix dans un premier temps d'une concentration de 0,01M pour l'acide ou la base ajoutée permettait d'obtenir **des ajouts précis**. Cependant, nous avons finalement préféré opter pour une concentration d'acide ou de base de 0,1M afin de maintenir constant le **rapport masse de solide sur volume de solution**

❖ Relâchement de sels par les électrodes

Ajouté à cet effet de dilution ou de concentration dû à l'ajout d'acide ou de base, il faut tenir compte également des ions K^+ et Cl^- relâchés par les électrodes de référence ou les électrodes combinées.

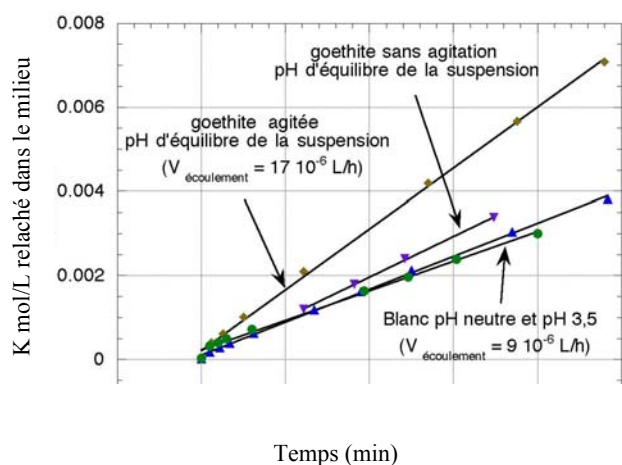


Figure 4-6 : Représentation en fonction du temps de la concentration en potassium relâché par l'électrode combinée (remplie de KCl 3M) dans 50 mL de $NaNO_3$ 0,1M à pH 7 et 3,5 ainsi que dans une suspension de goethite (8 g/L) maintenue au pH d'équilibre 'naturel' (pH = 6,8-7,2), agitée à 350 tr/min et non agitée.

L'électrode combinée utilisée est **vieille** (elle a subi plusieurs nettoyages à l'acide).

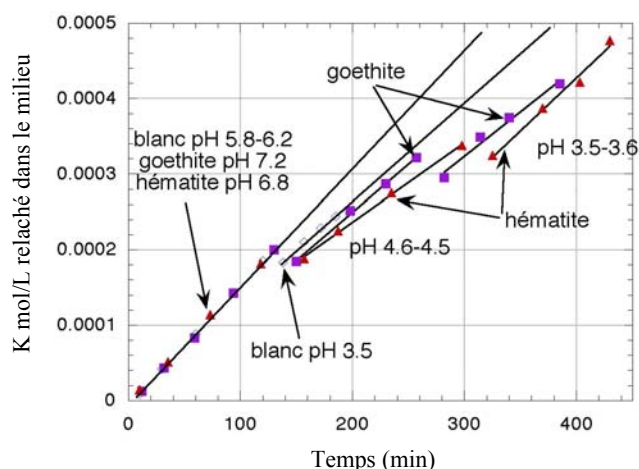


Figure 4-7 : Représentation en fonction du temps de la concentration en potassium relâché par l'électrode combinée (remplie de KCl 3M) dans 50 mL de $NaNO_3$ 0,1M et dans une suspension agitée de goethite (8 g/L) et d'hématisite (7 g/L) au pH d'équilibre naturel (pH = 6,8-7,2) et pour deux pH acides.

L'électrode combinée utilisée est **'neuve'** (elle n'a subi aucun nettoyage à l'acide) mais elle a été utilisée pour de nombreux titrages.

Les vitesses d'écoulement de l'électrolyte interne KCl 3M des électrodes ont été déterminées par dosage du potassium par ICP/OES (**Figures 4-6 et 4-7**).

D'après nos mesures, la vitesse d'écoulement est constante au cours d'une même expérience. Elle varie par contre d'une expérience à l'autre, sans qu'on puisse relier cette variation au pH ou à la présence du solide. Le principal facteur semble être en fait l'état du fritté céramique de l'électrode de référence. En effet, les constructeurs des électrodes prévoient des vitesses d'écoulement entre 3 à 25 $\mu\text{L/h}$ suivant la vitesse d'agitation et le type d'électrode ce qui correspond bien aux vitesses d'écoulement que nous avons mesurées dans un premier temps soit **9 $\mu\text{L/h}$ et 17 $\mu\text{L/h}$ (Figure 4-7a)**. Cette vitesse d'écoulement chute cependant fortement jusqu'à **1.5 $\mu\text{L/h}$** lorsque l'électrode a été utilisée pour de nombreux titrages (**Figure 4-7b**).

Solide	Durée totale du titrage	Vitesse constante d'écoulement de KCl 3M	Force ionique initiale	$[\text{K}^+]$ finale	Force ionique finale après un ajout total de 1,5 mL d'acide ou de base de $C^\circ = 0,1\text{M}$
Goethite Hématite	22 h	17 $\mu\text{L/h}$	0,1 M 0,01M	0,022 M	0,121M 0,034 M
Blanc	1 h	9 $\mu\text{L/h}$	0,1M 0,01M 0,001M	0,00054 M	I= 0, 1 \approx constant 0,0131M 0,0045 M

* *Volume initial de suspension 50 mL*

Tableau 4-2 Evaluation de la variation de la force ionique au cours des titrages potentiométriques réalisés par ajout d'acide ou de base 0,1M : les vitesses d'écoulement du chlorure de potassium précisées dans le Tableau ont été mesurées sur des électrodes combinées à un moment t. Cette valeur peut varier fortement compte tenu de l'état d'encrassement du fritté de l'électrode.

Compte tenu de la durée totale de certains titrages, jusqu'à 7 h dans le cas de l'alumine (titrage en deux parties à partir du pH d'équilibre de la suspension neutre), 22 h dans le cas des titrages de goethite ou d'hématite (titrage avec ajout d'acide au départ, attente pendant 18 h à pH acide puis titrage base puis acide), les quantités de KCl relâché dans le milieu peuvent devenir non négligeables (**Tableau 4-2**) et modifier fortement la force ionique lorsque celle-ci est faible au départ.

4.1.1.4 Interaction entre électrodes et suspensions

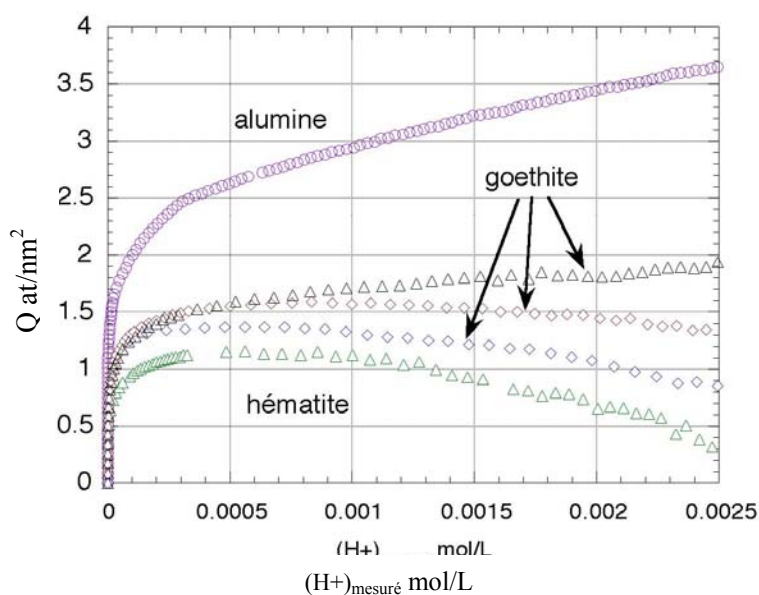


Figure 4-8 : Courbes de charge de surface Q en fonction de la concentration en H^+ mesurée, obtenues par titrage potentiométrique de suspension d'hématite, de goethite et d'alumine. Ces courbes représentent en fait les courbes de saturation des sites dans la partie acide des titrages. Si pour l'alumine la saturation des sites de surface n'est pas atteinte (absence de plateau horizontal), les courbes obtenues avec la goethite ou l'hématite présentent ou bien un plateau de saturation ou bien une chute de la charge de surface pour des pH très acides.

L'observation de l'ensemble des résultats de titrages potentiométriques a soulevé un problème: comment discerner les effets dus au solide, à l'appareillage ou à la méthode de titrage.

Par exemple, sur la **Figure 4-8**, **trois comportements très différents** sont visibles au niveau des courbes de saturation des sites de surface obtenues respectivement avec de la goethite, de l'hématite et de l'alumine. Par rapport à la théorie qui prévoit un plateau horizontal (saturation des sites), une augmentation ou une chute du nombre de sites mesurés, lorsque le pH diminue, peut-elle avoir un sens physique ou bien n'est-ce qu'un artefact de manipulation ?

Nous verrons dans la partie 'Résultats de titrage potentiométrique' que l'augmentation du nombre de sites dans le cas de l'alumine est reliée à un **phénomène de dissolution du matériau**.

Quant à la chute de la courbe de saturation dans le cas de l'hématite, ce phénomène semble aléatoire et survenir également lors des titrages de la goethite. D'après la **Figure 4-9**, on note que la chute de la courbe de saturation est un phénomène :

- rencontré en milieu acide pour des $\text{pH} < 3-3,5$ ou en milieu basique $\text{pH} > 9$, qui apparaît plus rapidement et de manière plus prononcée aux faibles forces ioniques,
- qui n'est pas constant dans le temps et est favorisé par le vieillissement des électrodes (après un nettoyage à l'acide un palier horizontal est obtenu à nouveau dans certain cas),
- Inversible au cours d'un même titrage aller-retour,

- présent, qu'on utilise une électrode combinée (jonction liquide : fritté), un système d'électrodes séparées (jonction liquide : rodage) ou une électrode polymère,
- qui se produit vers la fin d'un titrage lorsque l'électrode a été en contact pendant plusieurs heures avec le solide.

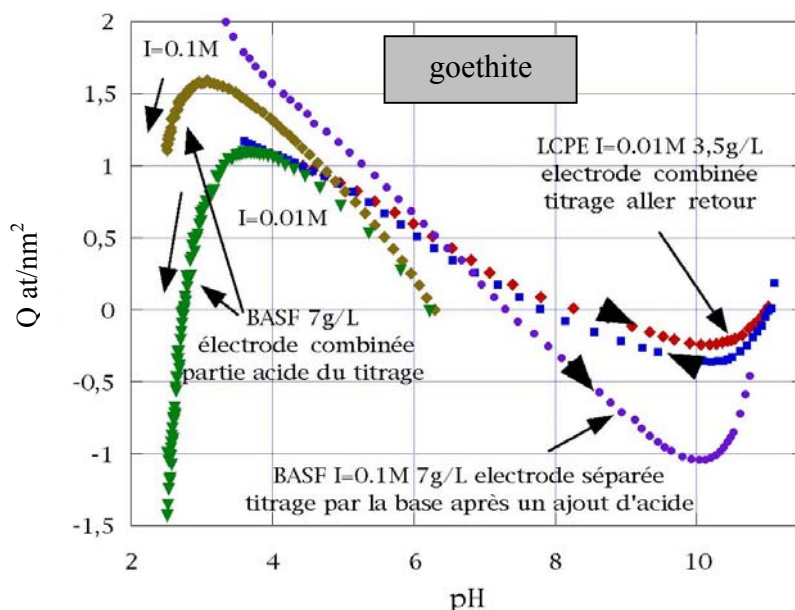


Figure 4-9 : Illustration du phénomène de chute du palier de saturation des sites qui survient avec une électrode combinée à 23°C (a) en milieu acide avec $I = 0,1$ M, (b) en milieu acide avec $I = 0,01$ M, (c) au cours d'un titrage par des ajouts de base suivi d'un titrage par des ajouts d'acide (inversibilité du phénomène) et enfin (d) avec un système d'électrodes séparées.

Nous pensons qu'un tel phénomène est à mettre en relation avec les **interactions entre suspension et électrode**. Dans le paragraphe qui suit, nous nous efforcerons donc de montrer de quelle manière les suspensions peuvent modifier les mesures de pH et bien que les constructeurs considèrent que la principale source de problème et de perturbation des mesures de pH provient de **l'électrode de référence** (encrassement du fritté,...), nous allons montrer que, dans notre cas particulier, les phénomènes observés seraient plutôt reliés à l'interaction entre **l'électrode de verre et la suspension**.

Description du fonctionnement des électrodes de référence et des électrodes de mesure

❖ Electrode de référence

Les électrodes de référence utilisées dans ce travail sont du type Ag / AgCl / KCl. Les électrodes au calomel Hg/ Hg₂ Cl₂, quant à elles, ne sont presque plus utilisées en raison de la toxicité du mercure. Les électrodes à hydrogène ne sont utilisées en principe que pour des opérations de calibrage.

Description des électrodes de type Ag / AgCl / KCl :

L'électrode de métal Ag se trouve en contact avec un sel difficilement soluble de ce métal (K_s (AgCl) = 10^{-10} mol/L). Le potentiel U_4 (en se référant à la **Figure 4-1**) va dépendre uniquement de la solubilité de ce sel. L'équilibre entre argent, chlorure d'argent solide et dissous s'établit assez

rapidement (24 h pour une électrode neuve). Cependant, par la suite, des complexes solubles d'argent avec les ions Cl^- peuvent apparaître et même précipiter jusqu'à obstruer le diaphragme. Il faut donc faire attention qu'aucune réaction parasite ne survienne entre les ions Ag^+ et les autres ions de la solution de mesure, par exemple les sulfures.

Par ailleurs, les **potentiels de jonction liquide** (revue réalisée par Ringerbach, 1994) se développent à une interface liquide-liquide par exemple entre l'extrémité du pont salin de l'électrode de référence - fritté ou rodage- et la solution de mesure. Ils résultent de la **différence de mobilité entre anions et cations** et s'écrivent de façon générale :

$$U_j = -\frac{RT}{F} \int \sum_i \frac{t_i}{z_i} d(\ln a_i) = U_5$$

avec t_i le nombre de transport de l'ion i et a_i l'activité de l'ion i . Le calcul de ces potentiels nécessite de faire plusieurs approximations (la variation de t_i en fonction de la concentration est souvent inconnue).

Les ions, qui proviennent de l'électrolyte interne de l'électrode de référence et qui sont en excès (solution saline KCl voisine de la saturation), fixent le potentiel de jonction liquide à une **valeur constante**. De plus, en utilisant précisément KCl ou KNO_3 (les mobilités du cation et de l'anion étant voisines), il est possible de diminuer (mais pas d'annuler complètement) le potentiel de jonction liquide U_j . Guggenheim (1930) montre expérimentalement qu'il subsiste en effet un potentiel de jonction de l'ordre de 3-5 mV pour KCl 3,5 M soit une erreur d'environ 0,1 unité de pH.

Comme il est difficile d'évaluer U_j , une des solutions consiste à effectuer un étalonnage qui englobe les variations de U_j . Pour que les mesures soient valables, il suffit alors que les écoulements des ions K^+ et Cl^- soient identiques dans la solution tampon et dans la suspension.

Le relargage de KCl par l'électrode de référence peut avoir plusieurs conséquences :

- **Conséquence 1:** modification de la force ionique de la suspension ou de l'électrolyte titré (nous avons discuté de ce point précédemment).

Lorsque la force ionique du milieu de mesure devient faible et que la mesure est effectuée sur des temps longs, les mesures d'activité en solution peuvent être faussées et c'est finalement l'activité de l'ion qui diffuse qui est déterminée. D'autre part, le potentiel de jonction liquide dépend intrinsèquement de l'activité des ions mesurés. Dans notre cas, sa variation pourrait être à l'origine de l'évolution des coefficients d'activité des H^+ et OH^- en fonction de la force ionique de la solution, évolution qui se fait en sens inverse de ce qui est prévu par la théorie (voir **Figure 4-15**)

- **Conséquence 2 :** possibilité de sorption des ions K^+ et Cl^- sur le solide en suspension.

Ces ions vont rejoindre les ions de l'électrolyte qui composent la couche diffuse. Or, le solide peut avoir une affinité plus grande pour certains ions que pour d'autres (observation de petites variations de

PZSE en fonction de l'électrolyte employé).

Quant aux expériences que nous avons réalisées, c'est-à-dire la mesure du relargage des ions K^+ dans un blanc ou dans une suspension en fonction du temps **Figures 4-6 et 4-7**, nous resterons prudents quant aux conclusions à en tirer. Si les vitesses d'écoulement semblent différentes lorsque la solution contient un solide, cela vient peut-être tout simplement de la méthode que nous utilisons (prélèvement d'aliquotes de 1,5 mL dans 50 mL de suspension en fonction du temps). Or, le prélèvement, qui est pesé également, n'est jamais tout à fait exact. En effet, le prélèvement contient une partie de la suspension solide qui occupe aussi un volume (suspensions réalisées avec 7g/L d'hématite et 8g/L de goethite).

La diminution de la concentration en K^+ mesurée dans les suspensions par rapport au blanc à t donné peut être due soit à une sorption des K^+ sur le solide, soit à un encrassement du fritté qui ralentirait l'écoulement. Or, sur la **Figure 4-6**, nous avons observé au contraire un relargage plus élevé de K^+ dans la suspension que dans le blanc !

Des mesures complémentaires seraient en fait nécessaires afin de comparer le comportement de K^+ déterminé par ICP/OES et de Cl^- en partant de l'hypothèse que l'écoulement est bien stoechiométrique. La concentration des ions Cl^- pourrait être déterminée et suivie en direct en fonction du temps à l'aide d'une électrode spécifique.

- **Conséquence 3** : Encrassement du diaphragme par les particules solides

Les **diaphragmes en céramique** sont les plus courants. Le diamètre de leurs pores peut atteindre 1 μm c'est-à-dire bien au-dessus de la taille des particules de poudres de nos suspensions mais en dessous de la taille des amas. Les particules de goethite ont, en effet, des formes aciculaires 600*100*30 nm avec formation d'amas de 10 à 20 μm , les particules d'hématite des formes sphéroïdales avec un diamètre de 150 nm et des amas de 10 à 20 μm . Cependant, ces poudres possèdent également une fraction de particules colloïdales.

Il est clair, dans ces conditions, qu'il va se produire un **encrassement lent et progressif des pores du fritté** par les particules de poudres les plus fines lors de l'utilisation des électrodes pendant plusieurs mois au contact de ces poudres. Cet encrassement explique les différences de quantité de K^+ relâché dans le cas des deux séries de mesure (**Figures 4-6 et 4-7**). Néanmoins, il ne semble pas réellement poser de problème pour les mesures de pH. En fait, l'encrassement, même s'il évolue au cours du temps, doit être a priori le même pour le titrage d'une suspension et le titrage du blanc qui le précède. La correction de la courbe de charge par le blanc est sans doute correcte.

Entre chaque titrage, on procède à un ré-étalonnage journalier. Or, aucune modification brutale de la pente ou du pH d'asymétrie n'a été observée (paramètres constants pendant plusieurs mois). Les temps de réponse restent pratiquement constants, alors qu'en principe un encrassement du diaphragme se manifeste par un décalage du point zéro, une diminution de la pente de l'électrode et des temps de réponse plus longs. Resterait alors à prouver qu'il se produit un encrassement rapide, inversible et uniquement pour certains pH afin d'expliquer la chute des densités de sites sur les courbes. Or, l'écoulement des K^+ semble également constant quelles que soient les conditions !

Alternative à l'encrassement des diaphragmes céramique :

D'autres types d'électrodes ont été testés afin de remédier au problème que peuvent présenter les électrodes combinées : des **électrodes à gel** (elles réduisent les écoulements dans la solution de mesure), des **électrodes polymère dopé avec du KCl** (les particules de poudres pénètrent très rapidement de manière irréversible dans le polymère en contact avec la solution ce qui réduit leur temps de vie à un ou deux titrages !!), des **électrodes séparées** avec des rodages démontables qui permettent un nettoyage plus facile et empêchent a priori le colmatage du diaphragme. Cependant, l'écoulement de KCl peut être beaucoup plus important et atteindre 100 $\mu\text{L/h}$.

Si on compare les courbes de charge de la goethite ou de l'hématite obtenues par titrage potentiométrique à l'aide de ces différentes électrodes, on constate que les résultats sont assez proches les uns des autres. On notera également que les courbes de saturation des sites obtenues avec chacune de ces électrodes (avec un rodage ou un fritté) ont **toutes présenté une chute à un moment donné**, ce qui signifie qu'a priori ce n'est pas le diaphragme qui est à l'origine des phénomènes observés.

De plus, malgré la présence des particules colloïdales d'hématite ou de goethite, l'écoulement de KCl mesuré pour une électrode combinée munie d'un fritté reste assez constant au cours du temps quels que soient le pH, l'agitation ou la nature de la suspension (**Figures 4-6 et 4-7**).

Le comportement des courbes de saturation de la goethite ou de l'hématite (chute de la densité de sites) ne serait donc pas lié à l'encrassement du fritté comme nous l'avions pensé initialement.

Cela paraissait en effet l'explication la plus simple et la plus logique. Si on suppose un encrassement progressif du fritté (dispersion ou agrégation des particules suivant le pH) c'est-à-dire une diminution de l'écoulement de KCl, cela signifie que l'étalonnage réalisé initialement n'est plus valable. Un changement de pente d'étalonnage ou de pH d'asymétrie se produit alors et pourrait être à l'origine du comportement des courbes de saturation. Cette explication est cohérente avec les observations sur la **Figure 4-10**, c'est-à-dire un changement de comportement suivant l'état de l'électrode combinée. Une électrode neuve ou régénérée avec un bain acide (a priori pas d'encrassement du fritté) n'entraîne pas l'apparition d'une chute de la courbe contrairement à une électrode utilisée pendant plusieurs mois sans nettoyage à l'acide. Notons également qu'entre chaque titrage, l'électrode est brossée soigneusement, rincée et que les paramètres d'étalonnage restent relativement constants quel que soit l'état de l'électrode. Cela signifie que s'il y a encrassement, il est totalement réversible par simple lavage !

Cependant, si le lavage à l'acide permet de nettoyer le fritté, il a également des conséquences sur l'électrode de verre qui se trouve alors régénérée d'où l'idée que les phénomènes observés pourraient également être dus à l'électrode de mesure.

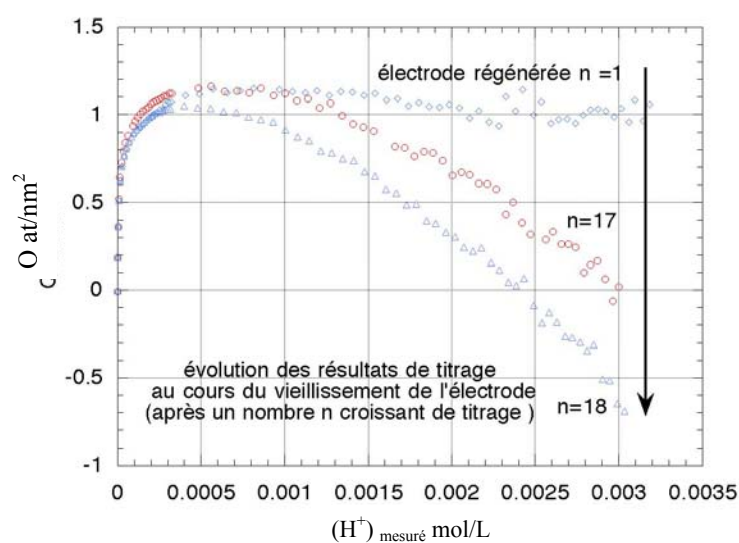


Figure 4-10 : Courbe de saturation des sites de surface de l'hématite obtenue avec une électrode combinée juste après un lavage acide et après n titrages. L'hématite est une poudre formée par grains de granulométrie de l'ordre de 300 nm qui peuvent former des agrégats. La taille de ces particules est bien inférieure au diamètre des pores du fritté donc a priori elles pourraient colmater le fritté et provoquer un décalage du pH d'asymétrie ou une modification de la pente de l'électrode responsable du comportement de la courbe de saturation des sites.

Remarque concernant l'utilisation d'électrodes séparées :

L'intérêt d'utiliser des systèmes d'électrodes séparées vient du fait que l'électrode de référence peut, dans ce cas, ne pas être en contact direct avec la solution qui contient la suspension, grâce à l'utilisation d'un tube à électrolyte intermédiaire muni d'un rodage démontable. Interposer ce tube revient à rajouter un **potentiel de diaphragme** et des potentiels de diffusion.

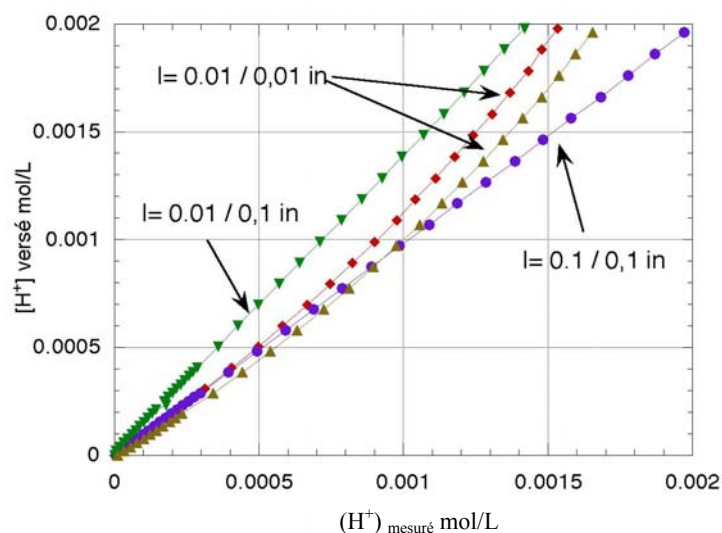


Figure 4-11: Comparaison des courbes de titrage de 50 mL de NaNO_3 par ajout d'acide 0,1M en utilisant un système d'électrodes séparées et pour plusieurs valeurs de la force ionique de la solution et de celle de l'électrolyte à l'intérieur du tube intermédiaire (noté in). **Courbe 1 :** $I = 0,1 \text{ M} / \text{in } 0,1 \text{ M}$ **Courbe 2 :** $I = 0,01 \text{ M} / \text{in } 0,01 \text{ M}$ **Courbe 3 :** $I = 0,01 \text{ M} / \text{in } 0,1 \text{ M}$.

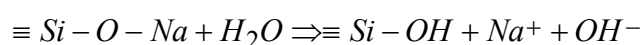
Le problème est de savoir quel électrolyte mettre dans ce deuxième tube (le premier contenant l'électrode de référence étant remplie de KCl 3M). Cet électrolyte doit servir de pont salin entre la solution de mesure et l'électrolyte KCl 3M de l'électrode de référence. L'emploi d'un électrolyte

intermédiaire avec une faible conductivité ($I = 0,01M$) fausse les mesures. La linéarité de la réponse de l'électrode (**Figure 4-11**) n'est plus assurée. Un tel comportement pose des problèmes lorsqu'on veut utiliser comme électrolyte intermédiaire le même électrolyte que celui utilisé pour la suspension et si cet électrolyte possède une faible force ionique (problème dès $I = 0,01 M$).

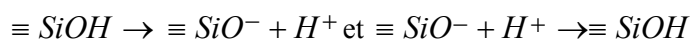
❖ Electrode de verre ou électrode de mesure

Description :

Les électrodes de verre fabriquées à base de silice contiennent également en quantité des ions alcalins (Na, Li, K). La couche de surface de ces électrodes, une fois au contact de la solution, va subir un processus d'échange d'ions suivant une réaction du type:



Il faut environ 70 h de conditionnement dans de l'eau pour qu'une électrode neuve soit totalement recouverte d'une couche d'OH et que son potentiel électrochimique devienne constant. Pendant cette période, le relargage par l'électrode d'ions Li^+ , Na^+ et de SiO_2 peut être mesuré. Dans le cas de Na^+ , cette quantité est de l'ordre de 2 $\mu mol/L$ après 125 h en solution. Finalement, on estime la capacité d'échange en surface de l'électrode de verre à $10^{-9} mol / cm^2$. C'est cette capacité d'échange qui fait d'elle une sonde sensible aux ions H^+ . En effet, suivant la quantité de H^+ en solution, les groupements de surface $\equiv SiOH$ vont être déprotonés ou reprotonés suivant les réactions :

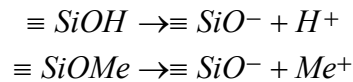


La cinétique de ces réactions va imposer la vitesse à laquelle l'électrode va réagir aux variations de pH. La variation de la charge de surface de la membrane externe de l'électrode va modifier le potentiel mesuré, variation reliée à $[H^+]$ mol/L dans le milieu par l'équation de Nernst (équation 6).

Lorsque les mesures se font dans des conditions particulières, par exemple à haute ou basse température (augmentation de la résistance de la membrane, utilisation de verre U ou T), dans des solutions de haute alcalinité ou à pH très élevé ou avec des solutions contenant de l'acide fluorhydrique HF (attaque de la membrane de verre = dissolution), l'utilisation d'une électrode de mesure munie d'une membrane de verre spécifique peut pallier les perturbations engendrées par le milieu ou les conditions.

Lorsqu'une électrode de verre entre en contact avec une solution contenant des anions ou des cations autres que H^+ ou OH^- , il peut se produire une **adsorption de ces ions sur la membrane**. Galster (1991) fait allusion à une 'erreur alcaline' (ou 'erreur sodium') qui peut se produire au-dessus de pH 9 lorsque le milieu contient du sodium ou d'autres ions alcalin. En effet, on suppose que seuls les ions H^+ réagissent avec les groupes SiOH alors que les ions alcalin peuvent également participer aux

réactions. Si on considère les réactions :



on obtient :

$$U = U_o + U_N \log(\gamma_{H^+} + K_{H,Me} \gamma_{Me^+})$$

U étant le potentiel mesuré, U_o le potentiel regroupant les autres potentiels de jonction a priori constants, U_N étant le potentiel de Nernst $\frac{RT}{F \log(e)}$ et $K_{H,Me}$ une constante de sélectivité.

Dans notre cas, une erreur de type ‘alcaline’ pourrait être à l’origine de la chute de la courbe de saturation des sites en milieu basique. En effet, nous utilisons comme électrolyte lors des titrages du nitrate de sodium. Cette hypothèse semble en partie confirmée par le fait que la chute de la courbe de saturation des sites survient à partir de pH moins acides lorsque la force ionique diminue. Enfin, une électrode de verre ‘usagée’ dont la couche de surface est altérée (présence de cavité par exemple) serait capable de fixer plus de cations qu’une électrode neuve ce qui expliquerait nos observations **Figure 4-10**.

Cependant, que dire des courbes obtenues dans la partie acide des titrages et dont le comportement est similaire ? Galster fait allusion à une ‘**erreur acide**’ pour des pH très bas (cas des acides concentrés) mais cela ne correspond pas à nos conditions de mesure.

En somme, nous ne pouvons qu’émettre des hypothèses concernant la ou les origines du phénomène qu’on observe sur les courbes de saturation des sites de la goethite ou de l’hématite. En présence de particules solide de taille de l’ordre de quelques centaines de nm au plus, on peut imaginer qu’il se produit une réaction ou un échange entre un des composants de la solution et la membrane de verre (sorption d’ions Fe^{2+} issus de l’oxyde, de Na^+ ou NO_3^- de l’électrolyte, des impuretés SO_4^{2-} , Ca^{2+} , CO_3^{2-} qui possèdent chacune une affinité par rapport à la silice) ou bien qu’il se produit un dépôt de particules solides ou de colloïdes directement sur la membrane (bien visible en milieu acide). Ces sorptions doivent en principe dépendre du pH de la solution et de l’état de la membrane de verre. Elles devraient se manifester au cours des mesures de pH, non pas par un temps de réponse plus long, mais plutôt par un décalage du point zéro ou une diminution de la pente d’électrode.

❖ **Autres facteurs influençant la mesure du pH**

- **Influence de l’agitation et de la température**

Pendant très longtemps, l’explication du fonctionnement des électrodes s’est faite uniquement en utilisant la description des électrochimistes avec les équations rédox et l’équation de Nernst et non pas les capacités et l’équation de Boltzman alors que les électrodes de verre font appel à la théorie de double couches. Ainsi, pendant très longtemps, l’influence de l’agitation et de la température sur les

mesures de pH n'a pas été comprise. Cheng (2001) a étudié les effets de la température et de l'agitation et tente de les expliquer en introduisant une troisième couche de contre-ions au-delà de la seconde couche à l'interface solution - membrane de verre de l'électrode de mesure, couche dont le potentiel $U = Q/C$ change suivant les conditions (température et agitation).

Galster (1991) discute également de cet effet qui peut entraîner des erreurs sur la détermination du potentiel de l'ordre de 40 mV. Cet auteur observe dans les suspensions une erreur de mesure dont l'amplitude dU peut être décrite de manière empirique par : $dU = +/- B \log v$ où B est un facteur dépendant des conditions hydrodynamiques et v la vitesse d'agitation de l'échantillon.

- **Effets des suspensions suivant la manière de prendre un pH**

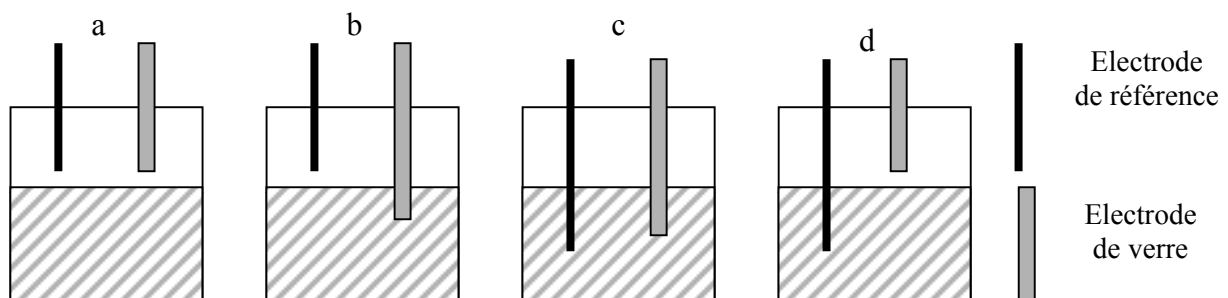


Figure 4-12 : Representation des différentes manières de prendre un pH avec un système d'électrodes séparées. On peut positionner l'électrode de verre ou l'électrode de référence, soit dans la suspension, soit dans le surnageant au-dessus de la suspension décaantée.

Arnold (1978), Galster (1991), Yang (1989) ou Oman (1991) suggèrent qu'il existe plusieurs manières de mesurer le pH d'une suspension suivant la position de l'électrode de verre et de l'électrode de référence par rapport au surnageant (limpide) et à la partie de la suspension contenant le solide (après décaantation de la suspension). Nous avons remarqué également lors de nos expériences des différences entre les mesures de pH réalisées avec une électrode combinée placée au niveau du surnageant d'une suspension non agitée ou bien au niveau de cette même suspension agitée ou bien de son filtrat.

Galster suggère qu'il existe trois effets possibles : le premier est attribué à l'électrode de mesure. Il est mis en évidence lors des mesures de pH de certaines suspensions (alumine gamma par exemple). On montre que la position de l'électrode de référence n'influence pas le pH alors qu'il varie suivant la position de l'électrode de verre. Le second effet est lié à l'électrode de référence. Enfin, un troisième effet ou 'effet Donnan' a pour origine la différence de potentiel électrochimique entre la suspension solide décaantée et le surnageant limpide. Dans ce cas, le plan séparant les deux parties joue le rôle d'une membrane invisible qui introduit des potentiels de jonction supplémentaires dans la chaîne de mesure du pH. Cet effet n'intervient pas, en principe, dans notre cas, puisque les suspensions sont agitées au cours des titrages que nous avons réalisés.

4.1.1.5 Conclusion

Pour obtenir de bonnes mesures de pH, il faut être attentif à de nombreux phénomènes:

- ✓ La **dérive des électrodes** lorsque les expériences durent plusieurs jours. Il est nécessaire d'étalonner quotidiennement les électrodes à l'aide de tampons jetables et en réalisant le titrage d'un 'blanc' avant chaque titrage d'une suspension. On s'assure ainsi du bon fonctionnement de l'électrode,
- ✓ La **stabilité en température**. La température doit être maintenue constante pour s'assurer que la pente de l'électrode, le produit ionique de l'eau K_w ou les constantes acide-base K_a , sont constantes,
- ✓ **L'agitation des suspensions** doit être constante et homogène pour l'ensemble des titrages,
- ✓ **L'écoulement de KCl** dans le milieu, provenant des électrodes de référence, peut modifier la force ionique du milieu lorsque celle-ci est faible. D'autre part, il faut s'assurer que les ions (Cl^- ou K^+) ne vont pas interagir avec le solide (possibilité de sorption sur le solide),
- ✓ **L'encrassement du diaphragme** provoqué par l'accumulation de particules solides ou bien par précipitation d'un des éléments de l'électrolyte avec les ions Ag^+ peut fausser les mesures de potentiel. L'emploi d'électrodes munies d'un rodage pour faciliter le nettoyage dans le premier cas, ou d'un tube à électrolyte intermédiaire pour séparer l'électrode de référence de la solution dans le second cas, sont des solutions pour pallier ces problèmes de mesure,
- ✓ Le **vieillessement des électrodes** se manifeste le plus souvent sur l'électrode de verre par une chute de la pente déterminée lors de l'étalonnage. Les électrodes utilisées pour titrer les suspensions de poudres, en particulier les oxy-hydroxydes de fer, voient leur durée de vie diminuer.

L'ensemble de ces paramètres, ainsi que les effets de suspension, peuvent être à l'origine de perturbations lors de la détermination graphique du PZC par intersection de plusieurs courbes de titrages à différentes forces ioniques ou bien lors de la modélisation des courbes de charges.

L'influence de la présence de particules solides sur les mesures de pH, et plus généralement sur les mesures électrochimiques, devrait certainement faire l'objet de recherches plus approfondies, mais ce travail long et minutieux ne pouvait pas entrer dans le cadre de cette thèse.

Remarque: Après avoir comparé les avantages et inconvénients de chaque type d'électrode, nous avons choisi d'utiliser des **électrodes combinées** pour réaliser l'ensemble des titrages potentiométriques et des mesures en batch dont les résultats sont présentés dans le **Chapitre 7**.

4.1.2 Les titrages potentiométriques

Les titrages potentiométriques ou titrages acide-base reposent sur un principe connu depuis longtemps. Cette méthode de mesure consiste à trouver le 'titre' (ou concentration) inconnu d'une solution aqueuse A en utilisant une seconde solution B dont le titre est connu. Il suffit alors de faire réagir progressivement suivant une stoechiométrie déterminée la solution A avec la B. Le titre sera calculé à partir du volume versé de solution B pour atteindre **l'équivalence**. (Par exemple neutralisation d'un acide par une base)

Ce qui est plus récent, par contre, c'est l'application de cette méthode pour titrer une suspension de particules solides. Les titrages potentiométriques représentent une méthode **simple** pour déterminer les propriétés acido-basiques des surfaces des solides sous forme de poudre à condition de respecter scrupuleusement un certain nombre de **précautions** afin d'assurer la précision et la reproductibilité des résultats et d'être sûr de mesurer effectivement les **propriétés intrinsèques** du matériau.

4.1.2.1 Matériel

Nous avons utilisé une **chaîne de titrage automatique** comportant :

- une **burette automatique** (DOSIMAT Metrohm 665) pilotée par ordinateur grâce à un programme élaboré en turbo pascal (possibilité de régler les ajouts d'acide ou de base à intervalle de temps régulier suivant la zone de pH). L'embout de la pipette, qui distribue l'acide ou la base, trempe dans la solution et est muni d'une soupape anti-diffusion afin d'éviter toute contamination parasite par de l'acide ou de la base pendant le titrage (certaines expériences durent 24 h).
- un **pHmètre Metrohm 713** et une **électrode combinée** Metrohm (ref: 60228000). Ce type d'électrode de pH se caractérise par une bonne sensibilité, une grande stabilité compte tenu des traitements qu'on lui fait subir et une vitesse d'enregistrement des variations d'activité correcte.

Les **solutions** sont préparées à l'aide d'**eau UHQ 16 Mohms** (eau purifiée par action conjointe de charbons actifs et de résines) et sont employées rapidement (quelques jours) pour éviter le développement de microorganismes, d'algues ou l'accumulation de carbonates. Les acides et les bases, déci ou centi molaires, sont réalisés à partir de NORMADOSESTM concentrées. Les solutions de soude sont réalisées et conservées en sac à gant sous azote, hors CO₂.

Afin de fixer la force ionique des suspensions de poudre, des ions 'indifférents', c'est-à-dire ne présentant a priori pas de sorption 'spécifique' sur les matériaux étudiés, ont été utilisés comme sel de fond pour les électrolytes en l'occurrence NaNO₃, sel commercial de la marque Prolabo.

4.1.2.2 Méthode

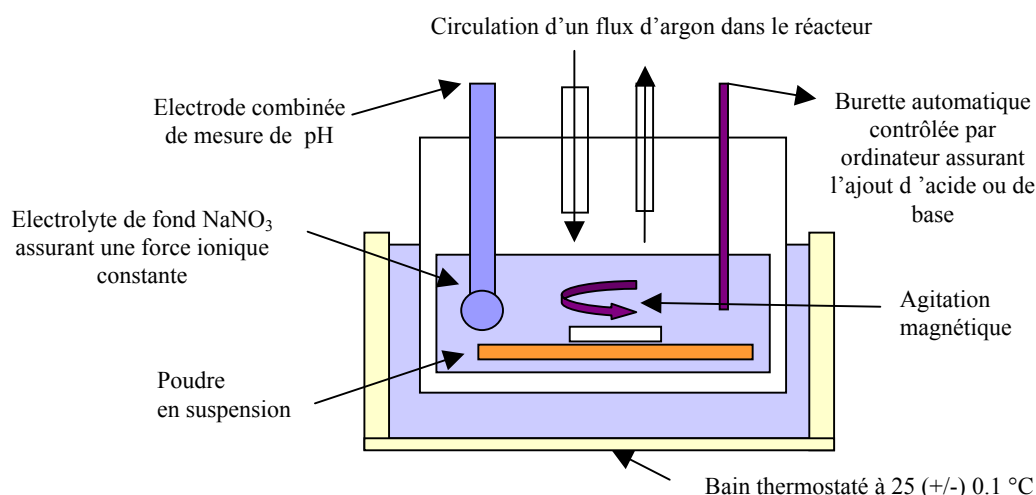


Figure 4-13 : Schéma du montage de la cellule utilisée pour réaliser les titrages potentiométriques.

On réalise une suspension avec X mg de poudre et 50 mL d'électrolyte à force ionique donnée, dans des récipients en polyéthylène que l'on met à agiter, à l'air, dans un agitateur va-et-vient thermostaté à 25°C pendant une **durée T1** qu'on estime suffisante pour permettre l'hydroxylation de la surface du matériau étudié.

Après agitation, la suspension **fermée hermétiquement** est placée sous un **flux d'argon** positionné au-dessus de la solution. Ce flux est humidifié par passage dans un barboteur d'eau UHQ et débarrassé de traces résiduelles de CO₂ par passage sur des grains d'hydroxyde de sodium. Un **bain thermostaté** maintient la température tout au long du titrage à 25 (+/-) 0.01°C. L'agitation de la suspension se fait par l'intermédiaire d'un barreau aimanté en téflon (rotation environ 350 tours /min). Cette agitation doit permettre une bonne **homogénéisation de la suspension** afin d'atteindre plus ou moins rapidement l'équilibre après chaque ajout.

La méthode consiste à réaliser un **titrage appelé 'blanc'** (titrage de l'électrolyte seul) puis un **titrage avec le solide** en conservant le même étalonnage et les mêmes conditions. En comparant la quantité d'acide ou de base versée à la quantité d'ions H⁺ détectés en solution par l'électrode de pH, la quantité d'ions H⁺ ou OH⁻ fixés sur le solide peut être alors calculée.

Les titrages seront réalisés suivant le cas soit '**en deux parties**' soit par '**aller-retour**'.

- La **première méthode** consiste à titrer séparément la partie acide et la partie basique en utilisant deux suspensions distinctes. Le titrage est effectué après un **temps T1** d'agitation et un **temps T2** de décarbonatation sous argon qui permet la stabilisation du pH de départ (c'est la méthode choisie pour titrer l'alumine γ).
- La **seconde méthode** par 'aller-retour' consiste à réaliser le titrage en commençant par un titrage acide ('**descente acide**') puis à laisser la suspension agitée à pH acide pendant une **durée T3** afin

de permettre la décarbonatation de la solution (et du solide). Une telle méthode n'est envisageable évidemment que pour les solides dont la dissolution au pH faiblement acide est faible voire nulle (c'est le cas des oxy-hydroxydes de fer). Ensuite, s'enchaînent un titrage par la base ('aller'), puis un titrage par l'acide ('retour').

Les différents paramètres de la **méthode de titrage 'optimisée'** utilisée pour la goethite, l'hématite ou l'alumine sont exposés dans la partie 'Résultats sur les oxy-hydroxydes' **Tableaux 7-1 et 7-2**. La mise au point de la méthode de titrage la plus adéquate ainsi que le choix du matériel (type d'électrode) pour un matériau inconnu va dépendre fortement des caractéristiques de ce matériau.

4.1.2.3 Description de la méthode de traitement des courbes de titrage

Prenons comme exemple le titrage de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (suspension 2 g/L, poudre non lavée) réalisés en deux parties après une agitation préliminaire de 15 j et une décarbonatation de 2 h sous argon, avec pour électrolyte de fond NaNO_3 I = 0,1 et 0,01 M.

On procède au titrage en ajoutant NaOH 0,01M ou HNO_3 0,01M avec une cinétique ajustée par rapport au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre (ni trop long pour éviter la dissolution du matériau, ni trop court pour tenir compte de la porosité du matériau). Cinétique imposée dans la partie acide : ajouts de 0,1 mL toutes les 7 min pour pH 5,5 - 9, de 0,1 mL toutes les 5 min pour pH 4,6 - 5,5, de 0,2 mL toutes les 3 min pour pH 3,5- 4,6 et de 0,2 mL toutes les 2 min pour pH 0 - 3,5. Dans la partie basique, ajout de 0,1 mL toutes les 5 min pour pH 8-10,8 et de 0,2 mL toutes les 5 min pour pH 10,8-14.

Concernant la **Figure 4-14** :

A : Courbe de titrage du blanc (I= 0,1 M) et courbes de titrage d'une suspension d'alumine avec I = 0,1 et 0,01M réalisées dans les mêmes conditions que le blanc (titrage en deux parties).

B : Courbe de charge Q (mol/mol) en fonction du pH. Cette courbe est calculée en soustrayant le blanc et en corrigeant l'effet de la solubilité du matériau (explication de la méthode de correction dans la partie 'Résultats de titrage potentiométrique')

C : Courbe de saturation des sites dans la partie acide (C1) et dans la partie basique (C2) du titrage en **représentation (1)**

D : Courbe de saturation des sites dans la partie acide du titrage en **représentation (2)**

La représentation (1) consiste à tracer $(\text{H}^+)_{\text{mesuré}}$ en mol/L en fonction de $[\text{H}^+]_{\text{versé}}$ en mol/L. La différence d' H^+ entre la courbe de blanc et la courbe de titrage de la suspension dans la partie où ces deux courbes semblent parallèles donne **la densité de sites de surface**. Cependant, avec ce type de représentation on ne tient pas compte des effets de dilution. Aussi, on préférera la **représentation (2)** qui consiste à tracer la courbe de charge Q en fonction de $(\text{H}^+)_{\text{mesuré}}$ en mol/L. La densité de sites de surface est donnée par le palier horizontal de cette courbe. Or dans le cas de l'alumine, la

représentation 2 montre que ce palier n'est pas atteint contrairement à ce que pouvait laisser supposer la représentation 1.

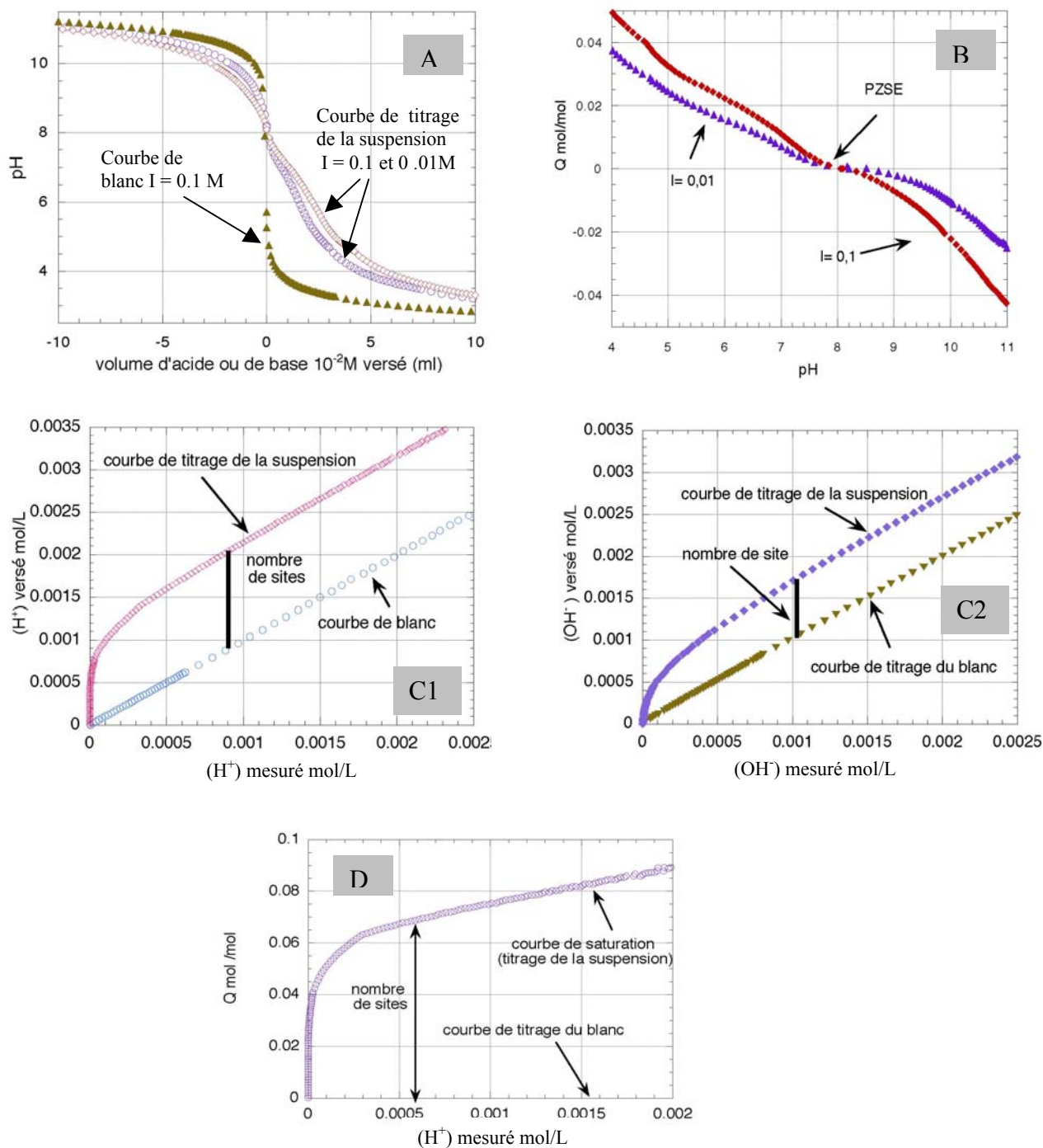
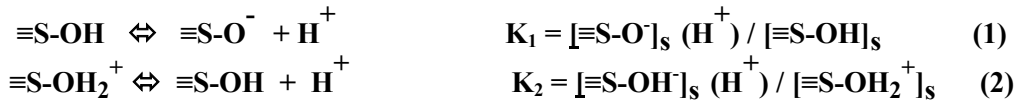


Figure 4-14 : Résultats obtenus par titrages potentiométriques de l'alumine- γ .

Description du calcul de la charge de surface

Dans le cas d'une modélisation par complexation de surface, l'interface oxyde électrolyte peut être décrit par un ensemble de sites amphotères $\equiv\text{S-OH}$ qui vont réagir en fonction du pH de l'électrolyte de la manière suivante :



- $[\equiv\text{S-X}]_s$ (en mol/L) désigne des quantités de sites du solide,
- (X) en mol/L représente l'activité de l'espèce X.

D'après la relation d'électroneutralité de la suspension, la charge de surface est définie par :

$Q \text{ (mol / L)} = [\equiv\text{S-OH}_2^+]_s - [\equiv\text{S-O}^-]_s = [\text{NO}_3^-] - [\text{Na}^+] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (3)$

$$\begin{aligned} Q \text{ (mol/kg)} &= Q \text{ (mol / L} * V_{\text{tot}} / m) \\ Q \text{ (C/m}^2) &= Q \text{ (mol/kg} * F / S_p) \\ Q \text{ (at/nm}^2) &= Q \text{ (mol/kg} * 6,02 * 10^5 / S_p) \end{aligned}$$

- V_{tot} : volume total de solution (en tenant compte de la dilution due à l'acide ou la base ajoutée),
- m : masse de solide dans la suspension,
- F : constante de Faraday,
- S_p (m^2/kg) : surface spécifique du solide étudié.

La quantité d'ions H^+ ou d' OH^- sorbés en surface est calculée en 'soustrayant' le blanc de la courbe de titrage de la suspension, c'est-à-dire **pour un même pH**, en soustrayant la quantité d'ions H^+ ou OH^- versé pour le blanc de la quantité d'ions H^+ ou OH^- versée dans la suspension solide. Pour réaliser cette soustraction, il est nécessaire de **modéliser la courbe de blanc**.

La relation d'électroneutralité (3) écrite pour le blanc (4) donne :

$$Q \text{ (mol/L)} = 0 = [\text{NO}_3^-]_{\text{bl}} - [\text{Na}^+]_{\text{bl}} + [\text{OH}^-]_{\text{bl}} - [\text{H}^+]_{\text{bl}} \quad (4)$$

Si on introduit les coefficients d'activités des ions H^+ et OH^- en solution, on obtient :

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{bl}} - [\text{Na}^+]_{\text{bl}} = \frac{(H^+)_{\text{bl}}}{\gamma_{H^+}} - \frac{K_w}{(H^+)_{\text{bl}} \times \gamma_{OH^-}} \quad (5)$$

$$\text{On trace : } [\text{H}^+]_{\text{bl}} \text{ versé} = f((H^+)_{\text{bl}} \text{ mesuré}) \quad (6)$$

Les indices 'bl' et 's' font référence respectivement aux mesures réalisées sur le blanc et sur la suspension de poudre. K_w est la constante d'ionisation de l'eau.

Les valeurs de γ sont obtenues par ajustement de la courbe de blanc (6) par une expression de type :

$$\frac{(H^+)_{\text{bl}}}{\gamma_1} - \frac{K_w}{(H^+)_{\text{bl}} \times \gamma_2}$$

en supposant que les mesures obtenues à l'aide des électrodes donnent l'activité (H^+). Les coefficients γ_1 et γ_2 ainsi déterminés sont en fait des '**coefficients correctifs**' par

rapport à l'idéalité. En fait, ils englobent les coefficients d'activités théoriques γ_{H^+} et γ_{OH^-} ainsi que d'autres paramètres probablement liés au matériel et à la mesure (réponse des électrodes, potentiels de jonction...).

La quantité de charge présente en surface se calcule alors en introduisant les coefficients γ_1 et γ_2 dans l'expression (3) :

$$Q \text{ mol/L} = [≡S-OH_2^+]_s - [≡S-O^-]_s = ([NO_3^-] - [Na^+])_{s,versé} - \left(\frac{(H^+)_s}{\gamma_1} - \frac{K_w}{(H^+)_s \times \gamma_2} \right)$$

$$Q \text{ mol/L} = (Ca - Cb)_s - (Ca - Cb)_{bl}$$

Remarques concernant le titrage du 'blanc' et la méthode utilisée pour soustraire le 'blanc' de la courbe de titrage de la suspension solide.

En premier lieu, le titrage qu'on appelle '**blanc**' peut être réalisé de différentes manières :

- le **filtrat de la suspension** après titrage peut être utilisé pour réaliser le 'blanc'. On tient compte dans ce cas des espèces dissoutes, cependant il est nécessaire de faire attention aux colloïdes qui sont susceptibles de rester dans les solutions après filtration,
- le **titrage de l'électrolyte utilisé** pour la suspension est la méthode la plus couramment employée (méthode que nous avons adoptée),
- Un **blanc 'théorique'** peut également servir au calcul de la charge. Les coefficients d'activité théoriques calculés le plus souvent par la formule de Debye et Hückel (voir **Annexe 1**) sont alors utilisés et les imperfections des électrodes ignorées.

Or le **type d'électrode** joue un rôle important dans la détermination des coefficients γ (voir **Figure 4-16**). En effet, les coefficients γ obtenus avec une électrode combinée sont différents de ceux obtenus avec des électrodes séparées (**Tableau 4-3**) et leurs valeurs sont la plupart du temps différentes de celles des γ théoriques.

Notons en particulier le sens de variation des coefficients mesurés dans la partie acide en fonction de la force ionique auquel nous ne pouvons donner explication à l'heure actuelle. En effet, leur évolution se fait dans le sens inverse de ce qui est prévu par la théorie, c'est-à-dire une augmentation des valeurs de γ alors que la force ionique diminue. Ceci confirme que les coefficients γ expérimentaux tiennent compte de facteurs autres que les seuls coefficients d'activité.

On note cependant que les coefficients γ pour $I = 0,1M$ (= force ionique de l'acide ajouté) sont proches des valeurs théoriques calculées par la formule de Debye et Hückel. Pour comparaison, on trouvera, en **Annexe 1**, la représentation des courbes de titrages des blancs dans la partie acide ainsi que les valeurs théoriques des coefficients d'activité calculés d'après les formules de Davis ou de Debye et Hückel.

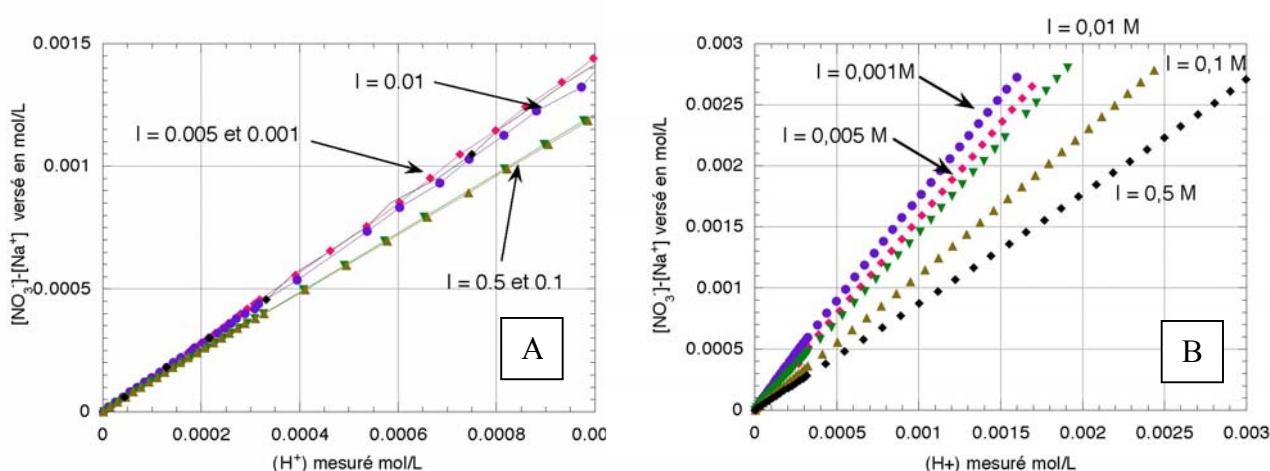


Figure 4-15 A- Courbes de titrage des blancs dans la partie acide (HNO₃ 0,1M) obtenues avec une électrode combinée pour des électrolytes de force ionique I = 0,001, 0,005, 0,01, 0,1 et 0,5 M. B- Courbes de titrage des blancs obtenues dans les mêmes conditions que précédemment avec un système d'électrodes séparées (électrolyte intermédiaire NaNO₃ 0,1M).

Force ionique	I = 0,5M		I = 0,1M		I = 0,01M	
	Electrode a	Electrode b	Electrode a	Electrode b	Electrode a	Electrode b
Gamma H ⁺ mesuré	0,95	1,12	0,83	0,88	0,75	0,68
Gamma H ⁺ théorique*	0,76		0,85		0,92	
Gamma OH ⁻ mesuré	0,64	/	0,76	/	0,84	/
Gamma OH ⁻ théorique*	0,64		0,77		0,90	

- calcul par la formule de Debye et Hückel

•

Tableau 4-3 : Comparaison des valeurs théoriques des coefficients d'activité calculés par la formule de Debye et Hückel pour différentes forces ioniques et des valeurs de gamma obtenues expérimentalement lors du dosage d'un blanc à force ionique I grâce à une électrode combinée (électrode a) ou bien en utilisant un système d'électrodes séparées - électrolyte intermédiaire NaNO₃ 0,1M - (électrode b)

L'utilisation de des coefficients γ théoriques (lorsqu'ils sont différents des coefficients trouvés expérimentalement) introduit une erreur dans le calcul de la charge qui se traduit le plus souvent par une modification du palier de saturation (voir **Figure 4-15**).

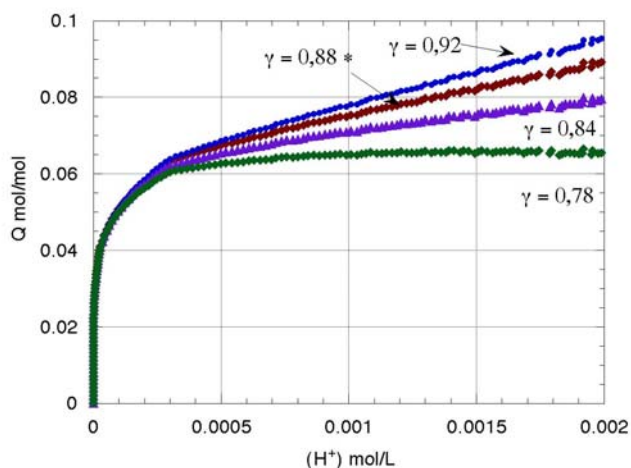


Figure 4-16 : Courbes de saturation de l'alumine - γ en milieu acide non corrigées de l'effet de la solubilité (voir **Chapitre 7**). Le coefficient γH^+ trouvé lors de la modélisation de la courbe de blanc expérimentale (titrage du blanc réalisé juste avant le titrage de la suspension et modélisé par la méthode que nous avons décrite précédemment) est égal à 0,88. Cette courbe correspond à celle représentée **Figure 4-14 D**. Nous avons représenté également à partir des mêmes données expérimentales les courbes de charge correspondant aux coefficients $\gamma H^+ = 0,92, 0,84, 0,78$, valeurs arbitraires introduites dans le calcul.

Notons que dans le cas de l'alumine- γ , une modification du coefficient γ peut faire apparaître un palier horizontal sur la courbe de saturation calculée, palier qui n'existe pas sur la courbe mesurée. Cette absence de palier est en fait la manifestation d'un processus chimique, la dissolution et non d'une simple erreur de manipulation. On note également que les variations les plus fortes interviennent généralement pour les pH relativement acide ou basique c'est-à-dire hors de la 'zone de neutralité' pH 5-10 où se fait généralement la modélisation de la courbe de charge afin d'obtenir les constantes acido-basiques du solide.

En second lieu, si des blancs expérimentaux sont utilisés, pour obtenir la courbe de charge, il est nécessaire de **modéliser cette courbe de blanc** afin de pouvoir soustraire pour un même pH le volume d'acide ou de base ajouté dans le blanc de celui ajouté dans la suspension. Dans notre cas, une équation du type $(x/\gamma_1 - (K_w) / (\gamma_2 * x))$ permet d'ajuster la courbe de blanc cependant d'autres méthodes comme un ajustement par interpolation ou bien par spline cubique sont susceptibles convenir. De légères variations de charge suivant la méthode utilisée peuvent apparaître surtout dans la zone proche de la neutralité (variation de PZC : au plus de 0,1 unité de pH).

Compte tenu qu'une faible variation de la valeur de γ peut entraîner une forte modification de la courbe de charge, **la qualité des blancs expérimentaux** est par conséquent essentielle. Ces coefficients que l'on détermine se modifient si des carbonates sont présents en solution, si la température varie même légèrement, si la quantité de poudre ou le volume de la suspension ou bien les ajouts d'acide ou de base délivrés par la burette ne sont pas assez précis ou si la concentration de l'acide ou de la base n'est pas tout à fait exacte (les dilutions varient d'une préparation à l'autre et la concentration des OH^- est modifiée en présence de CO_2). Au final, ces paramètres, s'ils ne se cumulent pas, modifient peu la valeur du PZC (au plus 0,1 unité de pH).

4.2 Zétamétrie

4.2.1 Principe

Lorsqu'elles se déplacent dans un liquide, les particules entraînent une partie de leur double couche électrique, ce qui crée un plan de cisaillement au niveau de la couche diffuse. On définit le potentiel zêta (noté ζ) comme la différence de potentiel entre ce plan de cisaillement et le cœur de la solution. Ce potentiel peut être calculé à partir des mesures de **mobilité électrocinétique** μ_e des particules, la charge électrocinétique étant la charge portée par le plan de cisaillement (différent en principe de la charge de surface de la particule).

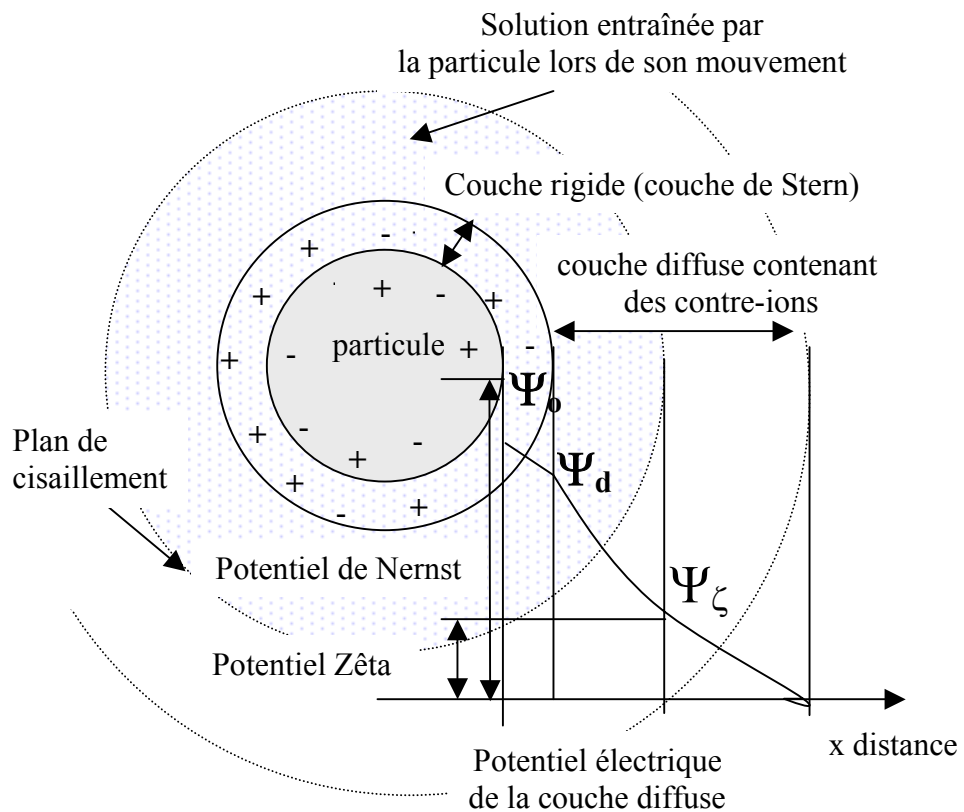


Figure 4-17 : Représentation des différentes couches liquides entourant une particule solide chargée.

La relation entre ζ et μ_e repose sur la **théorie de Gouy-Chapman** et fait appel à la relation de Smoluchowski, basée sur l'approximation $\kappa r \gg 1$ où κ^{-1} est la constante de Debye et Hückel correspondant à l'épaisseur de la double couche et r le rayon de la particule supposée sphérique. Pour des suspensions en solutions aqueuses à 25°C, l'équation de Smoluchowski se réduit à :

$$\zeta (\mu\zeta) = 12.9 \mu_e$$

Le point isoélectrique (PIE) d'un solide correspond alors à la valeur du pH de la solution pour laquelle le potentiel zêta est nul. Le PIE sera confondu avec le PZC lorsqu'il ne se produit pas de sorption

spécifique (adsorption uniquement d'ions H^+ et OH^-). En effet, au PZC, la charge globale en surface de la particule est nulle et donc le potentiel de surface se confond avec le potentiel zêta.

La mobilité électrophorétique des particules de poudre étudiée a été mesurée à l'aide d'un **zétamètre**. Le fonctionnement de cet appareil est basé sur la vélocimétrie laser doppler (LVD) c'est-à-dire la mesure des décalages de fréquence dus à l'effet Doppler enregistrés entre le faisceau lumineux incident et le faisceau diffracté sur une particule en mouvement, le décalage Doppler étant directement relié à la vitesse de la particule (voir **Annexe 4** pour plus de détails).

4.2.2 Matériel et méthode

- **Matériel**

Utilisation du zétamètre DELSA (Doppler Electrophoretic Light Scattering Analyser) de type 440 de chez Coulter. Cet appareil se compose d'une source laser, d'une cellule d'analyse mobile (capillaire où l'on introduit les solutions colloïdales à mesurer), d'un banc optique qui conduit le faisceau laser initial scindé en quatre faisceaux parallèles au centre du capillaire et enfin de quatre détecteurs (photodiodes) placés à quatre angles différents.

- **Méthode**

L'appareil nécessite un étalonnage et le choix d'un certain nombre de paramètres dont les valeurs sont données en **Annexe 4**.

Toutes les mesures ont été réalisées de la même manière. Les suspensions ont été réalisées avec les poudres non lavées (1 g pour 120 mL) et une solution $NaNO_3$ 0,01M (solution non préservée de la contamination des carbonates). Les suspensions sont agitées 24h puis après centrifugation, le surnageant ne contenant que la fraction colloïdale a été prélevé. On suppose que les colloïdes possèdent les mêmes propriétés acide-base que le reste de la poudre. Le pH de ces suspensions colloïdales est fixé par ajout d'acide ou de base. Les mesures de mobilité sont effectuées après une période d'agitation de 30 min à 1 h qui permet d'atteindre l'équilibre. La mesure du pH des suspensions (sous air et à l'aide d'une électrode Tacussel) n'est réalisée qu'après les mesures de mobilité afin de préserver les suspensions de toute contamination par l'électrolyte KCl 3M qui s'écoule de l'électrode de référence.

4.3 Expériences de sorption en batch et méthode d'analyse par spectrométrie d'émission au plasma (ICP/OES)

4.3.1 Les expériences en 'batch'

La méthode en 'batch' (ensemble de n points de mesure obtenus simultanément sur n systèmes qui diffèrent suivant un seul paramètre, par exemple le pH) sera préférée à la méthode de titrage potentiométrique (obtention de n points de mesure grâce à un seul système dont l'un des paramètres caractéristiques est enregistré à intervalles de temps réguliers) dans les deux cas suivants :

- **Lorsque le temps nécessaire au système pour atteindre l'état d'équilibre est très long.** Par exemple, il est difficile de réaliser des titrages en prenant entre deux points de mesure un intervalle de temps supérieur à une journée. En effet, des problèmes de dérive ou de stabilité d'électrode peuvent apparaître alors ainsi qu'une variation de la force ionique due à KCl relâché dans le milieu par l'électrode de référence.
- **Lorsqu'on souhaite connaître la quantité d'espèce X sorbée sur un solide ainsi que les espèces issues de la dissolution du solide en fonction du pH.** Cette mesure peut être également réalisée en continu grâce à une électrode spécifique aux ions sorbés. Mais, ces électrodes n'existent pas pour tous les éléments et on rencontre souvent des problèmes d'étalonnages et de dérive.

La précision des mesures de pH dans la méthode en batch est très importante surtout lorsqu'on veut déterminer la courbe de charge d'un solide.

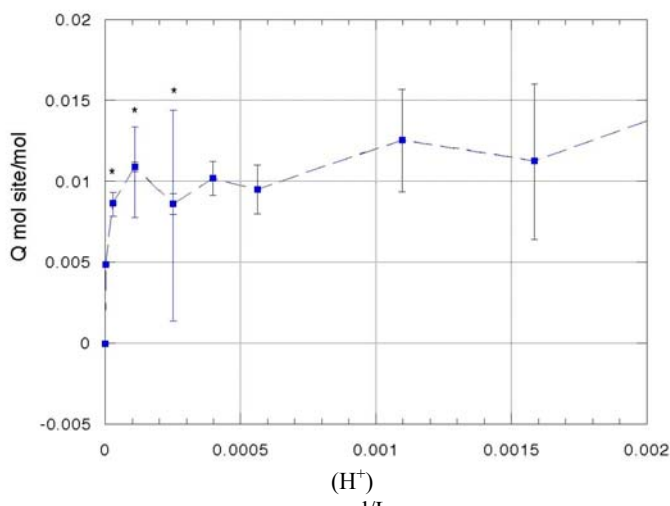


Figure 4-18 : Courbes de saturation des sites de la goethite obtenues par la méthode des batchs. Seule a été représentée la partie acide de la courbe obtenue par ajout d'acide HNO₃ 0,01M aux batchs contenant la suspension de goethite préparée avec NaNO₃ 0,1M. (Durée de l'agitation pour atteindre l'équilibre 24h, préparation sous argon). Les mesures de pH sur les suspensions agitées ont été réalisées sous flux d'argon avec une électrode combinée (identique à celle utilisée pour les titrages potentiométriques). Le pHmètre par contre ne donnait

des mesures qu'au centième de pH. Si on estime avoir obtenu des pH avec une précision de +/- 0,01 unité de pH, on obtient alors les barres d'erreur en trait plein sur la courbe de charge. Les barres d'erreur avec une étoile correspondent à une erreur de lecture de pH de 0,1 unité de pH (uniquement dans la zone de pH proche de 7)

La précision doit être absolument de l'ordre du **centième**. Or, ce n'est pas toujours évident d'obtenir une valeur de pH stable, surtout lorsqu'on est proche de la neutralité et que les mesures ne se font pas dans une cellule fermée hors d'atteinte du CO₂ de l'air. Une erreur de lecture du pH, de l'ordre du centième d'unité, a un effet tout à fait non négligeable sur le tracé de la courbe de charge d'un solide en fonction du pH ou bien sur la courbe de saturation des sites (voir **Figure 4-18**).

Remarques : toutes les mesures de pH que nous avons effectuées ont été obtenues sur la suspension agitée, à l'aide d'un pHmètre dont la précision est au millième, sous un flux d'argon qui minimise les effets du CO₂. On considère que le pH d'équilibre est atteint lorsque le pH reste stable même lorsqu'on fait varier la vitesse d'agitation.

Ces erreurs peuvent conduire à de mauvaises **interprétations** (en faisant disparaître le palier de saturation par exemple). Les paramètres déterminés à partir de la **modélisation** de telles courbes sont alors critiquables.

Le **principe des mesures de sorption en batch** consiste à réaliser un réacteur différent pour chaque point de la courbe (chaque pH), à séparer la phase solide de la phase liquide une fois l'équilibre atteint, puis à mesurer la quantité d'élément X sorbée en retranchant la quantité de X mesurée dans les filtrats de la quantité de X initiale.

La phase solide peut être séparée de la phase liquide de deux manières :

- **par filtration** : nous avons utilisé des membranes filtrantes en polyamide pur (type NL 16 de chez Schleicher & Schuell) avec des porosités de diamètre 0,2 µm (diamètre supérieur à la taille des cristallites de goethite ou d'hématite, mais inférieur à la taille des amas). La présence de colloïdes au niveau des filtrats a été mise en évidence.
- **par centrifugation** (centrifugation à 5000 tours/min or pour éliminer les colloïdes des solutions il faudrait ultra-centrifuger (30000 tours/min)).

Les **quantités d'éléments sorbés peuvent être mesurées grâce à différentes méthodes** : ICP-OES (Su, 2000), la spectrophotométrie (Parida, 1997), l'utilisation de radiotraceurs (Hingston, 1968 ; Davis, 1980), la chromatographie (Zhang, 1990), la méthode consistant à mesurer par spectrophotométrie d'adsorption atomique des vapeurs d'hydrure de sélénium formées sous l'action d'un agent réducteur. Cette méthode ne permet de quantifier que Se^{IV}. En présence de Se^{IV}, on doit procéder au préalable à la réduction de Se^{VI} en Se^{IV} par chauffage, par exemple, en présence de HCl. Cette méthode permet le dosage également d'autres éléments tels que l'arsenic (III), l'antimoine (III) le bismuth (III) le tellure (IV) (voir Sturman, 1985 ; Sanzalone, 1987)

Nous avons réalisé des batchs pour étudier à la fois la sorption des ions (H⁺) et décrire l'acido-basicité de surface des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium, mais également pour étudier la sorption du sélénium sur apatites et oxy-hydroxydes de fer.

L'étude en batch de la sorption des (H⁺) a permis d'obtenir parallèlement les courbes de solubilité en

fonction du pH des matériaux étudiés ainsi que le relargage éventuel par le matériau d'impuretés qui peuvent jouer le rôle d'ions compétiteurs. Dans le cas des apatites, la solubilité nécessite à elle seule une étude complète car il s'agit d'un problème complexe. Nous avons également mis en évidence l'effet de la cinétique sur les courbes de charge en comparant les résultats obtenus par batch (équilibres longs) et ceux obtenus par titrage potentiométrique (équilibres courts)

Notons enfin que certains matériaux, notamment **les apatites** et plus généralement les phosphates, ont un effet tampon très marqué. Dès la mise en contact du solide avec la solution, le pH initial se modifie fortement. Ensuite, la solubilité du matériau peut entraîner une forte variation du pH au cours de l'agitation de la suspension pour atteindre l'équilibre. Il est alors difficile d'obtenir des points pour certains pH. Une autre manière de procéder permet d'obtenir des batchs dont le pH reste constant tout au long de l'équilibre. Il suffit d'ajuster le pH des suspensions au cours de l'agitation à l'aide d'un programme automatique de distribution d'acide ou de base contrôlée par le pH donné par une électrode qu'on laisse dans la suspension (cette méthode prend beaucoup plus de temps car les points doivent être obtenus les uns après les autres)

4.3.2 Principe des mesures réalisées par ICP/OES

L'ICP / OES (Inductively Coupled Plasma / Optical Emission Spectroscopy) est une méthode de spectroscopie atomique. Les atomes de l'échantillon analysé sont excités grâce à un plasma d'argon (gaz ionisé électriquement neutre), dans lequel un des électrons de la sous-couche externe de ces atomes est **excité** et atteint un niveau de plus haute énergie.

Si le gain d'énergie est trop important, l'atome peut être ionisé. L'électron va se désexciter pour retourner à son niveau fondamental ou à un niveau intermédiaire permis par les règles de transition en perdant de l'énergie par émission d'un photon dont l'énergie correspond à la différence entre l'énergie de départ et celle du niveau d'arrivée. Comme il existe plusieurs trajets possibles pour revenir à l'état fondamental, il sera observé, pour chaque atome, **plusieurs raies d'émission caractéristiques**. De plus, lors des collisions inter-atomiques, les atomes peuvent s'échanger de l'énergie et dans ce cas tous les niveaux excités de l'atome peuvent être atteints.

4.3.3 Capacités et avantages de la méthode d'analyse par ICP/OES

L'énergie ou la longueur d'onde du photon émis sont caractéristiques de l'atome émetteur et permet à la fois une analyse qualitative et quantitative sur une gamme de concentration très étendue.

L'ICP permet le dosage de **la plupart des éléments** de la classification périodique à part :

- les halogènes très légers tels que le chlore, le fluor,
- les alcalins lourds,
- et habituellement le **carbone et l'azote** car ils sont présents dans l'air. Les mesures s'en trouvent donc faussées. Notons que le carbone a tout de même pu être dosé grâce à une méthode spéciale mise au point au CECM par Mr Fedoroff et Mr Rouchaud à l'aide de ICP/OES.

Les analyses par ICP/OES ont l'avantage d'être **rapides et simples** à mettre en œuvre. Les échantillons **une fois dissous** sont introduits au centre de la torche plasma sous forme d'aérosols transporté par un flux d'argon. Aux températures atteintes au niveau de la torche (environ 9000K), les effets de matrice sont pratiquement négligeables et les éléments sont quantifiés grâce à une courbe d'étalonnage réalisée à l'aide de solutions dont la concentration en éléments à doser est connue. Cette méthode permet de doser aussi bien les **traces que les majeurs** (limite de détection de l'ordre de 0,1 mg/L à 8 mg/L suivant l'élément (voir **Annexe 3**).

4.3.4 Matériel et méthode

L'ICP/OES que nous avons utilisé pour les mesures est muni d'une torche plasma positionnée horizontalement afin d'améliorer la sensibilité de détection des éléments et d'un système de photodiodes qui permet une acquisition simultanée du signal pour chaque longueur d'onde sélectionnée.

La description de l'appareillage et de son fonctionnement ainsi que les détails des mesures se trouvent **en Annexe 3**.

La méthode développée spécifiquement pour doser le carbone consiste à dissoudre l'échantillon par un acide (HNO_3 pour les apatites, HCl pour les oxy-hydroxydes de fer) dans un appareil balayé par un flux d'argon. Le gaz carbonique produit, transporté par le flux d'argon, est directement introduit dans le plasma, sans passer par le nébulisateur habituellement utilisé pour les analyses des solutions.

4.4 Méthode d'analyse en spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X : XPS

4.4.1 Capacités et avantages de la méthode

Cette méthode spectroscopique est basée sur l'interaction des rayonnements X avec la matière et plus particulièrement sur **l'effet photoélectrique** c'est-à-dire l'ionisation des niveaux électroniques des éléments présents dans le matériau avec libération d'électrons ayant une énergie cinétique caractéristique de leur niveau d'origine et donc de l'atome ionisé.

→ **analyse élémentaire**

De plus, l'émission des électrons intéresse tous les niveaux de l'atome (de cœur ou de valence) qui sont par ailleurs sensibles à leur environnement chimique.

→ **analyse de la forme chimique**

Enfin, les électrons sont émis généralement avec une faible énergie et sont donc fortement absorbés. Seuls peuvent sortir du matériau les électrons provenant d'une mince couche superficielle d'épaisseur de l'ordre de 4λ , où λ représente le libre parcours moyen des électrons.

→ **analyse de surface**

4.4.2 Principe de base

Les spectres bruts enregistrés se composent de **pics photoélectriques** et de **pics Auger** caractéristiques des niveaux énergétiques des différentes orbitales de chaque élément présent en surface, auxquels s'ajoute un **fond continu** dû au rayonnement de freinage ou bremsstrahlung ainsi qu'aux électrons secondaires. L'émission de ces derniers augmente vers les faibles énergies cinétiques (hautes énergies de liaison) après chaque pic photoélectrique.

Excitation des niveaux électroniques

Sous un rayonnement monochromatique de photons d'énergie $h\nu$, un atome peut être ionisé. Tout électron appartenant à une orbitale de cœur, ayant une énergie de liaison $E_l(K)$ peut être éjecté avec une certaine probabilité à condition que $h\nu > E_l(K)$.

Soit E_c l'énergie cinétique de l'électron ainsi libéré, la conservation de l'énergie impose :

$$h\nu = E_l(K) + E_c \quad (1)$$

où le niveau du vide est utilisé comme référence et l'énergie de recul du système irradié est considérée comme négligeable de même que l'énergie de relaxation du système (orbitales 'gelées').

Dans la pratique, lors de l'analyse d'un échantillon, on prend comme niveau de référence le niveau de

Fermi, le matériau étant connecté électriquement au spectromètre. Le diagramme énergétique correspondant à la photoémission d'un électron de niveau k dans le cas d'un échantillon métallique (c'est-à-dire conducteur en surface) est représenté ci-dessous. Φ_s représente le travail d'extraction du solide c'est-à-dire la quantité d'énergie à dépenser pour sortir l'électron du potentiel attracteur du noyau et Φ_{spec} représente le travail d'extraction pour le spectromètre. Sa valeur est ajustée grâce à l'analyse de matériaux de référence. On note l'énergie cinétique de l'électron émis E_c et son énergie de liaison par rapport au niveau K $E_b^F(K)$.

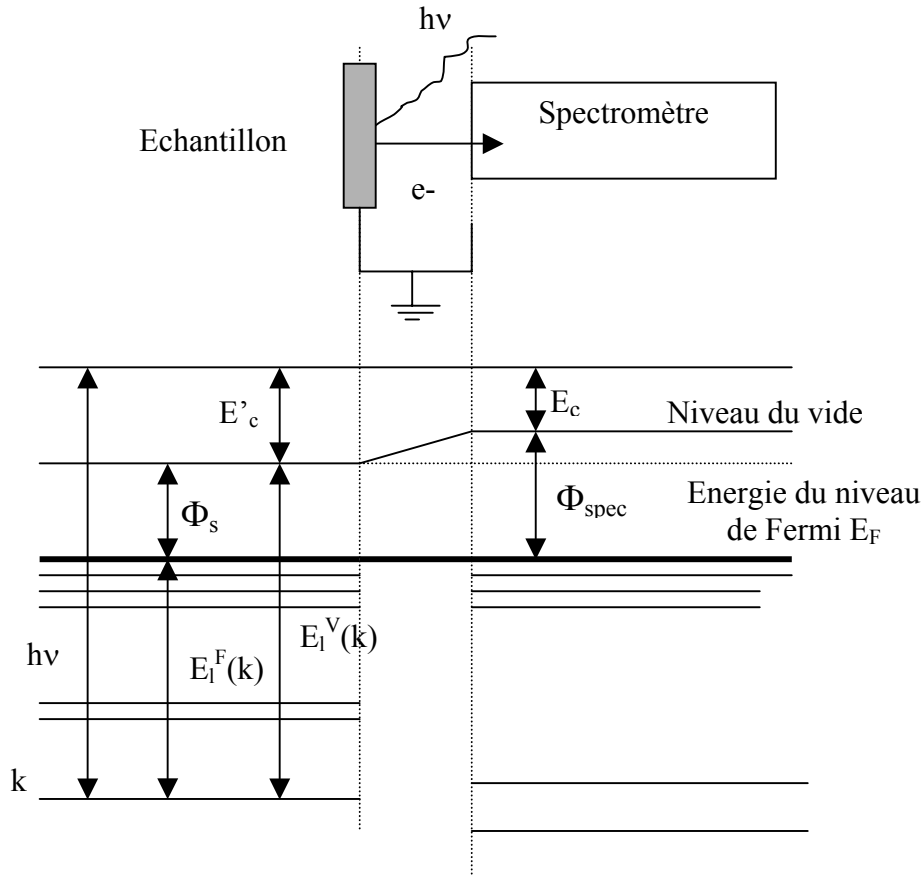


Figure 4-19 : Diagramme énergétique représentant la photoémission d'un électron d'un niveau k appartenant à un échantillon métallique connecté électriquement au spectromètre.

L'équation (1) s'écrit alors :
$$h\nu = E_b^F(K) + E_c + \Phi_{spec} \quad (2)$$

Cette équation donne la relation entre l'énergie cinétique mesurée et l'énergie de liaison caractéristique des éléments constitutifs de l'échantillon. On notera que, pour les matériaux isolants, un terme supplémentaire **C** relié à l'effet de charge doit être également pris en compte.

- **Désexcitation radiative ou transition Auger**

L'électron émis par effet photoélectrique laisse une lacune au niveau de l'orbitale qu'il vient de quitter. L'atome, étant alors dans un état instable, aura tendance à modifier l'occupation de ses orbitales de manière à minimiser son énergie. Sa désexcitation s'opèrera soit par transition radiative (fluorescence X) soit par l'émission d'électrons Auger.

Le processus Auger fait intervenir trois niveaux électroniques. Dans un premier temps, un électron d'une orbitale occupée vient combler la lacune électronique provoquée par l'émission d'un photoélectron. Le bénéfice énergétique provoque l'émission d'un électron de type 'Auger' issue d'une troisième orbitale. L'énergie cinétique de l'électron Auger, dans le cas d'une transition KL1L2,3 par exemple, est donnée par :

$$E_c^{\text{Auger}}(\text{KL1L2,3}) = E_i^*(\text{K}) - E_i(\text{L1}) - E_i(\text{L2,3}) \quad (3)$$

Les électrons Auger sont détectés lors des mesures XPS tout comme les photoélectrons. Ils peuvent être facilement identifiés car leur énergie cinétique ne dépend pas de la nature de l'anode employée.

L'effet multiplet

L'énergie de liaison d'un électron émis par photoémission représente en première approximation (sans prendre en compte les effets de relaxation) la différence entre l'énergie de l'état final où l'atome a perdu un électron et l'état initial. Il est donc possible d'observer plusieurs raies spectrales séparées en composantes distinctes **appelées multiplets** si on peut obtenir différentes valeurs pour l'énergie de l'état final.

De manière générale, un état est caractérisé par les nombres quantiques S et L (respectivement somme des spins et somme des moments orbitaux dans le système représenté par l'atome ayant une sous-couche incomplète). D'après les règles de couplage spin – orbite, la composante quantique $J = L + S$ peut prendre les valeurs allant de $|L-S|$ à $(L+S)$ par pas de 1. Ainsi, J, caractéristique de l'état final, peut avoir plusieurs valeurs. Il existe par conséquent plusieurs états finals.

Si les énergies de ces états finals sont assez éloignées les unes des autres, on pourra alors observer un ou plusieurs pics distincts (exemple **Se3p3/2 et Se3p3/2**) et lorsque l'effet multiplet est 'atténué', un épaulement peut apparaître. Il est parfois impossible de distinguer les différentes contributions compte-tenu de la résolution spectrale de l'appareillage XPS utilisé : par exemple sur le pic Se3d, les contributions **3d3/2 et 3d5/2** séparées par 0,8 eV ne peuvent être distinguées (on n'observera qu'un seul pic).

Outre les pics photoélectriques et les pics Auger, on observe également la présence d'un ensemble de **pics satellites** qui se différencient par la nature du processus dont ils sont issus. Citons brièvement les plus couramment rencontrés.

Les plasmons ou pertes d'énergie discrètes

Avant de sortir du matériau, les photoélectrons émis vont perturber les autres électrons par collisions successives. Ils vont ainsi céder, parfois, une partie de leur énergie cinétique de manière discrète lorsque celle-ci met en jeu des transitions identifiées comme, par exemple, la création de **quanta d'énergie d'oscillation du gaz d'électrons de conduction (plasmons)**, supposés libres de se déplacer

dans le matériau (excitation collective des charges électroniques). Ils donnent lieu à un ou un ensemble de pics d'intensités décroissantes séparés du pic photoélectrique principal par une quantité d'énergie égale à un nombre de fois entier l'énergie du plasmon.

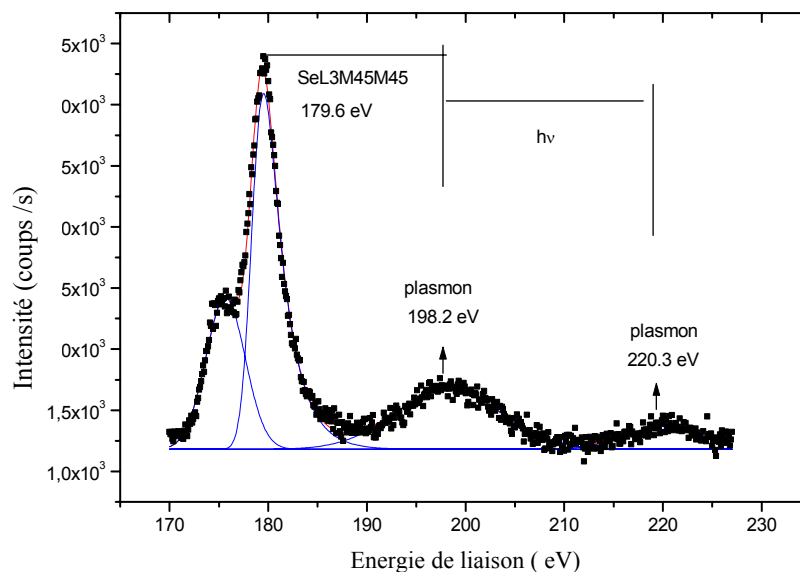


Figure 4-20 Exemple de pics attribués à des plasmons obtenus sur le sélénium élémentaire. Les différents pics attribués aux plasmons sont séparés du pic photoélectrique par $(n * hv) = n * 20 \text{ eV}$ (environ).

Processus multiélectronique – ‘shake up et shake off’

Ces structures, **résultant de processus multiélectroniques**, concernent majoritairement des transitions à deux électrons. La photoionisation d'un électron de cœur a pour conséquence la réorganisation des couches électroniques d'énergie de liaison inférieure. Durant ce phénomène, des électrons de valence peuvent être excités simultanément vers un niveau supérieur (processus shake up) ou bien transiter vers un niveau d'énergie du continuum (processus shake off). On a alors apparition d'une structure 'SAT' située vers les énergies cinétiques plus faibles que celles normalement observées pour le photoélectron primaire puisque la transition correspondante utilise une partie de l'énergie excitatrice.

Pics satellites associés à la source d'excitation

Pour réaliser nos mesures XPS, nous avons utilisé une source non monochromatée. Or la source X possède plusieurs raies satellite d'intensité et d'énergie variable (voir **Annexe 5**). Ces raies peuvent induire, elles aussi, des pics photoélectriques qui 'parasitent' les spectres.

4.4.3 Traitement des spectres obtenus par XPS

Le traitement des spectres va consister principalement en une correction de l'**effet de charge**, une **soustraction du bruit de fond** (choix de la ligne de base) et une **décomposition des pics** obtenus en

leurs différentes composantes spectrales.

- **Energie de référence et effet de charge**

Pour déterminer correctement l'énergie de liaison des orbitales atteintes, à partir des mesures expérimentales des énergies cinétiques des photoélectrons émis, il est nécessaire de connaître la valeur de la **constante Φ_{spec}** ainsi que la **constante C** relative à l'effet de charge.

En effet, pour un isolant, on a :

$$h\nu (\text{photon}) = E_{\text{I}}^{\text{F}} (\text{K}) + E_{\text{kin}} + \Phi_{\text{spec}} + C \quad (4)$$

La calibration du spectromètre, qui permet d'évaluer Φ_{spec} , se fait grâce à l'analyse de surfaces d'or et de cuivre préalablement décapées (les pics 4f7/2 de l'or (84eV) et 2p3/2 du cuivre (932,7 eV) sont intenses et leurs positions en énergie sont connues avec précision). Pour notre étude, **le travail de sortie du spectromètre Φ_{spec} est égal à 3 eV.**

Par ailleurs, l'apatite ou les oxydes analysés sont des **matériaux isolants**, mauvais conducteurs en surface, ce qui implique que l'émission des électrons n'est pas totalement compensée par contact avec le spectromètre. La surface de l'échantillon devient rapidement chargée positivement et ce potentiel positif ralentit les photoélectrons qui quittent le solide vers le spectromètre. L'ensemble des raies spectrales enregistrées se trouve donc décalées.

Afin de **déterminer la constante C**, on localise sur le spectre la raie correspondant au Carbone C1s qui provient d'une contamination environnementale (l'échantillon lui-même ne contient en principe pas de carbone à part peut-être des carbonates). La position théorique de la raie **C1s est à 285 eV**. On corrigera le spectre en décalant l'ensemble des raies de manière à faire correspondre la raie du carbone avec sa position théorique. Cette correction ne concerne que les raies correspondant au matériau non conducteur, celles des métaux conducteurs restent en place : par exemple le carbone au niveau de la laque d'argent utilisée pour fixer les poudres sur nos plaquettes apparaît à 285 eV alors qu'un deuxième pic de carbone correspondant à la contamination propre à l'échantillon se situe vers 290 - 292 eV.

- **Traitement du spectre et décomposition spectrale**

Les spectres, corrigés de l'**effet de charge**, sont mis en forme afin d'être exploités. Tous les traitements ont été effectués grâce au module 'Peak fitting' du logiciel Origin 5.0 (Microcal).

Dans un premier temps, avant toute décomposition, nous avons **soustrait la ligne de base** (traînée inélastique pour les hautes énergies de liaison) sur chacun des pics analysés, à l'aide de la **méthode de Shirley**, méthode la plus couramment utilisée, basée sur une suite itérative d'opérations. On considère qu'en tout point, le fond continu est dû uniquement aux électrons de plus forte énergie cinétique ayant subi des chocs inélastiques. Le fond, en un point donné, est proportionnel à l'intégration due à

l'intensité du signal issu des électrons ayant une plus grande énergie cinétique.

Nous avons ensuite procédé, le cas échéant, à la **décomposition des spectres**. Elle consiste à déterminer dans une enveloppe spectrale complexe la répartition des signaux élémentaires attribués aux photoélectrons caractéristiques d'une orbitale en particulier, d'un atome ou d'un environnement chimique donné.

Cette décomposition passe par le choix d'un nombre de paramètres qui seront, soit fixés, soit calculés (s'ils sont laissés libres) :

- la position en énergie du pic,
- sa largeur à mi-hauteur,
- son aire (par exemple, il existe une relation entre l'aire des différentes composantes d'un pic multiplet),
- la forme de la courbe d'ajustement du pic. Nous avons choisi une **forme gaussienne** pour décomposer l'ensemble des pics à quelques exceptions près. Par exemple, nous avons utilisé une EM Gaussienne (gaussienne avec une traîne exponentielle) pour décomposer le pic Auger $\text{SeL}_3\text{M}_{45}\text{M}_{45}$ – (voir **Annexe 7**).

4.4.4 Matériel et méthodes

L'appareillage XPS que nous avons utilisé au cours de cette étude correspond à un XPS classique dont on trouvera la description dans Grimblot (1995) ou EBehrart (1989). Les paramètres précis d'acquisition des spectres sont données en **Annexe 5**.

Les analyses XPS ont été effectuées sur des cristaux de fluoroapatite mais également sur des poudres d'apatite ou d'oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium que nous avons fixées au préalable sur des plaquettes d'aluminium à l'aide de laque d'argent afin d'assurer un meilleur écoulement des charges qui s'accumulent en surface sous faisceau.

Malgré ces précautions, des difficultés sont apparues notamment pour les **oxy-hydroxydes de fer** qui se caractérisent par un fort manque de conductivité. En effet, nous avons constaté une variation de l'effet de charge en fonction du temps passé sous faisceau. Le décalage du pic carbone de contamination par rapport à sa position initiale à $t = 0$ peut atteindre 4 eV en 4 h ! Cette évolution sous faisceau perturbe les mesures, et notamment la détermination de la position en eV des pics photoélectriques ainsi que leur largeur à mi-hauteur. Si le temps d'acquisition d'une fenêtre est trop long, le pic peut se déformer (élargissement). Nous avons résolu partiellement ce problème en réduisant les temps d'acquisition des spectres - afin que l'effet de charge ne varie pas (ou très peu) entre le début et la fin de l'acquisition - et en contrôlant grâce à un tamis la quantité de poudre déposée sur la plaquette de manière à ce que la couche soit uniforme et la plus fine possible.

4.4.5 Déplacement chimique

L'environnement chimique ou l'état d'oxydation d'un élément donné est mis en évidence par XPS au travers des variations d'énergie de liaison des photoélectrons caractéristiques de cet élément. En effet, bien que ne participant pas au mécanisme de liaison chimique, les électrons de cœur voient leur énergie de liaison perturbée par les échanges interatomiques des électrons de valence. Ces variations d'énergie sont appelées 'déplacement chimique' par rapport à un état choisi comme référence.

4.4.6 Quantification en XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X est une méthode d'analyse semi-quantitative, c'est-à-dire qu'on n'a pas accès directement à la concentration des éléments contenus dans la couche superficielle du solide analysé.

Cependant, il est possible de calculer les rapports des concentrations de deux éléments présents en surface, de manière 'presque' exacte, en choisissant des pics photoélectriques caractéristiques de ces deux éléments et dont les énergies sont proches

Formules théoriques générales de quantification en XPS

Pour une répartition quelconque et non uniforme d'un élément w dans une matrice M , l'intensité du signal XPS issu de cet élément contenu dans une couche d'épaisseur dz située à une profondeur quelconque s'écrit de la manière suivante :

$$dI_{w,p} = F \cdot N_w(z) \cdot \sigma_{w,p} \cdot \frac{S}{\cos \varphi} \cdot dz \cdot \exp\left[-\frac{z}{\lambda_M(E_{w,p}) \cdot \cos \varphi}\right] \cdot T(E_{w,p}) \quad (5)$$

avec

- I l'intensité du signal XPS provenant de l'élément w . I est donnée par l'aire de l'un des pics photoélectriques, noté p , centré sur l'énergie cinétique $E_{w,p}$ et qui caractérise l'élément w ,
- F flux primaire,
- $N_w(z)$ profil de concentration atomique de l'élément w suivant z (normale à la surface),
- $\frac{S}{\cos \varphi} \cdot dz$: volume analysé, φ étant l'angle entre la normale à la surface et la direction du détecteur,
- $\exp\left[-\frac{z}{\lambda_M(E_{w,p}) \cos \varphi}\right]$: facteur d'atténuation du signal. Seule une fraction des photoélectrons émis va sortir du solide car ceux-ci doivent auparavant traverser le solide qui les sépare de la surface, solide avec lequel ils peuvent interagir,
- $T(E_{w,p})$: facteur de transmission de l'appareil,
- $\lambda_M(E_{w,p})$: libre parcours moyen des photoélectrons d'énergie cinétique $E_{w,p}$ dans la matrice M ,
- $\sigma_{w,p}$: facteur de Scofield (section efficace d'ionisation caractéristique des photoélectrons p d'énergie cinétique $E_{w,p}$).

Si on considère un matériau plan ($\varphi = 0$), constitué uniquement de deux éléments A et B dont la répartition est uniforme (concentrations respectives N_A et N_B), le rapport des intensités des signaux XPS provenant de A et B est relié au rapport des concentrations de ces éléments par la formule suivante :

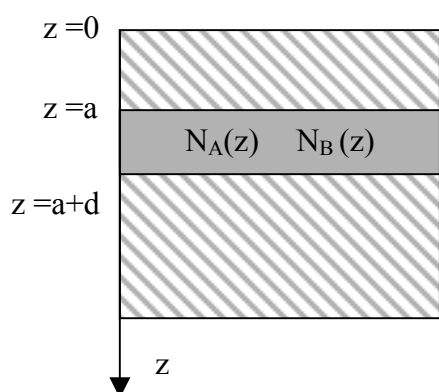
$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \cdot T(E_A) \cdot \lambda(E_A) \cdot \sigma(E_A)}{N_B \cdot T(E_B) \cdot \lambda(E_B) \cdot \sigma(E_B)} \quad (6)$$

D'autre part, si on choisit de pics photoélectriques caractéristiques de A et B dont les énergies cinétiques sont proches, on peut supposer que $\frac{T(E_A) \cdot \lambda(E_A)}{T(E_B) \cdot \lambda(E_B)} = 1$

On obtient finalement la formule simplifiée :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{N_A \cdot \sigma(E_A)}{N_B \cdot \sigma(E_B)} \quad (7)$$

Lorsque les éléments A et B ne sont pas répartis uniformément : soient $N_A(z)$ et $N_B(z)$ les profils de concentration respectifs des éléments A et B contenus dans une couche d'épaisseur d située à la profondeur a .



Le rapport des intensités s'écrit alors :

$$\frac{I_{A,p}}{I_{B,q}} = \frac{\int_a^{a+d} -I_{A,p\infty} \cdot N_A(z) \cdot \frac{e^{-z/\lambda_A}}{\lambda_A} dz}{\int_a^{a+d} -I_{B,q\infty} \cdot N_B(z) \cdot \frac{e^{-z/\lambda_B}}{\lambda_B} dz} \quad (8)$$

$I_{A,\infty}$ ou $I_{B,\infty}$ représentent les intensités du signal issu d'un solide contenant uniquement l'élément A ou l'élément B. $I_{A,p\infty} / I_{B,q\infty}$ correspond alors au rapport des facteurs de Scofield $\sigma_{A,p} / \sigma_{B,p}$

La formule (8) sera utilisée afin de modéliser les rapports des signaux XPS obtenus sur les apatites ou les oxy-hydroxydes de fer en considérant A comme l'élément sorbé et B un des éléments constitutifs du solide sorbant. Ces rapports seront ensuite comparés aux rapports expérimentaux calculés par la formule (6) ou (7) à partir des intensités des pics photoélectriques caractéristiques des éléments A et B qu'on aura choisis.

Calculs des paramètres $T(E)$ et $\lambda(E)$

Compte tenu de la composition des solides étudiés et des éléments sorbés (Se ou Cd), il n'est pas toujours possible de trouver des pics photoélectriques d'énergie cinétique assez proche pour pouvoir négliger les **facteurs $T(E)$, $\lambda(E)$** dans les formules de quantification. Afin d'évaluer dans quelle mesure $T(E)$ et $\lambda(E)$ peuvent influencer le calcul des rapports de concentration de surface, nous avons explicité leur calcul et donné leur valeur pour les éléments et matériaux étudiés en **Annexe 6**. Ces valeurs seront utilisées par la suite, si nécessaire, dans les calculs de modélisation des intensités des

signaux XPS présentés dans les Chapitres 6 et 7.

4.5 Autres techniques d'analyse

Afin de parfaire la caractérisation des matériaux étudiés ainsi que l'étude des sorptions, nous avons fait appel à un ensemble de techniques complémentaires.

4.5.1 Mesures de surface spécifique et de porosité

Les surfaces spécifiques des poudres ont été obtenues par la **méthode BET** grâce à un analyseur de type 'Coulter SA area analyser'. Le principe de cette méthode consiste à mesurer l'isotherme de sorption d'un gaz (azote ou krypton dans notre cas) c'est-à-dire la quantité de molécules de ce gaz fixées en fonction de la pression sur la surface dont l'aire nous est inconnue. Cette quantité sorbée est calculée par différence entre le flux du gaz entrant et celui sortant à une température donnée en fonction de la concentration initiale du gaz. L'isotherme, c'est-à-dire la formule mathématique utilisée pour décrire la courbe expérimentale obtenue, est du type BET du nom de ses créateurs Brunoer, Emet et Teller (Brunoer, 1938). Connaissant, d'une part le nombre de molécules de gaz fixées sur la surface, et d'autre part la dimension d'une molécule et en supposant enfin que la sorption d'une monocouche, il est possible de déduire la surface spécifique du matériau.

Les conditions dans lesquelles sont effectuées ces mesures, notamment la variation de la température et le temps de dégazage au cours duquel un changement de phase cristalline peut avoir lieu par exemple (Clausen, 2000), peuvent avoir une forte influence sur les résultats.

Pour comparaison, les courbes de sorption ont été également ajustées par d'autres fonctions mathématiques du type Langmuir ou t-plot. On notera que ces isothermes ajustent aussi bien les courbes expérimentales que la méthode BET mais qu'ils donnent parfois des surfaces spécifiques légèrement différentes. Une analyse complète de la porosité des matériaux (répartition et quantité de pores suivant leur taille) a été réalisée grâce aux courbes de sorption/désorption ajustées par la méthode BJH (Barrett, 1951).

4.5.2 Granulométrie

Les courbes de distribution granulométrique caractéristiques des particules de poudre ont été réalisées grâce à un granulomètre de type CILAS 920 (voie liquide) au laboratoire de minéralogie du CNAM (Paris). Des agents dispersants du type pyrophosphate de sodium ont été employés afin d'obtenir des suspensions homogènes en cassant les amas et agrégats de particules qui modifient fortement la courbe de granulométrie. Les poudres d'hydroxyapatite et d'alumine n'ont posé aucun problème alors que les poudres d'hématite et de goethite (BASF et LCPE) ont été très difficiles à disperser (Méthode : utilisation de citrate d'ammonium comme dispersant pour former au départ une pâte assez dense avec la poudre. Après passage aux ultra-sons, cette pâte est fortement diluée dans du citrate d'ammonium. Résultats obtenus à l'IPN d'Orsay par Mme Catherine Lindecker).

4.5.3 Mesures par analyse thermique différentielle et analyse thermogravimétrique (ATD/ATG)

Ces mesures ont été réalisées avec un appareil Netsch STA409 au laboratoire de minéralogie du CNAM (Paris). Elles consistent à placer dans une thermobalance une certaine quantité de poudre et de mesurer simultanément la variation de poids de l'échantillon (suivi de la déshydratation et des transformations de phases avec la température) ainsi que les gains ou pertes de chaleur en fonction de la température de l'échantillon (vitesse de chauffage 5°K par min).

4.5.4 Imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB) et en microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations MEB ont été réalisées avec un microscope haute résolution du type Leo DSM 982 Gemini instrument muni d'un détecteur au silicium permettant de faire une analyse élémentaire par spectrométrie de rayons X (EDX : Energy Dispersing X-Ray Spectrometry). Les échantillons sont déposés sur un scotch carbone conducteur. Ils subissent ensuite une métallisation Pt/Pd (platine/palladium). Les images en MET sont réalisées à l'aide d'un microscope à transmission haute résolution de type Topcon 002B.

4.5.5 Mesures par diffraction de rayons X (XRD)

Les **diffractogrammes** ont été obtenus en utilisant la raie $K\alpha$ du Cobalt avec une acquisition par pas de $0,05^\circ 2\theta$ de 10 à 100° . Les spectres sont mis en forme grâce au logiciel EVA qui permet également d'identifier les différents pics présents.

Les **calculs par affinements de structure** ont été réalisés à l'aide du **code de calcul AFFINE** (Busing, 1984). Il s'agit de simuler le spectre de diffraction en tenant compte de la densité électronique des éléments qui composent le réseau. On peut mettre ainsi en évidence la nature des groupements qui sont échangés au cours de la sorption (cas des apatites)

4.5.6 Spectrométrie **infra-rouge** en transmission (IR)

Les mesures en **infra-rouge** ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre de type Perkin Elmer 1720 et du programme d'acquisition Spectrum V2.00. Les échantillons de poudre sont mélangés à du fluorolube afin de former une pâte qu'on va étaler entre deux plaques de CaF_2 . Cette plaque sera ensuite introduite dans le spectromètre. Les mesures sont alors obtenues en quelques secondes.

5 Caractérisation des solides étudiés

Notre étude a porté sur deux groupes de matériaux : les apatites (hydroxyapatite et fluoroapatite) et les oxy-hydroxydes de fer (goethite et hématite) et d'aluminium (γ -alumine et bayerite).

La première étape de notre travail a consisté à **caractériser** le plus précisément possible ces matériaux choisis comme sorbants du point de vue cristallographique ou chimique (identification et quantification des impuretés, morphologie et taille des particules de poudres...) ainsi que leur état de surface. Ces paramètres ainsi que les traitements préliminaires de la poudre avant analyses (lavages, dialyses, dégazage et décarbonatation ...) vont influencer fortement la réactivité du solide en solution. L'étape de caractérisation est donc primordiale.

Les matériaux choisis sont en principe **assez bien connus du point de vue massique** car les techniques expérimentales utilisées donnent de bons résultats alors que leur **surface** qui interagit avec le milieu ambiant fait encore l'objet de nombreuses recherches et descriptions, surtout dans le cas des apatites. Les oxy-hydroxydes, quant à eux, possèdent une structure assez simple par rapport à d'autres composés et se prêtent plus facilement aux études expérimentales et aux modélisations de type *ab initio* comme le montrent les nombreuses références dans la littérature de ces dernières années. Notons tout de même que l'accès aux caractéristiques physico-chimiques des couches d'extrême surface (composition chimique, structure cristallographique, répartition des hétérogénéités...) du point de vue expérimental reste encore très limité, surtout lorsque l'étude porte sur des poudres. Enfin, de nombreux résultats de caractérisation des solides sont obtenus par des méthodes dites 'ex situ' le plus souvent sous vide. La validité des résultats ainsi obtenus reste encore à prouver.

Pour plus de clarté, nous présenterons les caractéristiques des différents matériaux étudiés sous forme de Tableaux comparatifs que nous commenterons.

5.1 Apatites : hydroxyapatite (HAP) et fluoroapatite (FAP)

	HYDROXYAPATITE (HAP)	FLUOROAPATITE (FAP)
	Formule stoechiométrique théorique Ca₁₀ (PO₄)₆ (OH)₂	Formule stoechiométrique théorique Ca₁₀ (PO₄)₆ F₂
Origine	Apatite synthétisée par BIO RAD pour la chromatographie liquide Réf : DNA Gade Bio- Gel HTP	Apatite naturelle, DURANGO (origine Mexique)

- **Imagerie en microscopie électronique à balayage et en transmission**

Au MEB à faible résolution, l'hydroxyapatite se présente sous forme de fines **plaquettes** dont les dimensions sont en moyenne de 50 μm de diamètre par 5 μm d'épaisseur (voir **Figure 5-1a**).

En considérant leur aspect transparent au microscope optique et leur forme hexagonale, ces plaquettes pourraient être assimilées en première approximation à des cristaux. Cependant une observation au MEB à haute résolution montre qu'elles sont formées en réalité par un enchevêtrement de **petites particules** séparées par des **pores**. Le diamètre moyen de ces pores est estimé approximativement à 10 nm alors que la taille des petites particules de forme '**cylindrique**' est de 17 (+/-) 10 nm de diamètre par 80 (+/-) 40 nm de longueur.

L'observation au MET révèle que les petits cylindres sont bien cristallisés et sont en fait des monocristaux. On observe également sur la **Figure 5-1b** l'orientation de ces particules le long de l'axe c de la structure hexagonale de l'apatite. Cela signifie que les faces latérales de ces petits cristaux 'cylindriques' correspondent approximativement à des plans cristallographiques $\{100\}$. Les surfaces correspondant au plan $\{001\}$, faces sommitales, sont, quant elles peu importantes par rapport aux précédentes compte tenu de la taille très allongée des cristaux privilégiant ainsi les surfaces latérales.

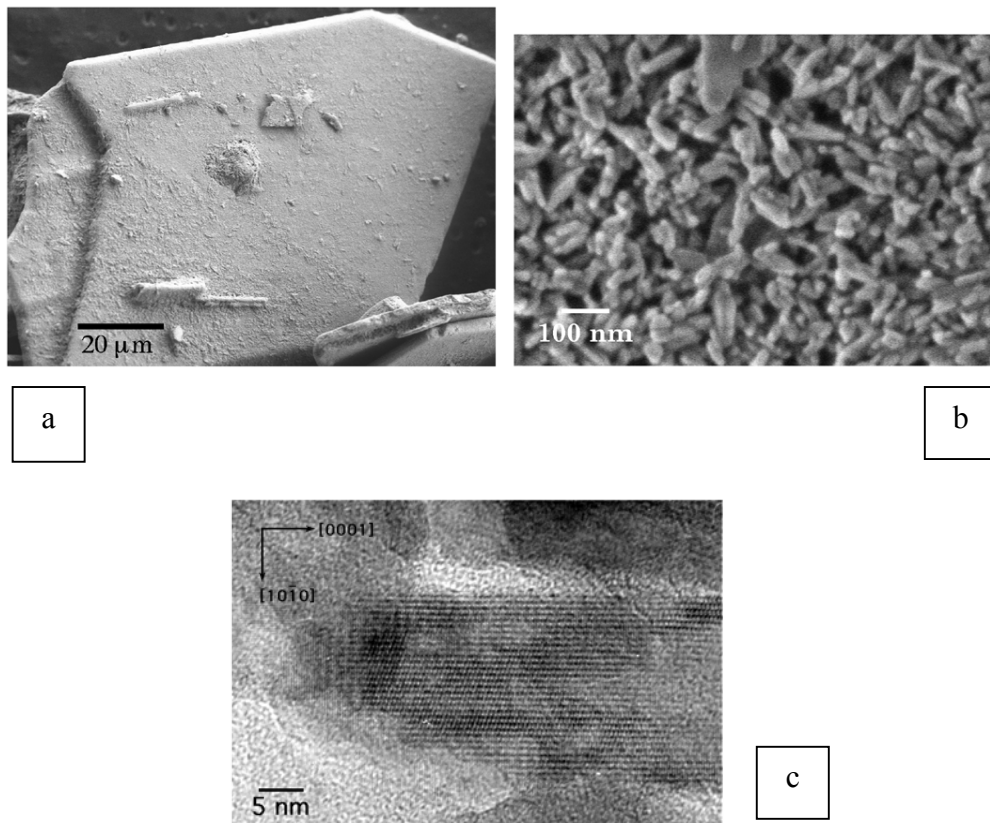


Figure 5-1 : a- Imagerie en microscopie électronique à balayage (MEB) de particules d'hydroxyapatite sous forme de plaquettes b- Image à haute résolution d'une de ces plaquettes formées de particules allongées séparées par des pores c- Image en microscopie électronique en transmission (MET) d'une des particules cylindriques qui composent les plaquettes de HAP. Elle correspond à un monocristal orienté suivant l'axe c (sa grande longueur).

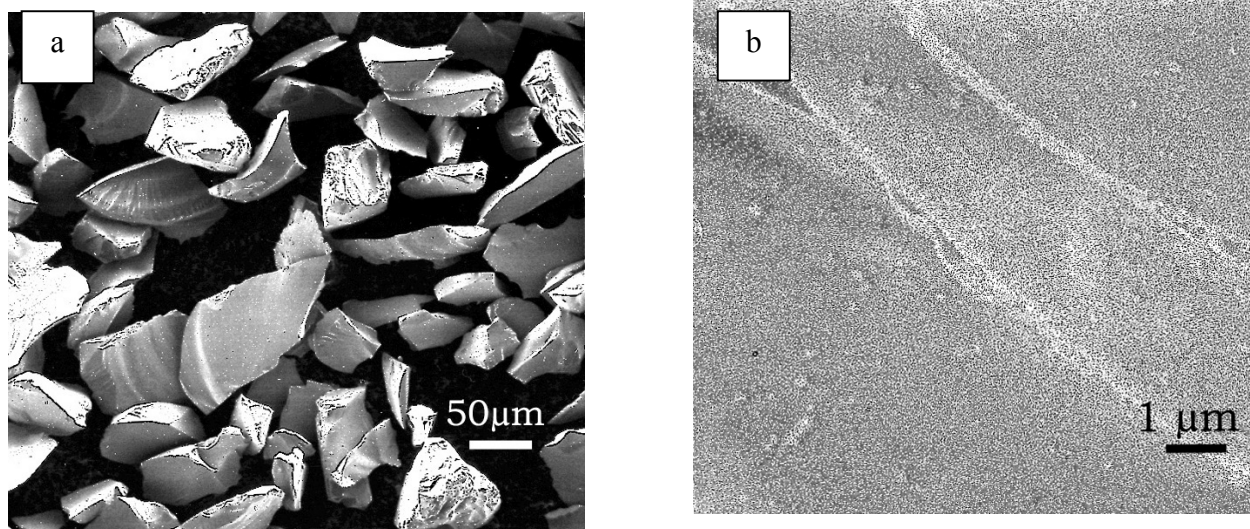


Figure 5-2 : a- Imagerie MEB des grains de poudre de fluoroapatite (poudre F1). Cette poudre, obtenue par broyage de gros cristaux, montre des grains de taille assez homogène (tamisage entre 25 et 71 μm) présentant des faces de fracture relativement planes. b- Observation de la surface d'un des grains à fort grossissement (surface plane sur plusieurs centaines de nanomètres).

La poudre de fluoroapatite est obtenue par broyage de gros cristaux dans un mortier puis par tamisage. On obtient trois granulométries différentes (voir **Tableau 5-1**). Les expériences de sorption dont les résultats sont présentés ont été effectuées sur les poudres notées F1 et F3.

La poudre F1 (**Figure 5-2a**) possède des grains de taille assez homogène, autour de 50 μm, avec des faces cristallographiques relativement planes (**Figure 5-2b**) de type indéterminé. La poudre F3, quant à elle, est non tamisée et possède des grains de taille variable (< 25 μm) mais présente toujours des faces assez planes.

- **Surface spécifique, porosité et granulométrie**

L'une des caractéristiques les plus importantes d'un matériau sorbant est sa surface spécifique notée S_p . En effet, si on veut déterminer précisément la capacité d'un matériau à sorber une espèce en solution, la valeur S_p doit être évaluée avec soin car la plupart des mécanismes de sorption dépendent directement de l'aire du matériau en contact avec la solution.

La surface spécifique de l'**hydroxyapatite** que nous étudions est assez élevée soit **77 m²/g** (valeur obtenue par la méthode BET). Cette valeur est en bon accord avec la surface spécifique de **80 m²/g** (surface géométrique des particules) calculée à partir de la densité du matériau, de la forme 'cylindrique' des particules et de leur taille évaluées d'après les photos MEB (**Figure 5-1b**).

Outre les **macropores** visibles au MEB, la structure cristallographique de l'apatite (**Figure 3-1**) présente également des canaux de taille variable dont les plus larges ont un diamètre de l'ordre de 3 à 0,45 nm (axe sénaire de l'apatite – voir le Chapitre 3 dans la partie 'Structure cristallographique des apatites'). Ces canaux permettent entre autre aux ions de la solution de pénétrer et diffuser dans la

structure apatitique.

La poudre de **fluoroapatite** étudiée, obtenue par broyage de gros cristaux, possède une surface spécifique faible, voire très faible, ce qui pose des problèmes notamment de précision des mesures. On notera, dans le **Tableau 5-1**, le fort écart de valeur (rapport 1/3) entre la mesure BET réalisée avec de l'azote (valable pour $S_p > 1-5 \text{ m}^2/\text{g}$) et celle plus proche de la réalité réalisée avec du krypton.

Cette imprécision des mesures BET peut être à l'origine d'**erreurs importantes** dans les calculs de quantité d'élément sorbé par unité de surface. Cela peut expliquer également en partie pourquoi généralement la fluoroapatite passe dans la littérature pour être moins réactive que l'hydroxyapatite.

Tableau 5-1 : Caractérisation des poudres de fluoroapatite et d'hydroxyapatite

	HYDROXYAPATITE (HAP)	FLUOROAPATITE (FAP)
Granulométrie	Tamisage à l'eau pour obtenir la fraction 25-71 μm	Cristal avec certaines faces $\sim 1 \text{ cm}^2$ Poudre obtenue par broyage de cristaux dans un mortier puis tamisage : obtention de 3 granulométries <ul style="list-style-type: none"> • F1 25 -71 μm • F2 < 25 μm • F3 fraction < 25 μm fortement broyée en mortier pour augmenter la surface en diminuant la taille des grains
Surface Spécifique	BET N_2 : 77 m^2/g (60 à 80 m^2/g) dégazage : 100°C et 120 min Surface spécifique calculée à partir des photos MEB compte tenu de la densité du matériau : 80 m^2/g	<ul style="list-style-type: none"> • Poudre F1 25-71 μm : (BET N_2 : 0,39 m^2/g (120°C et 120min) BET Kr*: 0,13 m^2/g + /- 0,02 (120°C, 24h) • Poudre F2 < 25 μm BET Kr *: 0,84 m^2/g (+ /-) 0,02 • Poudre F3 : fraction < 25μm + broyage BET Kr **: 1,53 m^2/g (+ /-) 0,02
Porosité	Volume poreux environ 29% dimension des pores $\cong 5 \text{ nm}$	Faible porosité : cristaux broyés
Densité	3,08	3,15

* BET obtenue par Villiéras F. au LEM de Nancy

** BET obtenue par Mr Caplain R. au 'Laboratoire de minéralogie' du CNAM (Paris)

*** courbe de granulométrie réalisée avec Mr Lepeut 'Laboratoire de minéralogie' du CNAM (Paris)
dispersant : pyrophosphate de sodium

Les données dans les parties grisées de ce tableau (et des tableaux qui vont suivre) correspondent à des valeurs théoriques ou tabulées.

- **Analyse de la composition chimique des apatites par ICP/OES**

L'analyse de la composition chimique élémentaire des apatites obtenue par ICP/OES a révélé une **déficience en calcium** plus prononcée dans le cas de HAP que de FAP ainsi que la présence de **sodium**.

Deux **formules stoechiométriques** sont proposées pour HAP BR2-9, la seconde faisant intervenir des ions HPO_4^{2-} . En effet, cette apatite présente une forte déficience en calcium c'est-à-dire un excès de charge négative. Afin de maintenir l'électroneutralité du solide, il faut envisager soit d'enlever des OH^- soit de remplacer des PO_4^{3-} par des HPO_4^{2-} dont la présence a été démontrée par ailleurs par XRD et spectroscopie **infra-rouge**. Un tel raisonnement devrait être appliqué aux autres apatites sauf peut-être la fluoroapatite dont la composition est très proche de la formule stoechiométrique théorique.

Tableau 5-2 : Résultats des analyses effectuées en ICP/OES et XPS pour les éléments majeurs.

	HYDROXYAPATITE (HAP)	FLUOROAPATITE (FAP)
Formule	Deux formules sont proposées : $\text{Ca}_{9,02}\text{Na}_{0,36}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{0,45,9}\text{H}_2\text{O}$ (1) $\text{Ca}_{9,02}\text{Na}_{0,36}(\text{PO}_4)_{4,4}(\text{HPO}_4)_{1,6}(\text{OH})_2$ $4,4 \text{ H}_2\text{O}$ (2)	$\text{Ca}_{9,85}\text{Na}_{0,24}(\text{PO}_4)_{5,94}(\text{HPO}_4)_{0,063}\text{F}_2$
Masse molaire	1054 g/mol (formule 1)	1008 g/mol
Stoechiométrie de surface et référence XPS	Les spectres de référence de l'hydroxyapatite et de la fluoroapatite sont présentés en annexe 5 , Une discussion concernant leurs stoechiométries de surface, évaluées par XPS, fera l'objet d'un paragraphe Chapitre 6	
Solubilité	La solubilité des apatites dépend à la fois du pH, de la température, mais également de la nature de l'apatite. Dans le cas de FAP et HAP, on peut considérer que pour $\text{pH} < 3$, l'apatite est totalement dissoute. On notera également que la fluoroapatite présente une solubilité plus faible que l'hydroxyapatite. La non congruence de la solubilité des apatites (Ca préférentiellement dissous en milieu acide et PO_4 en milieu basique) est discutée dans le Chapitre 3 'Etude bibliographie sur les apatites'.	

Tableau 5-3 : Quantification des impuretés détectées par ICP/OES dans l'hydroxyapatite avec notamment la concentration en carbone établie suivant la méthode décrite en **Annexe 3**.

Eléments		C	B	Cd	Eu	La	K	Pb	Sr	Zn
HAP	Conc. $\mu\text{g.g}^{-1}$	287	5,9	$\leq 2,7$	$\leq 1,5$	≤ 6	≤ 280	520	146	51
	Conc, mol / mol	0,025	$4 \cdot 10^{-5}$	$\leq 3 \cdot 10^{-5}$	$\leq 1 \cdot 10^{-5}$	$\leq 5 \cdot 10^{-5}$	$\leq 7 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$

- **Structure cristallographique : résultats de diffraction des rayons X**

Les structures cristallographiques des apatites HAP et FAP sont très proches. A l'exception de la positions des ions F- et OH-, elles sont identiques. Une représentation en projection sur le plan (001) est donnée **Figure 3-1** dans la partie 'Etude bibliographique' sur les apatites. Les caractéristiques cristallographiques des poudres étudiées sont données **Tableau 5-4**.

On notera en particulier que la taille des cristallites obtenue à partir des largeurs de raies correspondent bien à la taille des cristallites observées au MEB à haute résolution. Les cristallites correspondent donc bien à des monocristaux.

Tableau 5-4 : Détermination de la structure cristallographique des apatites étudiées (Fedoroff, 1999)

SOLIDE	HYDROXYAPATITE (HAP)	FLUOROAPATITE (FAP)
	Cristallisation de HAP et FAP dans le système hexagonal	
Paramètre de maille (nm)	a = b = 0,9442 c = 0,6889	a = b = 0,9418 c = 0,6883
Taille des cristallites déterminée à partir des largeurs de raie*	Suivant l'axe c : 50 ± 20 nm Suivant a ou b : 18± 4 nm	/
Taux d'occupation des sites**	Ca I : 3,9 ± 0,1 - 4 *** Ca II : 5,6 ± 0,2 - 6*** P : 5,9 ± 0,2 - 6***	/
Tailles des cristallites observées au MEB	Cristaux cylindriques de taille 17 par 80 nm dont les faces latérales sont (100) et (010) et les faces sommitales (001)	Cristaux de formes variables de taille environ 50 µm avec des faces assez planes

*d'après la méthode de Williamson et Hall (1953)

**calcul par affinement du diffractogramme en utilisant les densités électroniques des éléments constitutifs des apatites

*** valeur théorique

- **Données cristallographiques nécessaires à l'élaboration des modèles mathématiques qui permettent de localiser les éléments sorbés dans le réseau de l'apatite (modèles développés au Chapitre 6)**

Les **rapports de concentration** de surface Se/P, Cd/Ca ou Cd/P (Se et Cd étant les éléments sorbés) sont reliés au **rapport des intensités des pics photoélectriques** caractéristiques de chacune de ces espèces et au facteur de Scofield qui leur sont associés.

La modélisation que nous effectuons pour déterminer la **profondeur de pénétration des ions sorbés** dans la matrice apatitique consiste à retrouver le rapport des intensités obtenues expérimentalement par XPS compte tenu de la structure cristallographique de l'apatite et des profils de répartition possible

de l'élément sorbé.

L'XPS est une **méthode d'analyse de surface** qui permet de déterminer la composition chimique de la couche superficielle d'un solide dont l'épaisseur est d'environ **3 fois le libre parcours moyen λ** des photoélectrons émis dont l'énergie est caractéristique des atomes présents.

De plus, le calcul de la contribution au signal XPS d'un élément, par exemple le sélénium qui se trouverait présent dans la couche superficielle du solide, situé à une côte z selon la normale au plan de surface, fait intervenir un facteur d'atténuation e^{-z/λ_A} . Il est donc nécessaire, d'une part de connaître les valeurs des **libres parcours moyens des éléments** présents pour la structure apatitique, et d'autre part la **structure cristallographique de l'apatite, en particulier la répartition suivant z des groupements phosphate avec lesquels le sélénium s'échange**.

D'après les calculs réalisés pour la fluoroapatite ou l'hydroxyapatite, les libres parcours moyens des photoélectrons émis sont très proches : entre 3,15 et 3,25 nm pour ceux provenant de Se3p et P2s et entre 2,75 et 2,91 pour ceux provenant de Cd3d et Ca2p. Ces valeurs sont détaillées plus précisément en **Annexe 6**. La profondeur analysée en XPS (zone d'émission des photoélectrons qui sortent effectivement du solide) représente donc approximativement **8 à 13 nm** soit **8 à 14 mailles** d'apatite suivant l'axe a ou b ou bien **11 à 20 mailles** suivant l'axe c.

Par ailleurs, si on compare la **taille des cristaux** de FAP (50 μm) ou de HAP (80 * 17 nm) avec **l'épaisseur de la couche analysée en XPS**, on se rend compte que les méthodes de modélisation pour chacune de ces poudres vont être différentes. En effet, dans le cas de HAP, le libre parcours moyen des électrons est presque comparable au diamètre des cristallites. La forme géométrique des particules devient par conséquent un facteur important dans le calcul du rapport des concentrations, alors que pour FAP les particules de poudres présentent des surfaces planes à l'échelle du μm , et donc bien supérieure à λ , ce qui permet une modélisation simple des particules à l'aide de couches planes.

➤ **Cas de l'hydroxyapatite**

Afin de mieux localiser les différents groupements échangeables dans l'apatite, nous avons utilisé une description de l'apatite en terme **de couches d'épaisseur d associées à une densité de phosphore et de calcium que nous avons calculée** (voir **Figure 5-3**). Compte tenu des faces cristallographiques présentes et de la position des groupements Ca et PO₄ dans la structure, nous avons découpé l'hydroxyapatite en **couches perpendiculaires à l'axe a ou b** dont l'épaisseur est de $(1/3 a \sin 60^\circ)$ soit **0,27 nm**.

Calculs des densités pour HAP

Grâce à la projection des groupements phosphore et calcium sur le plan (001) (**Figure 5-4**), nous pouvons calculer la densité de P et Ca par **couche d'épaisseur 0,27 nm**, ramenée à la superficie d'une maille (densité en at/nm^2 . couche).

Soit $a \cdot c = 0,9442 \cdot 0,6884 = 0,65 \text{ nm}^2$, l'aire de la face (100) ou (010) de la maille d'HAP

2 / (a*c) représente la quantité moyenne de phosphore par couche soit :

HAP : 3,08 at P / nm². couche

On ne prend pas en compte l'alternance des concentrations en phosphore (ou calcium) dans les couches par exemple les couches parallèles à (001) ou (010) contiennent successivement 1, 2, 2 puis à nouveau 1 phosphore. De la même manière pour le calcium, on obtient :

HAP : 3,08 at CaII / nm². couche
HAP : 5,12 at Ca tot / nm². couche

Dans le cas de la sorption du cadmium à 30°C, seuls les Ca II sont échangés alors qu'à plus haute température les sites Ca II et Ca I participent tous les deux aux échanges.

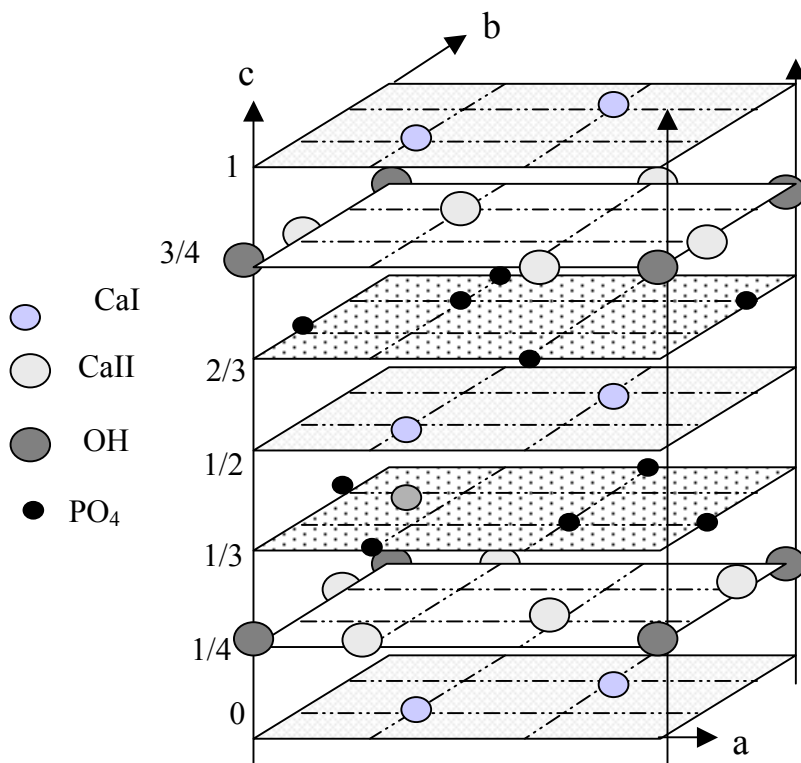


Figure 5-3 : Structure schématique en 3 dimensions de la maille d'hydroxyapatite montrant la composition élémentaire de chaque plan suivant l'axe z. Cette représentation reste valable pour la maille de fluoroapatite en remplaçant les ions hydroxyle par des ions fluor légèrement décalés de part et d'autre des plans z=1/4 et z=3/4 par rapport à la position des OH.

Les groupements se répartissent approximativement sur les plans 1/4 n c ou 1/3 n c (n étant un nombre entier). Cette représentation permet de mieux visualiser la position des groupements qui vont participer aux échanges avec le cadmium et le sélénium. Leur position suivant l'axe c mais surtout suivant l'axe a et b est importante notamment pour la modélisation des résultats de quantification en XPS.

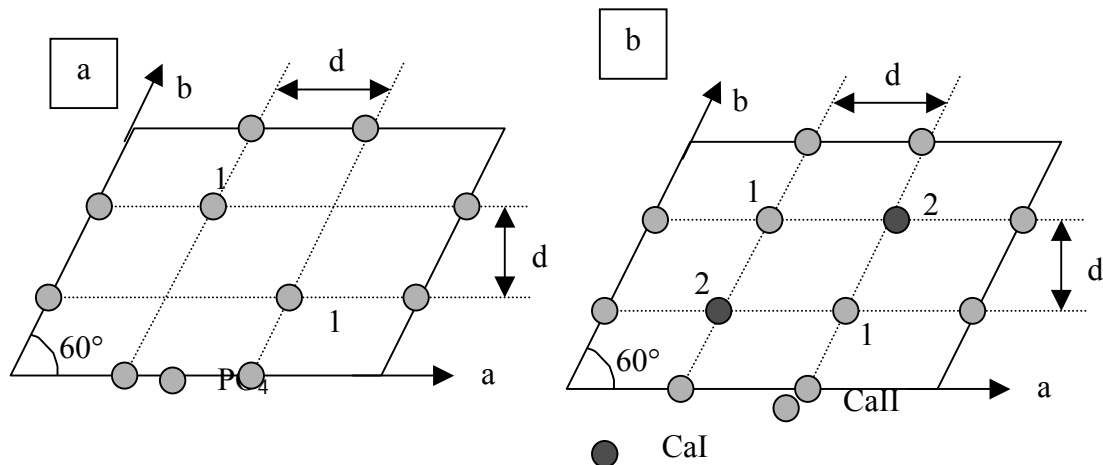


Figure 5-4 : Vue en projection sur (001) de la maille d'hydroxyapatite
 a- répartition des groupements phosphate (6 atomes par maille)
 b- répartition des atomes de calcium de type CaI (4 par maille) et CaII (6 par maille)

➤ Cas de la fluoroapatite

La poudre de fluoroapatite se présente sous la forme de grains avec de nombreuses faces cristallographiques assez planes (correspondant à des plans de fracture) qu'on n'a pas identifiées. On peut supposer que ces plans correspondent à des plans principaux, plans de grande densité avec des distances inter-réticulaires importantes et donc des indices faibles. Les calculs seront réalisés en prenant comme hypothèse un mélange de faces {001}, {010} et {001} en proportion égale en terme de surface.

Densité de sites

Les densités de phosphore et de calcium calculées pour les couches parallèles aux faces (100) et (010) de HAP restent valables pour FAP (les paramètres cristallographiques sont très proches).

Couches parallèles au plan {001} :

L'aire de la face {001} de la maille étant : $a*b*\sin 60^\circ = 0,77 \text{ nm}^2$

Pour Ca : on considère des couches de $\frac{1}{4} c = 0,17 \text{ nm}$ avec **3,24 at Ca tot / nm². couche**

Pour P : on considère des couches de $\frac{1}{3} c = 0,23 \text{ nm}$ avec **2,59 at P / nm². couche**

Couches parallèles au plan {110} :

Les couches ont une épaisseur $\frac{1}{3}*a*\sin 60^\circ = \mathbf{0,27 \text{ nm}}$. Il faut 5 couches pour former une maille. Chaque couche contient 2 Ca et 1,2 P soit compte tenu de l'aire de la face (110) de la maille = 0,65 nm², une densité de **3,07 at Ca tot / nm². couche** et de **1,85 at P / nm². couche**

5.2 Oxy-hydroxydes de fer

Les **goethites**, notées **BASF** et **LCPE** sur lesquelles nous avons travaillé, ont fait l'objet d'une

description minutieuse dont les résultats sont exposés dans un premier article rédigé en collaboration avec les différents laboratoires impliqués dans les activités de l'atelier 'Réactivité de surface de la goethite' du GDR PRACTIS (**Prélot et al., 2002** soumis à 'J. Colloid Interface Sci.').

Rappelons que la goethite a été choisie comme 'matériau de référence' afin de mieux comprendre de manière générale les propriétés acido-basiques de surface ainsi que les propriétés de sorption des oxydes vis-à-vis des espèces anioniques (nous avons choisi pour cette étude les ions sélénite et sélérate).

La mise en commun des techniques expérimentales et du savoir-faire des différentes équipes impliquées dans cette étude a permis d'obtenir une **caractérisation complète** du matériau et de valider les résultats obtenus en reliant les écarts de mesures aux différences de méthode ou de matériel utilisé.

Concernant l'étude de la sorption du sélénium, nos expériences ont été réalisées non seulement sur la **goethite BASF mais également sur l'hématite** afin de mettre en évidence les différences de comportements (s'il en existe) entre un oxyde et un hydroxyde. Quant à la **goethite LCPE**, seules ses caractéristiques acido-basiques de surface ont été étudiées par titrage potentiométrique dans le but de montrer les effets d'impuretés telles que les carbonates. Cette goethite, proposée initialement comme matériau de référence

, a été abandonnée assez rapidement compte tenu de sa trop forte teneur en carbonates. Enfin, les titrages potentiométriques effectués sur les **poudres de goethite BASF ou d'hématite, avant et après lavage**, ont permis d'étudier entre autre les effets des sulfates, impureté présente sur les poudres.

Tableau 5-5 : Caractérisation des poudres de goethite et de l'hématite étudiées

	GOETHITE		HEMATITE
	BASF	LCPE	
Origine	Poudre de goethite synthétisée par la firme BASF (ref Sikovit 10E172)	Poudre de goethite synthétisée au laboratoire LCPE de Nancy	Poudre d'hématite synthétisée par la firme Alpha (pureté 99,8%)
Méthode de synthèse	<p>Pas d'indication précise</p> <p><u>hypothèse</u></p> <ul style="list-style-type: none"> soit une méthode oxydante (voir ci-contre) soit une méthode par précipitation : neutralisation de Fe (NO₃)₂ par NaOH à 60°C (Atkinson, 1967) 	<p>Synthèse suivant la méthode décrite par Cornell et al. (1991) basée sur l'hydrolyse oxydante de FeSO₄. 7H₂O (FeII) avec NaHCO₃ 1M (pH 7 pendant 48h)</p>	<p>Pas d'indication précise</p> <p><u>Hypothèse</u> : hydrolyse d'une solution d'un sel de Fe (III) (Schwertmann,1991)*</p>

- Compte tenu de la présence de sulfate en quantité, on peut supposer une synthèse par hydrolyse d'une solution de sulfate de Fe (III) ou bien d'un autre sel de fer (III) en présence de sulfates qui ont un effet sur la taille et la morphologie des particules.

- **Protocole de lavage des poudres identiques pour l'hématite et les goethites BASF et LCPE**

On procède au départ à **3 lavages à pH 12** par NaOH 0,01M fraîche (40 mL pour 1,8 mg de goethite BASF, 2 g de goethite LCPE et 6 g d'hématite). Temps de contact : 1^{er} lavage contact 4 h, 2^{ème} lavage contact 18 h et 3^{ème} lavage contact 4 h.

Les poudres sont séparées de la solution de lavage entre chaque étape par centrifugation.

Ensuite on procède à **1 lavage à pH 2** par HNO₃ 0,01M (temps de contact : 1-3h), puis vont se succéder **des lavages à l'eau UHQ** jusqu'à ce que le pH soit aux alentours de 5. Le pH en fin de lavage reste encore un peu acide pour éviter de fixer à nouveau des carbonates. Les poudres sont ensuite centrifugées et séchées en étuve 1j à 40°C puis conservées dans un dessiccateur.

- **Observations MEB et MET des poudres d'oxy-hydroxydes de fer**

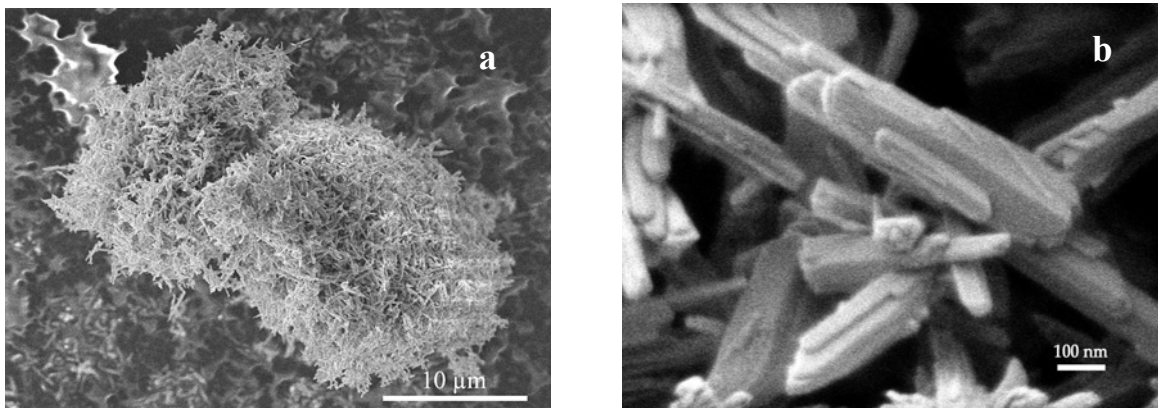
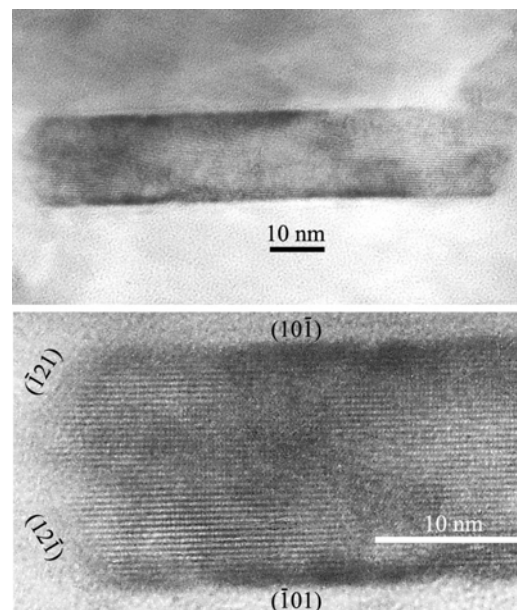


Figure 5-1 : Images MEB de la goéthite BASF. Les particules de poudre se présentent sous la forme d'amas (a) dont la taille est d'environ 20 µm. Ces amas sont constitués de cristallites en forme d'aiguille dont la taille approximative est de 600 par 100 par 30 nm (b)

Figure 5-2: Observation au MET d'une des cristallites qui composent les amas formant les particules de poudre de la goéthite BASF.

Il s'agit d'un monocristal dont la plus grande dimension correspond à l'axe c et les faces latérales aux plans {101} (mais également {100} pour certaines cristallites) et les faces sommitales aux plans {121}



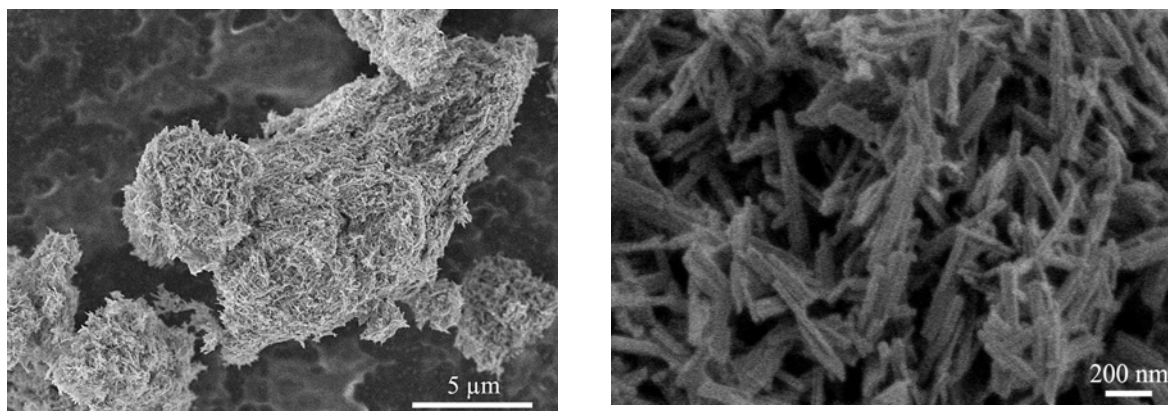


Figure 5-3 Images MEB de la poudre de goéthite LCPE. Comme dans le cas de la BASF, cette poudre est formée par des amas, dont la taille est d'environ 5 à 20 µm, de cristallites dont les formes sont également aciculaires avec des tailles de 300 par 50 par 20 nm.

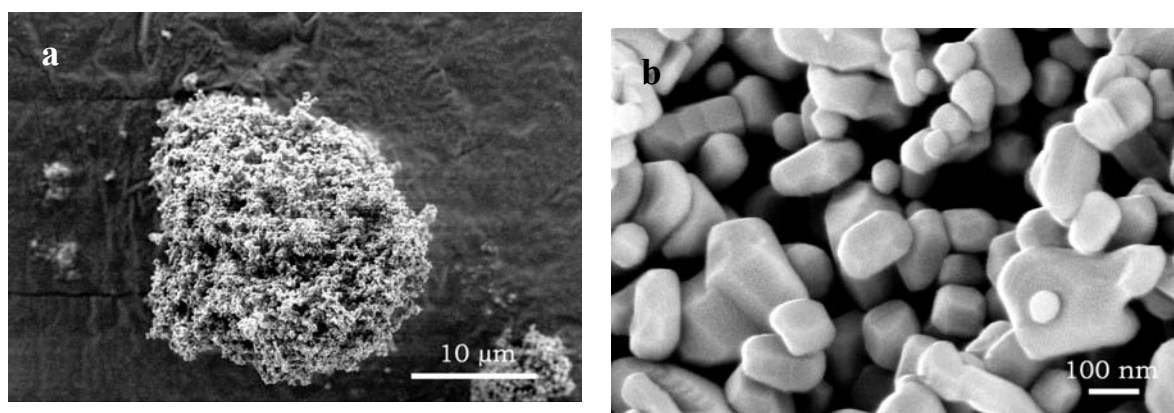


Figure 5-4 Images MEB de l'hématite commerciale Alpha. a - Représentation d'un amas de particules de taille moyenne 20 µm. b- Observation des particules composant ces amas. Leur forme est sphéroïdale et leur taille assez homogène (autour de 150 nm de diamètre). Aucune face cristallographique n'a été clairement identifiée au niveau de ces particules même si certaines semblent présenter une forme plus ou moins hexagonale.

- **Surface spécifique, porosité et granulométrie**

La surface spécifique des poudres S_p , utilisée dans nos calculs, est celle obtenue par le modèle BET (**Tableau 5-6**). Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs fournies par les **autres isothermes** utilisés pour ajuster les courbes expérimentales (les valeurs entre parenthèses indiquent quel est l'intervalle de confiance de ces mesures : on obtient une bonne reproductibilité des mesures)

Des mesures de **granulométrie** sur la goéthite BASF et LCPE ont été réalisées à l'IPN d'Orsay par Mme Lindecker (réalisation des mesures en utilisant du citrate d'ammonium comme dispersant). La répartition des tailles de particules est en accord avec les largeurs et longueurs des aiguilles de goéthite observée au MEB. Ces courbes montrent également la présence de **colloïdes**.

La porosité et la répartition des pores suivant leur taille sont discutées au **Chapitre 7**

Tableau 5-6: Surface spécifique des poudres de goethite et d'hématite étudiées.

Solide	Goethite BASF	Goethite LCPE	Hématite
BET N ₂ (m ² /g)	20 (18 à 22)*	40 (37,5-40)*	8,4 (7,6 à 8,5)*
t -plot N ₂ (m ² /g)	19,6	35,3	8,1
Langmuir N ₂ (m ² /g)	19,9	37,5	8,1
Calcul de l'aire géométrique**	21	34	7,6

* intervalle de confiance (reproductibilité des mesures)

** aire géométrique de la surface de la poudre en prenant les dimensions mesurées au MEB et en considérant la densité du matériau.

- **Analyse de la composition chimique des poudres 'majeurs et impuretés' par ICP/OES**

Tableau 5-7 : Analyse de la composition des poudres par ICP/OES

	Goethite BASF	Goethite LCPE	Hématite
*Dosage du fer (% poids) stoechiométrie	59,5 +/- 0,5 Fe ₂ O ₃ , 1,5 H ₂ O ou FeOOH, 0,25 H ₂ O	59,7 +/- 0,5 Fe ₂ O ₃ , 1,5 H ₂ O	/
Fe/O	0,44	0,44	
Fe/O **	0,57	0,38	
Masse molaire Fe ₂ O ₃ , x H ₂ O	186,6 g/mol	186,6 g/mol	159,9 g/mol

* dosage par dissolution de l'échantillon lavé/ non lavé dans l'eau régale, après séchage 3 jours à 60°C

** analyse par EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) au microscope à balayage (profondeur analysée 1 à 2 µm c'est-à-dire nettement supérieure à la taille des cristallites)

La **solubilité** des oxy-hydroxydes de fer étudiés ainsi que la **spéciation en solution** des ions fer (II) sont exposées au **Chapitre 7**.

Origine et quantification des impuretés contenues dans les oxy-hydroxydes de fer

La présence des impuretés recensées **Tableau 5-8** est reliée aux **méthodes de synthèse** des poudres ainsi qu'à la **pureté des réactifs employés** (par exemple impuretés associées au fer : Cr, Al...).

La présence de **calcium** est probablement due à l'eau (pas assez pure) utilisée pour réaliser les solutions lors des synthèses. Quant aux **sulfates**, ils proviennent probablement du composé FeSO₄ utilisé lors des synthèses de goethite. Les poudres après synthèse n'ont sans doute pas été lavées ou bien ont été mal lavées. C'est une hypothèse confirmée dans le cas de la goethite LCPE car on connaît son mode de synthèse. Par contre, dans le cas de goethite BASF, ce n'est qu'une supposition. (elle semble cependant la plus probable). On note également la présence de sulfate, en plus faible quantité, dans l'hématite. On suppose que la synthèse s'est effectuée par hydrolyse d'une solution de Fe(III)SO₄ comme celle décrite par Schwertmann (1991).

Tableau 5-8 : Dosage par ICP/OES des impuretés présentes dans les poudres de goethite et d'hématite.

Dosage des impuretés*							
Eléments en µg/g		Goethite BASF		Goethite LCPE		Hématite	
		Avant lavage	Après lavage**	Avant lavage	Après lavage**	Avant lavage	Après lavage**
Lavage sans effet	Al	55	45	60	75	55	40
	Ba	5	5	4	4	6	5
	Cr	11	15	9,5	9,5	13	13
	K	111	48	69	34	64	28
	Cu	70		70		< 1	
	Mg	190	146	150	120	68	50
	Mn	480	470	600	600	480	475
	Ni	47	63	95	90	27	27
	Si	228	229	730	680	200	175
	Sr	3	1,5	3	0,6	1,3	0,6
	Ti	25	25	0,6	0,6	0,6	0,8
	P	120	112	105	110	115	119
	Zn	150	120	62	63	70	75
Effet du lavage	Ca	880	434	320	180	320	207
	S	4100	1800	837	62	480	290
	Na	435	180	1670	189	113	93
	carbone***	147- 150		2700		150	
Total des impuretés eq/mol de fer		0,0178 impureté de type anionique		0,0396 impureté de type anionique		0,0027	

* analyse multiélémentaire donnant les C° des impuretés avec une **précision relative de 20% environ**

** lavage basique (pour éliminer les sulfates) puis acide (pour éliminer le calcium) puis rinçage à l'eau UHQ jusqu'à ce que le pH soit d'environ 5 (pour éviter de fixer à nouveau des carbonates). Les poudres sont ensuite centrifugées et séchées en dessiccateur.

Le **sodium** observé dans la goethite BASF et LCPE provient probablement de la soude utilisée lors de la synthèse, réactif qui est absent normalement dans le cas de l'hématite. Le **silicium** est probablement un élément qui s'est rajouté aux solutions lors de la dissolution des poudres dans des béchers en verres ou bien au moment de la synthèse de la goethite LCPE.

Les lavages ne semblent pas avoir d'effet ou peu sur les impuretés sauf dans le cas de K et Mg où on observe une légère diminution des quantités présentes et dans le cas de S, Na et Ca pour lesquels les lavages s'avèrent assez efficaces. De telles observations indiquent que Ca, S ou Na sont plutôt adsorbés en surface alors que les autres impuretés doivent être contenues dans la masse du solide.

On note pour les deux goethites un excès des espèces anioniques par rapport aux espèces cationiques dosées dans le **Tableau 5-8**. Ceci pourrait s'expliquer par la présence d'un sel de fer (carbonate ou sulfate) à moins qu'une autre espèce cationique n'ait pas été détectée lors de l'analyse

Nous reviendrons sur le dosage du carbone, des sulfates et du calcium dans la partie ‘Résultats de titrages potentiométriques’ lorsque nous discuterons de l’influence des impuretés sur la détermination des caractéristiques acido-basiques des matériaux étudiés.

A titre indicatif, les impuretés contenues dans l’eau UHQ utilisée dans toutes nos expériences sont les suivantes :

Eléments	Ca	Na	K	Mg	B	Si	Zn	Sr	Se
Conc. $\mu\text{g.L}^{-1}$	20	16	15	3	<4	<3	1	0,2	<0,5

Cd, Ba, Mn, Ni, Pb < 0,1 ; Fe < 0,5 ; Al, As < 0,6 ; Ti, Cr < 0,7 ; Cu < 0,9

- **Structures cristallographiques de la goethite et de l’hématite**

Tableau 5-9 : Structure cristallographique des poudres étudiées : résultats des mesures par diffraction de rayon X, par AFM et des observations MEB et TEM

	Goethite BASF	Goethite LCPE	Hématite
Formule	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
Structure cristallographique	Structure orthorombique (groupe P nma, n°62)		Structure trigonale (groupe R3 (-) c)
Paramètres de maille	a = 0,9956 nm b = 0,3021 nm c = 0,4608 nm	a = 0,995nm* b = 0,301nm* c = 0,462 nm*	a = 5,0380 nm* c = 13,7720nm*
Tailles des cristallites en nm calculées à partir des largeurs de raie	Suivant les directions [001] 25 +/- 3 [010] 37 +/- 3 [100] 22 [021] 55 +/- 5	Suivant les directions [001] 22 +/- 2 [010] 22 +/- 2 [100] 15	100 nm suivant les directions a, b, c
Taille des cristallites observées au MEB	Cristaux aciculaires (forme d’aiguille) suivant l’axe c 600 par 100 par 30 nm	Cristaux aciculaires 300 par 50 par 20 nm	Cristaux de forme sphéroïdale diamètre 150 nm
Comparaison avec les résultats obtenus par AFM	Faces prépondérantes : {101} faces latérales et {121} faces sommitales cristallite de type (A) mais également de type (B) en plus faible proportion ***		Dans la bibliographie, les faces prépondérantes sont en principe les faces {110} et {001}

* Valeurs théoriques issues de la base de donnée <http://database.iem.ac.ru/mincryst>

** La microscopie à force atomique (AFM) permet d’obtenir des données topographiques sur les particules de poudres (taille des cristallites, identification des faces grâce à la mesure des angles entre celles-ci) (Prélot, 2002 en cours de soumission)

*** Représentation schématique des cristallites **Figure 5-8**

La taille des cristallites obtenues par XRD dans le cas de la goethite BASF ou LCPE est différente de celle observée au MEB. On ne retrouve pas la plus grande des dimensions de ces particules alors que les observations en TEM (**Figure 5-6**) montre que ces cristallites sont bel est bien des monocristaux.

Une première hypothèse pour expliquer cette différence pourrait être la présence de plusieurs sous domaines dans les particules. Mais cette hypothèse est en contradiction avec les images TEM à haute résolution. Une analyse plus fine de la largeur des raies de diffraction en utilisant les courbes de Williamson et Hall (1953) a permis de lever cette apparente contradiction en montrant l'existence d'une déformation ('strain') du réseau.

Quant à la taille des particules d'hématite, les mesures obtenues par XRD correspondent bien aux observations MEB. Les particules de 100 à 150 nm seraient donc des monocristaux dont les faces cristallographiques restent difficilement identifiables (quelques cristaux isolés présentent cependant des formes plus ou moins hexagonales)

Les poudres de goethite et d'hématite peuvent avoir des morphologies tout à fait différentes suivant leur mode de synthèse. D'après les études en AFM réalisées au LCPME de Nancy, les particules de goethite BASF ou LCPE présentent une morphologie de type (A) (voir figure ci-dessous) avec présence possible de cristallites de type (B).

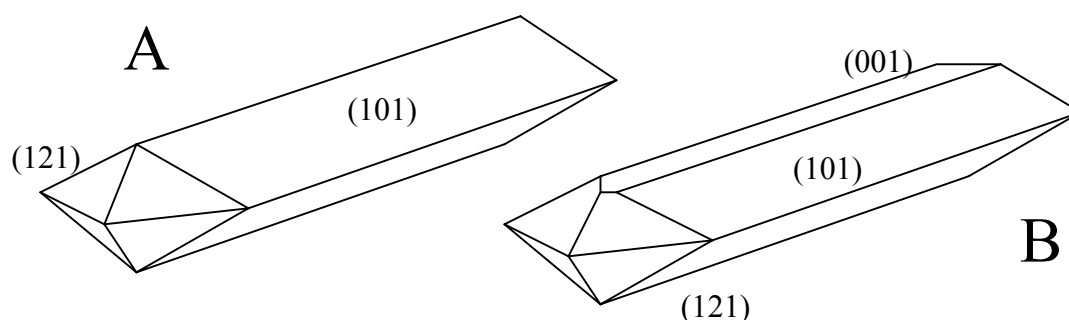


Figure 5-5 : Représentation de la morphologie des particules de goethite BASF et LCPE et des faces cristallographiques qui les composent (les plans sont exprimés dans le système a,b,c ou Pnma) à partir des observations en AFM.

Enfin, on trouvera dans la partie bibliographique (**Figure 3-7**) la structure cristallographique en 3D de la goethite et de l'hématite ainsi que la représentation des différents types de sites avec leur coordination présents sur les principales faces des cristallites.

- **Données cristallographiques nécessaires à la modélisation du signal XPS obtenu sur des poudres d'hématite (modélisation similaire à celle réalisée pour la fluoroapatite)**

Cette modélisation doit permettre de vérifier, entre autre, que les ions sélénium sorbés sont bien localisés en extrême surface. Pour cela, on simule à partir des formules de quantification XPS (**Chapitre 4**) le rapport des intensités I_{Se}/I_{Fe} à partir de la concentration en sélénium en at/nm^2 déterminée par ICP/OES (on suppose le sélénium localisé dans une couche d'extrême surface) et des concentrations en atome de fer contenu dans des couches 'unitaires' d'épaisseur d (d dépend de la nature cristallographique de la face sur laquelle le sélénium est sorbé). On réalise ensuite la sommation des signaux XPS provenant de chaque couche située à la profondeur $n * d$ en tenant compte de l'atténuation du signal qui est fonction du libre parcours moyen dans le matériau des photoélectrons issus des atomes de fer (les détails de ce modèle sont exposés dans la partie 'Résultats de sorption du

sélénium sur les oxy-hydroxydes de fer').

Nous avons calculé les rapports Se/Fe uniquement pour l'hématite (des mesures XPS sur des poudres de goethite où du sélénium est sorbé doivent être réalisées à l'avenir). Or l'hématite que nous avons étudiée ne présente aucune face cristallographique nette. Sa surface doit probablement être composée d'un mélange de différentes faces dont on ne connaît pas les proportions.

La modélisation qu'on se propose de réaliser reste donc très approximative et on s'estimera satisfait si les valeurs des rapports obtenus expérimentalement et ceux calculés par modélisation sont du même ordre.

Concernant l'hématite nous avons considéré les faces {001} qui sont en général les faces sommitales les plus développées sur les plaquettes hexagonales d'hématite qu'on rencontre dans la littérature et les faces {010} ou {100} dont les descriptions sont identiques.

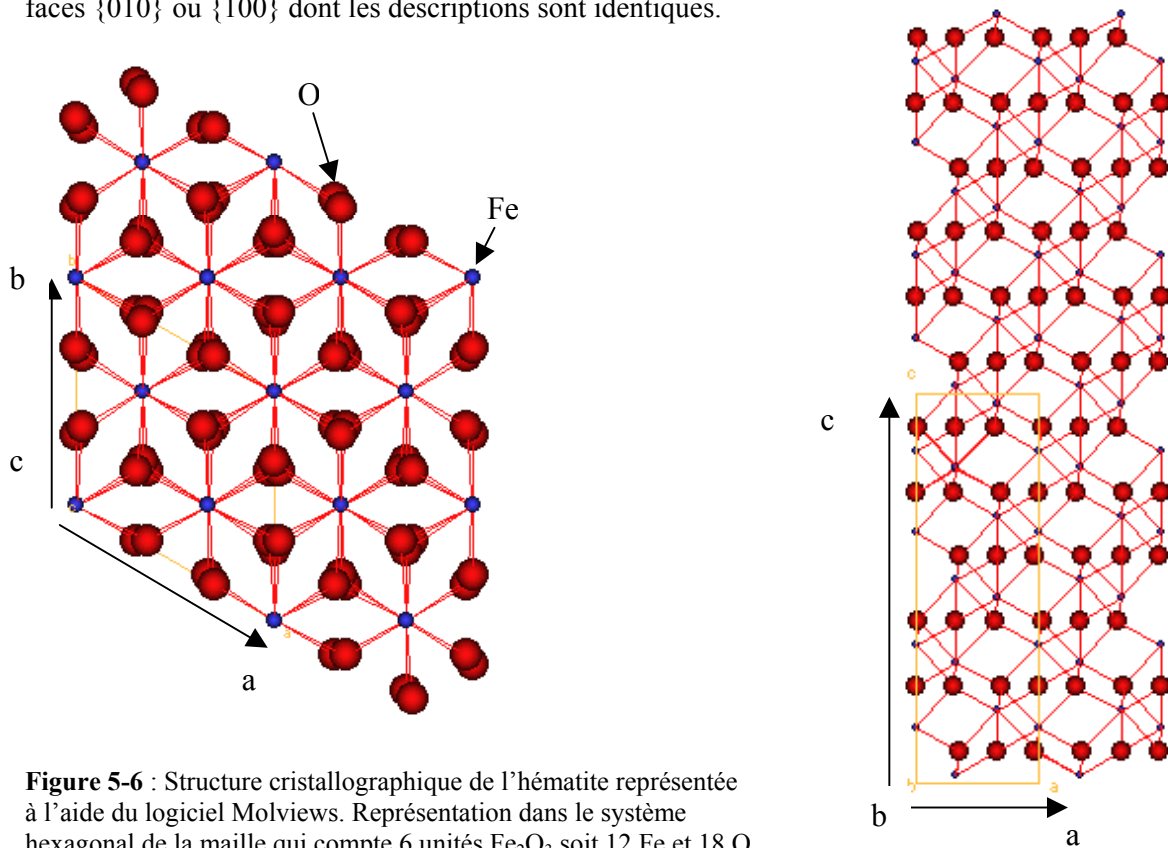


Figure 5-6 : Structure cristallographique de l'hématite représentée à l'aide du logiciel Molviews. Représentation dans le système hexagonal de la maille qui compte 6 unités Fe_2O_3 soit 12 Fe et 18 O

Faces	Couche	Densité d'atome de fer par couche
{001}	$d = (0,25 * c) = 0,344 \text{ nm}$	3 Fe par couche parallèle à {001} soit 13,64 at Fe/ nm^2 . couche
{010} ou {100}	$d = (0,25*a) = 0,126 \text{ nm}$	3 Fe par couche parallèle à {001} ou {010} soit 4,32 at Fe/ nm^2 . couche
{110}	$d = (0,5 * a) = 0,252 \text{ nm}$	6 Fe par couche soit 4,93 at Fe / nm^2 .couche

Rappel : paramètre de la maille : $a = b = 0,5038 \text{ nm}$ $c = 1,3772 \text{ nm}$

- **Données spectroscopiques sur la goethite et l'hématite**

Des **spectres de référence en XPS** ont été obtenus sur la goethite BASF et l'hématite non lavées (**Annexe 9**). La décomposition des pics O1s et des bandes de valence obtenues sur les poudres initiales et les poudres hydratées ont permis de discuter de la **stabilité de l'hématite** en solution, à savoir si une couche de 'goethite' ou d'hydroxyde se forme ou non en surface du solide lorsqu'il est mis en contact avec une solution. Enfin, les **impuretés** (sulfate ou carbonate) détectées en ICP/OES ne sont pas apparues sur les spectres XPS malgré leur forte teneur pour certains échantillons.

Des mesures **en spectroscopie infra-rouge en transmission** (voir **Figure 7-11**) obtenues sur ces mêmes poudres complètent les mesures XPS.

5.3 Oxyde d'aluminium

La poudre d'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provient de chez **MERCK** (type 90). La méthode de synthèse de cette poudre n'a pas été précisée par le fabricant. En général, les poudres d'alumine- γ sont issues du traitement thermique d'un hydroxyde d'aluminium qu'on aura synthétisé au préalable (probablement avec un sel à base de sodium compte tenu de la forte teneur en cet élément de notre alumine)

- **Observations en microscopie électronique à balayage**

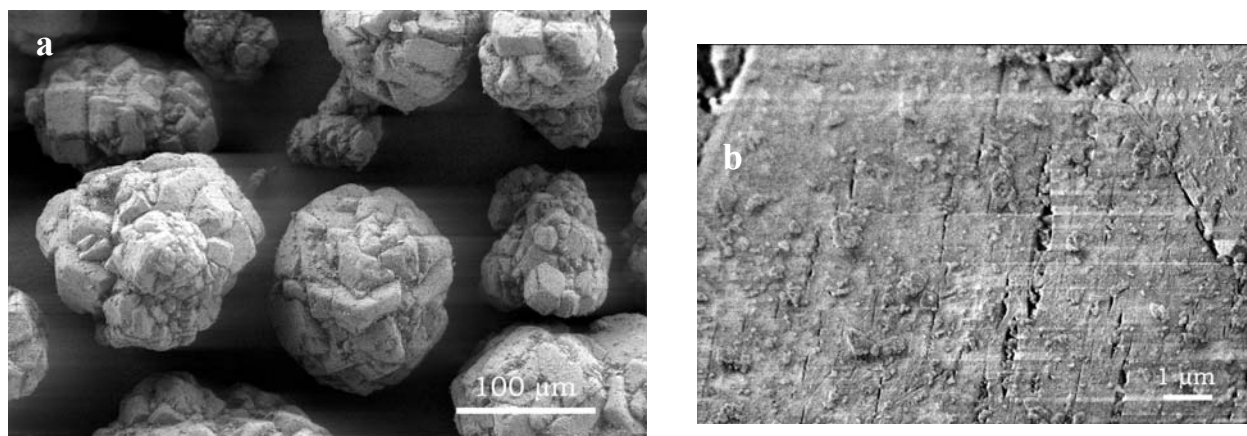


Figure 5-7 : Images MEB des particules constituant la poudre d'alumine gamma non hydratée
a- Vue générale des particules de poudre b- Détail de la surface d'une de ces particules

L'alumine- γ apparaît sous la forme de grains sphéroïdaux dont la surface semble irrégulière et 'cabossée' (photo MEB (a)) avec des pores macroscopiques en forme de failles, de stries visibles nettement sur la photo MEB (b). Les grains de poudres possèdent un diamètre moyen d'environ 100 à 150 μm .

- **Surface spécifique et porosité**

Tableau 5-10 : Surface spécifique de la poudre γ -Al₂O₃.

Type d'isotherme	Conditionnement de la poudre	Surface spécifique	Conditions des mesures
BET N ₂	Alumine initiale	135 m ² /g	dégazage à 120°C pendant 2h
	Alumine initiale	167 m ² /g	dégazage à 350°C pendant 750 min
	Alumine hydratée 15 j	152 m²/g	dégazage à 120°C pendant 720 min
	Alumine hydratée plus de 6 mois	164 m ² /g	dégazage à 120°C pendant 750 min
		208 m ² /g	dégazage à 350°C pendant 750 min
t -plot N ₂	Alumine hydratée 15 j	167 m ² /g	dégazage à 120°C pendant 720 min
Langmuir N ₂	Alumine hydratée 15 j	139 m ² /g	dégazage à 120°C pendant 720 min)

Les conditions de mesure (durée et température de dégazage) ainsi que les temps d'hydratation de l'alumine avant la mesure influencent fortement la valeur de la surface spécifique du solide. On observe une augmentation sensible de la **surface spécifique** avec la température de dégazage et l'allongement des périodes d'hydratation au préalable. Ce dernier point sera développé dans la partie 'Résultats de titrages potentiométriques' dans la discussion concernant la stabilité de l'alumine en solution.

La courbe granulométrique caractéristique de la poudre, obtenue au CNAM (Paris) par Mr Lepeut en utilisant comme dispersant du pyrophosphate de sodium (+ ultra son) est de forme gaussienne centrée sur 100 μ m (taille allant de 40 à 300 μ m) ce qui est en accord avec les observation au MEB. On ne détecte pas a priori de colloïdes.

- **Analyse élémentaire par ICP/OES des impuretés de l'alumine**

Le masse molaire de l'alumine gamma est de 101,94 g/mol.

Ce matériau présente une forte solubilité à pH > 9 et pH < 5. La courbe de solubilité complète de l'alumine en fonction du pH est donnée dans la partie 'Résultat de titrage potentiométrique'.

Impuretés détectées dans la poudre non lavée en μ g/g * (24 h à 60°C avant les analyses)					
Cr	Fe	K	Sc	Ti	Na
300	900	80	30	170	grande quantité

*Analyse multiélémentaire par ICP/OES (erreurs de 10 à 20 %).

La difficulté des analyses par ICP/OES a résidé dans la mise en solution de l'échantillon de poudre. La dissolution s'est faite à chaud dans l'eau régale. Cependant, il n'est pas exclu qu'une petite quantité de solide n'ait pas été dissoute. Malgré les imprécisions des mesures, on observe nettement une **très forte concentration en sodium** dans le solide probablement reliée au mode de synthèse de l'alumine. Le sodium est peut-être incorporé dans la phase amorphe notée am1 détectée en XRD (**Figure 7-4**). Cette phase disparaît, en effet, au cours des premiers jours d'hydratation alors qu'on observe simultanément une libération continue du sodium une fois l'alumine en solution.

N'ayant pas trouvé de contre-ions de type anionique en quantité telle qu'ils compenseraient les charges positives du sodium, on peut imaginer que des **carbonates** sorbés sur l'alumine jouent ce rôle (carbonates détectés en quantité par IR). Thomas et al. (1989), qui ont réalisé des mesures sur la même alumine, ont montré la présence de 18% d'ions Cl^- or cet élément, très léger, n'est pas facilement détecté par ICP/OES.

La solubilité de l'alumine et la spéciation en solutions des ions Al^{3+} sont exposé dans le **Chapitre 7**.

- **Structure cristallographique obtenue par diffraction de rayons X**

Un diagramme de diffraction de rayons X de la γ -alumine non hydratée est présenté **Figure 7-4**. On observe sur ce diagramme que la poudre n'est pas parfaitement bien cristallisée (le premier pic en forme de bosse correspondrait à un amorphe) et qu'elle présente des impuretés (pics parasites). La taille moyenne des cristallites serait de 3-4 nm dans les directions a et b.

- **Données de référence en spectroscopie IR, en XPS et en ATD/ATG**

Des **spectres de référence XPS (Annexe 8 et Chapitre 7)** ont été obtenus sur l'alumine- γ fournie par MERCK ainsi que sur deux poudres de bayerite synthétisées au laboratoire (**Lefèvre, 2002**). La bayerite utilisée comme référence n'est pas un produit parfaitement pur du point de vue cristallographique (présence d'amorphe possible).

Ces spectres de référence ainsi que les spectres obtenus sur des poudres agitées en solution pendant une durée allant de 1 jour à 1 an ont contribué à caractériser **l'évolution de l'alumine- γ** au cours de son hydratation. Ces analyses sont complétées par des mesures en ATD/ATG et en spectroscopie infra-rouge (transmission).

6 Sorption sur apatites : résultats

6.1 Plan de l'étude

Dans cette partie, seront présentés les résultats de sorption du sélénium et du cadmium sur les apatites (hydroxyapatite ou HAP et fluorapatite ou FAP) dont la caractérisation est décrite dans le **Chapitre** précédent.

Le but de notre travail, essentiellement basé sur les résultats de spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X a consisté à donner une **estimation de la profondeur de pénétration du sélénium** dans l'hydroxyapatite et la fluoroapatite afin de compléter les résultats obtenus précédemment à Reims et au CECM (Monteil-Rivera et al., 1999 et 2000, références notées refI et refII).

Des expériences de **sorption du cadmium sur FAP et HAP** ont également été réalisées pour comparaison. Pour cela, nous avons utilisé les modes opératoires mis au point au laboratoire ainsi que les résultats obtenus précédemment qui ont fait l'objet de plusieurs publications (Mandjiny, 1998 ; Fedoroff, 1999 ; McGrellis, 2001 ; Jeanjean, 1994 et 1996).

Les analyses par XPS des poudres d'apatite contenant du cadmium sorbé devaient permettre, d'une part de tester et de valider le modèle mathématique élaboré pour décrire la profondeur de pénétration du sélénium dans ces mêmes apatites, et d'autre part de comparer la capacité du sélénium et du cadmium à diffuser dans la matrice apatitique.

6.2 Sorption du sélénium sur poudre d'apatite

6.2.1 Rappel des résultats de sorption du sélénium obtenus par Monteil-Rivera et al. (1999 et 2000)

Il a été établi que :

- Le sélénium sous forme Se^{IV} se fixe sur l'hydroxyapatite **par substitution** aux groupements phosphate de l'apatite (résultats obtenus par XRD et par ICP/OES). Le sélénium Se^{VI} se fixe également mais en quantité beaucoup plus faible,
- Se^{IV} reste sous forme Se^{IV} une fois sorbé,
- La **quantité de sélénium sorbé** dépend fortement du pH avec un maximum de sorption autour de 8. Par contre, elle dépend assez peu de la température ou de la force ionique,
- La **cinétique de sorption de Se^{IV}** est assez lente puisqu'un temps d'agitation de 7 jours est nécessaire pour atteindre l'équilibre lorsque la sorption est effectuée avec $[\text{Se}]_i = 10^{-3}$ mol/L ($I_{\text{KNO}_3} = 0,1\text{M}$) ou 10^{-5} mol/L ($I_{\text{KNO}_3} = 0,01\text{M}$) et $\theta = 50^\circ\text{C}$,
- **Influence de la quantité de phosphore ou de calcium en solution au moment de la sorption** des ions sélénite : lorsque $[\text{Ca}]$ mol/L augmente, le K_d (rapport de la concentration en sélénium fixé

sur le solide sur la concentration en sélénium dans la solution à l'équilibre) augmente alors qu'une augmentation de $[\text{PO}_4]$ mol/L produit une diminution du K_d ,

- La **réversibilité de l'échange entre SeO_3^{2-} et PO_4^{3-}** (partiel ou total) dépend de la quantité de phosphore en solution. Plus la quantité de phosphore en solution est faible, plus la quantité de sélénium désorbé est faible (au minimum 30% du Se est désorbé pour $[\text{Se}]_i = 0,001$ ou $0,01\text{M}$). Pour une même quantité de phosphore en solution, la désorption augmente avec la quantité de sélénium sorbé initialement sur l'apatite.

Nous avons vérifié dans un premier temps que les résultats que nous avons obtenus étaient bien en accord avec ceux que l'on vient de citer pour l'hydroxyapatite et nous avons étendu notre étude à la fluoroapatite en poudre et sous la forme de cristaux dont la taille est de l'ordre du centimètre.

6.2.2 Conditions de sorption du sélénium sur apatite

Pour les besoins de notre étude, des courbes de sorption sur une large gamme de pH ont été réalisées (sorption B) ainsi que des points isolés de mesure en batch (sorption A). Nous avons appliqué les mêmes conditions de sorption aux échantillons de poudres de HAP et de FAP ainsi qu'aux cristaux de FAP.

Le mode opératoire décrit dans ref I et II a été repris en grande partie pour fixer les paramètres des sorptions. Néanmoins, afin de s'assurer que la quantité de sélénium sorbé est maximale, la température a été fixée à **75°C** et le temps d'agitation à **15 jours**, au lieu de 25 °C et de 7 jours précédemment. La concentration en sélénium, fixée précédemment à 10^{-3} mol/L (concentration maximale employée dans ref I et II) est passée à $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L avec $I_{\text{KNO}_3} = 0,1\text{M}$ pour les **sorptions de type A** puis à $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L pour les **sorptions de type B**. Cette seconde concentration plus faible que la première, a été introduite afin de réduire la contamination des particules de poudre, une fois sèches, par de la solution de sélénite de sodium qui reste en surface, lors de la filtration.

Cette contamination, responsable de fortes perturbations des analyses semi-quantitatives en XPS, a été éliminée de manière approximative par le **lavage** des poudres issues de la sorption A. Toutefois, il n'est pas certain que du sélénium sorbé initialement ne se soit pas désorbé au moment du lavage. C'est pourquoi des sorptions de type B ont été réalisées pour comparaison. Nous reviendrons plus loin sur l'effet des lavages et sur la désorption du sélénium.

A chaque étape de notre travail, nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux des deux articles mentionnés précédemment, afin de vérifier la reproductibilité des expériences, ainsi que la cohérence des résultats recueillis avec les nouvelles conditions de sorption.

Tableau 6-1 : Description des conditions dans lesquelles ont été effectuées les sorptions du sélénium Se^{IV} sur FAP et HAP. La durée de l'agitation pour toutes les sorptions est de **15 jours (sauf pour les cinétiques) à 75°C (sauf précision contraire)**.

	Identification de la sorption	Masse de solide / volume de solution	[Se] _{initial} (mol/L)	pH _{fin}
HAP 77m ² /g	Courbe de sorption (25°C) - ref I et II	100 mg/ 25 mL *308 m ² /L	10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁵ , 10 ⁻³ mol/L KNO ₃ = 0,1 ou 0,01M	5 - 11
	Cinétique de sorption 1 (50°C) - ref I et II	100 mg/ 25 mL *308 m ² /L	7 jours de pré-dissolution avant ajout du sélénium 10 ⁻⁵ et 10 ⁻³ mol/L KNO ₃ = 0,1M	7-7,2
	Isotherme de sorption à 25 et 50°C (7j) - ref I et II >> Point M (50°C)	100 mg/ 25 mL *308 m ² /L	10 ⁻⁶ à 2,5.10 ⁻² mol/L sans ajout de KNO ₃	7-8,5
	Cinétique de sorption 2 >> Point MD8	100 mg/ 25 mL *308 m ² /L	2. 10 ⁻² mol/L KNO ₃ = 0.1M	7,7-7,8
	Sorption A Points isolés	100 - 200 mg / 50 mL *308 - 154 m ² /L	2. 10 ⁻² mol/L KNO ₃ = 0.1M	9,62-9,77
		200 mg / 50 mL *308 m ² /L		8,37
	Sorption B Courbe de sorption Point max: HAPSe12	51 mg / 35 mL *111 m ² /L	4. 10 ⁻⁴ mol/L NaNO ₃ = 0,01M	4,95 -11,80
FAP	Sorption A Points isolés Cristaux F1 : 0,13 m ² /g	280 mg / 50 mL * 0,72 m ² /L	2. 10 ⁻² mol/L KNO ₃ = 0,1M	9,87
		200 mg / 50 mL		8,32
	Sorption B Courbe de sorption Point max : FAPSe4 F3 : 1,53 m ² /g	400 mg / 7 mL * 87,4 m ² /L	4. 10 ⁻⁴ mol/L NaNO ₃ = 0,01M	6,2 -9,68

* surface de solide dans le réacteur

6.2.3 Cinétiques et isothermes de sorption

A la différence des cinétiques de sorption effectuées précédemment avec $[\text{Se}]_i = 10^{-3}$ et 10^{-5} mol/L (voir **Figure 6-1**), nous avons utilisé une solution plus concentrée en sélénium ($[\text{Se}]_i = 2.10^{-2}$ mol/L), une température plus élevée et nous n'avons pas attendu une période de 7 jours avant d'ajouter le sélénium. Cette période doit permettre en principe de s'assurer que le solide a atteint un équilibre du point de vue de la dissolution, la dissolution pouvant être un facteur limitant pour atteindre l'équilibre de fixation du sélénium.

On note que toutes les courbes de cinétique présentent un palier qui est atteint au bout de 7 jours environ.

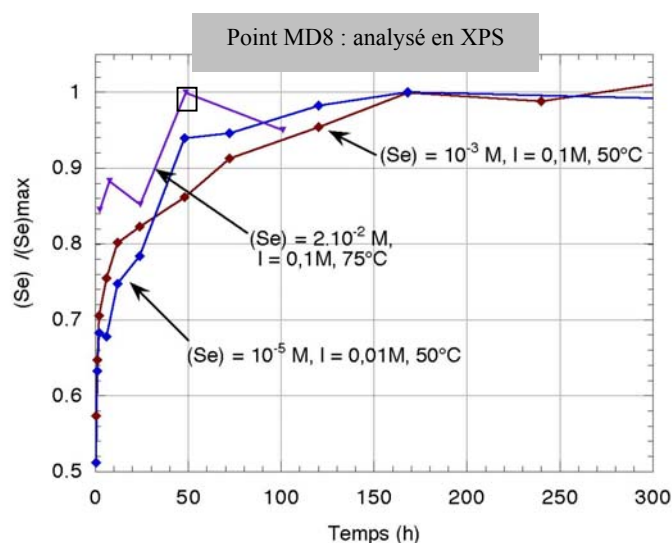


Figure 6-1 Cinétique de sorption de Se^{IV} sur HAP pour trois concentrations initiales en sélénium. Représentation du rapport de la quantité de sélénium fixé dans l'apatite après une durée d'agitation t sur la quantité de sélénium sorbé après une durée considérée comme infiniment longue c'est-à-dire lorsque le système a atteint son équilibre (environ 7 jours). Ce maximum est évalué à **0,36 mol/mol** pour $[\text{Se}]_i = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L, à **0,1 mol/mol** pour $[\text{Se}]_i = 10^{-3}$ mol/L et à **0,002 mol/mol** pour $[\text{Se}]_i = 10^{-5}$ mol/L. Le point encadré, noté MD8, représente un des échantillons analysés en XPS où la quantité de sélénium sorbé est maximale.

Par ailleurs, après seulement une heure de contact, le sélénium fixé sur l'apatite représente 84% du sélénium sorbé au total, soit 84% de 0,36 mol/mol d'apatite pour $[\text{Se}]_i = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L contre seulement 60% de 0,1 mol/mol pour $[\text{Se}]_i = 10^{-3}$ mol/L ou 60% de 0,002 mol/L pour $[\text{Se}]_i = 10^{-5}$ mol/L. Cette cinétique de sorption plus rapide est probablement due à l'action conjointe de la température et de la concentration. Les points obtenus pour la concentration la plus forte soit $[\text{Se}]_i = 2 \cdot 10^{-2}$ mol/L apparaissent plus dispersés car la différence entre la concentration initiale et la concentration finale en sélénium des solutions, avant et après sorptions, est faible, ce qui induit une erreur plus importante sur la concentration mesurée.

Aucune cinétique de sorption sur la fluoroapatite n'a été effectuée. On suppose que le palier de sorption du sélénium sur FAP est atteint en même temps que sur HAP (peut-être même en un temps plus court compte tenu de la quasi-absence de porosité sur les particules de poudre de FAP (voir **Chapitre 5** : Observations au MEB)

Des isothermes de sorption, réalisés par Monteil-Rivera (ref I et II), à 25 et 50°C pour un pH compris entre 7 et 8,5 (zone de sorption maximale) sont représentées **Figure 6-2**. Un plateau de saturation, semble se dessiner à partir de $[\text{Se}]_i = 2 \cdot 10^{-2}$ M alors que jusque là l'augmentation de la concentration initiale en Se faisait croître la quantité de sélénium sorbé. La valeur de 0,36 mol Se/mol d'apatite représenterait la capacité maximale d'échange de cette hydroxyapatite.

Par ailleurs, le fait que la température ne semble pas influencer les quantités de sélénium sorbé, laisse présager que la capacité du sélénium à diffuser dans l'apatite est restreinte. En effet, la température est en général un des paramètres thermodynamiques qui permet d'activer ou de ralentir les phénomènes de diffusion.

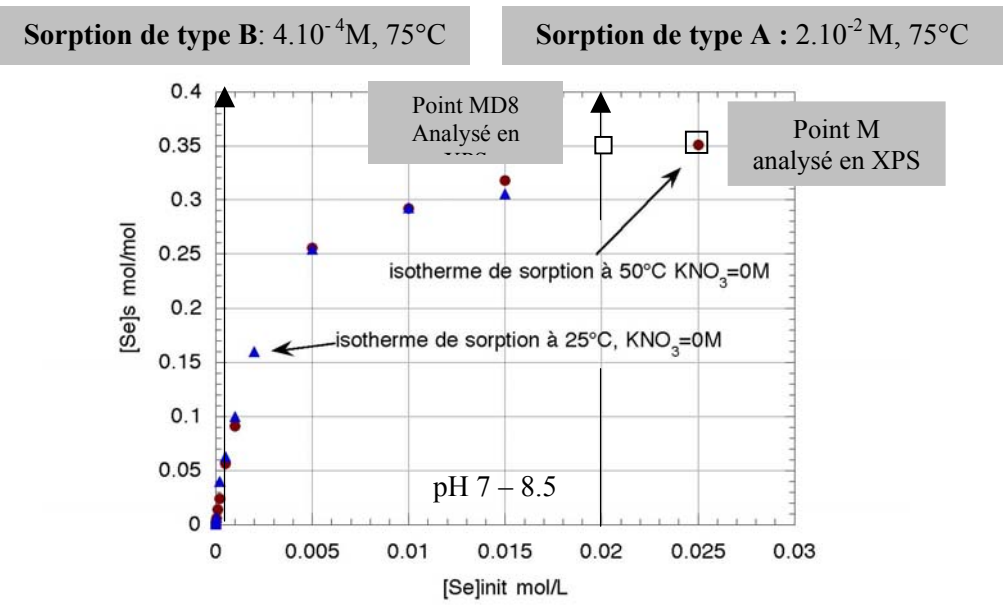


Figure 6-2 : Isotherme de sorption du sélénium sur HAP à 25°C représenté par des triangles et à 50°C par des points (sans ajout de KNO₃ comme électrolyte de fond). Ces courbes correspondent à la quantité de Se sorbé en fonction de la quantité initiale de Se. Les points M (50°C) et MD8 (75°C) représentent des échantillons analysés en XPS dont la teneur en sélénium est de 0,36 mol/mol. Les deux flèches verticales indiquent la position des sorptions A et B compte tenu de leurs concentrations initiales.

6.2.4 Quantification de la sorption du sélénium en fonction du pH

Les résultats des sorptions sont donnés dans le **Tableau 6-2**. On notera, en particulier, les **différences entre les sorptions sur FAP et HAP**.

En réalisant les sorptions de type A sur FAP et HAP dans des conditions identiques, nous avons exposé la surface de FAP (F1) et de HAP à des quantités de sélénium très différentes (voir les quantités rapportées en at/nm²). En effet, compte tenu de la différence de surface spécifique des poudres de HAP (77 m²/g) et de FAP (fraction F1 0,13 m²/g), les atomes de sélénium disponibles pour la sorption sont au nombre de 39 at / nm² pour HAP et de 16500 at / nm² pour FAP.

Dans le **cas de FAP**, la différence entre la concentration initiale dans la solution et celle après la sorption est trop faible pour pouvoir être déterminée directement par ICP/OES avec une précision suffisante (il s’agirait de mesurer une différence de 0,12 mg Se / L sur une quantité totale de 1579 mg Se / L). Si on essaye, par contre, de mesurer la concentration sorbée dans le solide en dissolvant celui-ci, une erreur importante apparaît également à cause de la contamination de la surface par de la solution de sélénite de sodium au moment du séchage de la poudre filtrée. On détecte ainsi sur la poudre FAP non lavée 13 at Se/nm² ce qui est très supérieur à ce qui est obtenu sur HAP, d’où l’idée d’essayer de laver les poudres pour enlever cette couche de contamination sans toutefois désorber le sélénium.

Tableau 6-2 : Quantification par ICP/OES de la sorption du sélénium Se^{IV} sur FAP et HAP au cours des différentes expériences de sorption (sorption à 75°C pendant 15 jours, sous indication contraire)

		[Se] sorbé en mol/mol	[Se] sorbé en at/nm ²	Atomes de Se disponibles *
HAP	Point M (7 j, 50°C) Point MD8	0,36 F +/- 0,01 mol/mol	2,67 at/nm ² **	1,5 at/nm ² 39 at/nm²
	Sorption A	0,28 F +/- 0,01 mol/mol	2,07 at/nm ² (pH 9,7)	39 at/nm ² (pour 200 mg de poudre)
		0,31 F +/- 0,01 mol/mol 0,23 PL +/- 0,01 mol/mol	2,29 at/nm ² 1,71 at/nm ² (pH 8,4)	
	Sorption B	0,09 F mol/mol (max : point FAPSe4)	0,67 at/nm ²	2,15 at/nm ²
FAP	Sorption A (F1)	0,003 +/- 0,001 P mol/mol 0,001 PL mol/mol	13 at/nm ² 5 at/nm ² (pH 9,9 ou 8,3)	16500 at/nm² (pour 280 mg de poudre)
	Sorption B (F3)	0,002 P mol/mol (max : point HAPSe12)	0,78 at/nm ²	2,75 at/nm ²

F : Concentration calculée à partir de l'analyse des filtrats

P : Concentration calculée à partir de l'analyse de la poudre dissoute non lavée

PL : Concentration calculée à partir de l'analyse de la poudre dissoute après lavage

* nombre d'atomes de Se introduits en solution par nm² de solide

** valeur à comparer au nombre de groupements PO₄ superficiels sur les faces {100} ou {010} = 3,1 at/nm² et par couche de 0,27 nm (voir la description en terme de couche de l'apatite **Chapitre 5**).

En comparant les quantités de sélénium détectées par ICP/OES sur les poudres dissoutes après un lavage sur filtre à l'eau UHQ (voir paragraphe suivant), on en déduit que la contamination représenterait en fait environ **30 µL de solution de sélénite de sodium** pour 280 mg de poudre de FAP.

En faisant une moyenne sur les différents échantillons analysés, la **contamination représenterait environ 9 at/nm²** c'est-à-dire une quantité bien supérieure 'a priori' à la capacité maximale d'échange du matériau.

En comparaison, le lavage des poudres de HAP, tel qu'il est pratiqué, n'entraîne pas une réelle modification de la quantité de sélénium présent sur la poudre (mesure effectuée après dissolution des poudres). En fait, il semble que la solution contaminant la poudre est négligeable par rapport à la quantité retenue par sorption dans ce cas.

En utilisant dans les sorptions B, la **poudre F3** (une autre fraction granulométrique de FAP dont la surface spécifique est de 0,13 m²/g) et en choisissant un rapport m/V adéquat, nous avons pu réduire la

quantité de sélénium disponible à la sorption jusqu'à ce que cette valeur soit pratiquement égale à celle calculée pour HAP (2,14 at/nm² proche de 2,75 at/nm²). Diminuer la concentration initiale en sélénium a permis non seulement de réaliser des expériences sur FAP et HAP dans des conditions semblables mais également de **réduire fortement la contamination de surface des poudres de FAP** par la solution de sélénite de sodium puisque celle-ci ne représenterait plus que 0,023 at/nm².

Notons enfin que les **sorptions A** dont le pH est compris entre 9,6 et 9,9 sur FAP ou HAP donnent des valeurs de sélénium sorbé (0,28 mol/mol) plus faibles que celles prévues par l'isotherme de la **Figure 6-2** c'est-à-dire 0,36 mol/mol. Cette différence est sans doute liée aux pH des sorptions, situés en dehors de la zone de sorption maximale (**Figure 6-3**). Le point de sorption A réalisé à pH 8,37 donne par contre une valeur proche de celle qu'on attend.

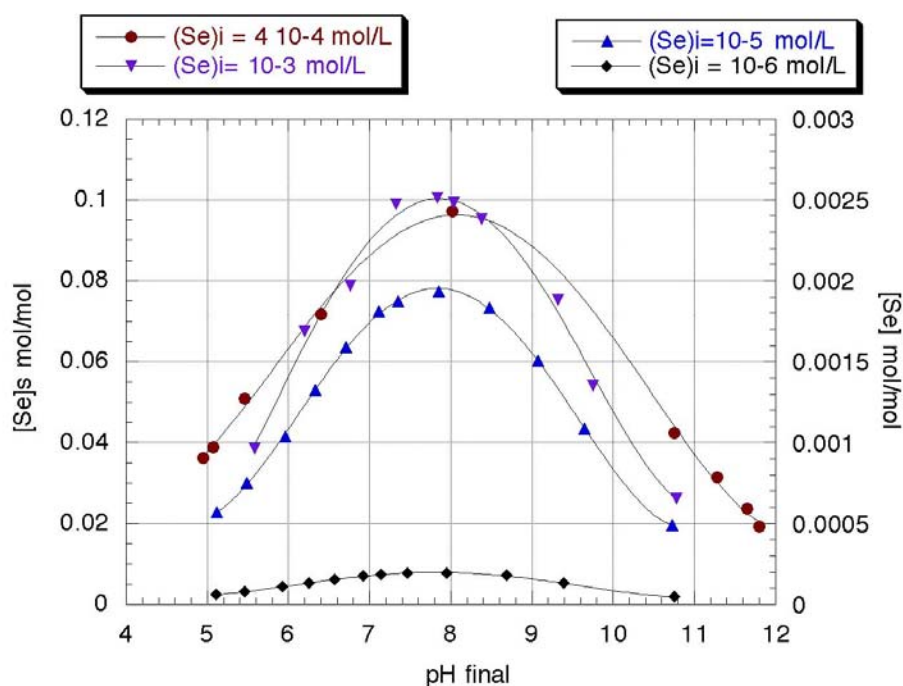


Figure 6-3 : Influence du pH sur la sorption de Se^{IV} sur HAP pour 4 concentrations initiales en sélénium avec I_{KNO3} = 0,1M. L'ordonnée des points des courbes correspondant aux concentrations [Se]_i = 10⁻³ M (50°C) et 4 · 10⁻⁴ (75°C) sera lue sur l'axe de gauche alors que l'ordonnée des deux autres courbes [Se]_i = 10⁻⁵ M (50°C) et 10⁻⁶ M (50°C) sur l'axe de droite. Les courbes pour [Se]_i = 10⁻³, 10⁻⁵ et 10⁻⁶ M proviennent de ref I et II. La courbe à 4 · 10⁻⁴ M correspond à la sorption B (**Tableau 6-1**).

La courbe de sorption B réalisée avec [Se]_i = 4 · 10⁻⁴ M (75°C) est semblable à celle précédemment obtenue avec [Se]_i = 10⁻³ M (50°C) (voir **Figure 6-3**). La différence de concentration est probablement compensée par la hausse de la température. On note également, sur l'ensemble des courbes, un **maximum de sorption pour les pH compris entre 7,5 et 8,5**. Ce maximum se situe dans une zone de pH pratiquement identique à celle de la plupart des eaux naturelles, ce qui rend l'hydroxyapatite d'autant plus intéressante, en tant que matériau retardateur de la migration du sélénium.

Finalement, si on compare la quantité maximale de sélénium fixé au cours des sorptions B sur HAP et FAP (**Figure 6-4**), on constate que FAP retient autant de sélénium que HAP et même un peu plus (quantité sorbée respectivement sur FAP et HAP = 0,78 et 0,67 at / nm²).

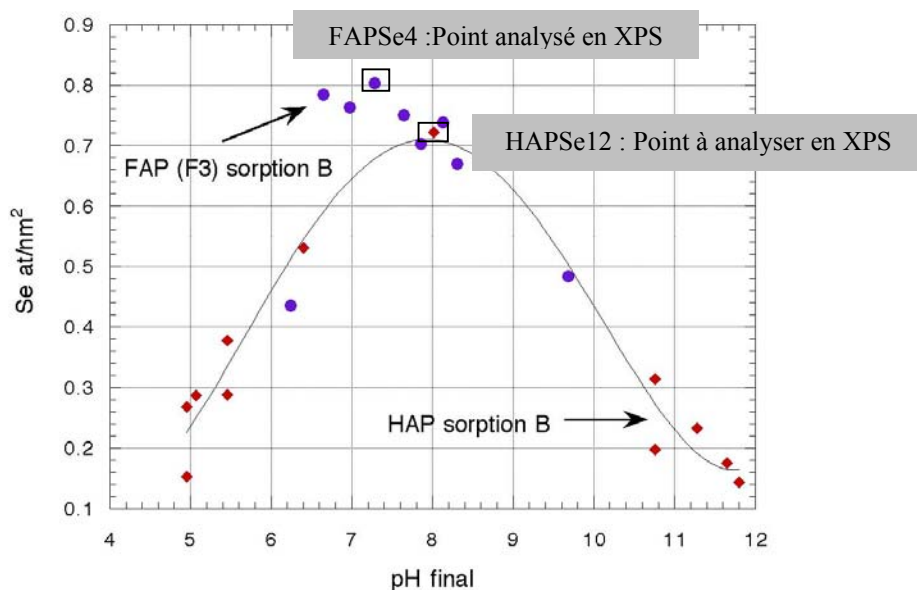


Figure 6-4 : Courbes en fonction du pH de la sorption du sélénium Se^{IV} sur FAP (poudre F3) représentées par des points et sur HAP par des losanges. Il s'agit des courbes des sorptions notées B dans le **Tableau 6-1**. FAPSe4 correspond au point de la sorption sur FAP qui a été analysé par XPS.

Remarque : Exprimer la concentration dans le solide en mol/mol ou en mol/g, peut entraîner de fausses interprétations et aboutir à la conclusion que la fluoroapatite retient moins de Se^{IV} que l'hydroxyapatite (**Tableau 6-2**). Par contre, en tenant compte de la surface spécifique du solide, les concentrations de Se fixé sur FAP et HAP s'avèrent très proches.

6.2.5 Désorption du sélénium

Nous avons exposé les raisons qui nous ont poussé à laver les poudres après sorption et avant les analyses XPS. Afin d'évaluer dans quelle mesure le lavage permet d'enlever uniquement la couche de contamination et non pas de désorber le sélénium fixé, nous avons étudié la désorption du sélénium sorbé sur HAP et FAP.

Pour cela, nous avons procédé de deux manières :

- la première consiste à déposer la poudre d'apatite HAP ou FAP + Se sorbé sur un filtre et à laver très rapidement cette poudre avec de l'eau UHQ,
- la seconde consiste à suivre la désorption du sélénium au cours du temps en prélevant des aliquotes dans la solution d'eau UHQ où l'on a placé la poudre d'apatite contenant du sélénium préalablement sorbé.

6.2.5.1 Lavage des poudres 'sur filtre'

La méthode de lavage 'sur filtre' consiste à déposer environ 100 mg de poudre sur la membrane d'une unité de filtration (de type Vacu Flow de chez Schlecher et Schuell) qu'on relie à une trompe à eau. On verse ensuite rapidement 10 mL d'eau UHQ. La poudre ne reste pratiquement pas en contact avec la solution (à peine quelques secondes) qui est immédiatement aspirée. On répète cette opération n fois.

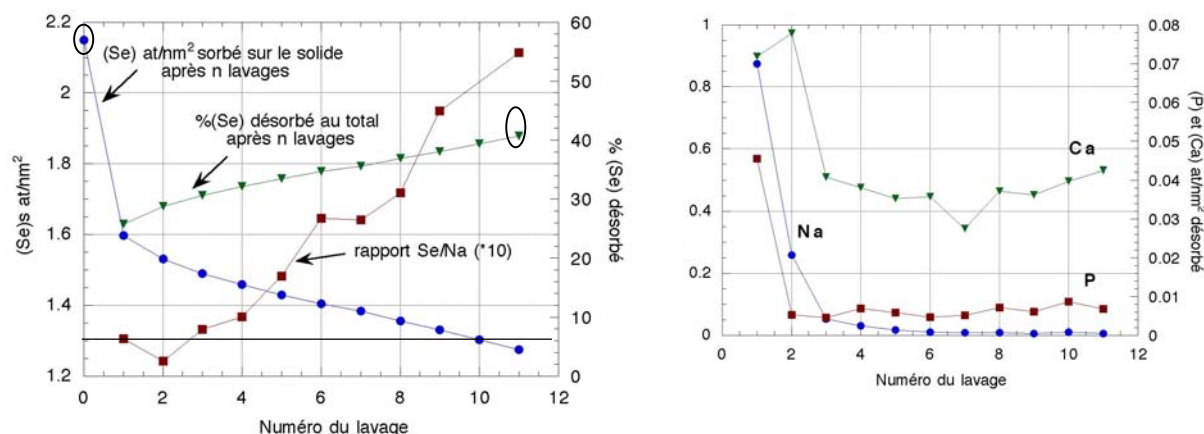


Figure 6-5 : **A gauche :** Représentation de la quantité de sélénium qui reste sorbé sur HAP (échantillon HAP1) après n lavages 'sur filtre' et du pourcentage de sélénium désorbé au total après n lavages. Représentation également de l'évolution du rapport Se/Na calculé à chaque lavage. La valeur Se/Na multipliée par dix est lue sur l'axe des pourcentages. **A droite :** évolution des quantités de Ca, P et Na relâchées après chaque lavage.

Sur les **Figures 6-5 et 6-6**, sont représentées les quantités de Se désorbé ainsi que les quantités de Ca et P relâchés dans la solution par les poudres de FAP+ Se (échantillon FAPP1- point de sorption A pH 9,87) et HAP+Se (échantillon HAP1- point de sorption A pH 9,6 - 9,7).

La quantité de sélénium sorbé initialement sur HAP1 est estimée à 2,15 at Se /nm² alors que la quantité de Se sorbé sur FAPP1 est de 11,6 at Se /nm².

Dans le cas de l'hydroxyapatite, le pourcentage de sélénium désorbé au total **après 10 lavages** est de **40 %**, ce qui correspond approximativement à la désorption maximale de Se observée par Monteil-Rivera (ref II). Or, après les deux premiers lavages, la quantité de sélénium désorbé après chaque lavage devient constante. Si ce taux de désorption se maintient au cours des lavages qui suivent (mais que nous n'avons pas réalisés), la quantité de sélénium désorbé doit en principe dépasser 40 % et peut être même atteindre 100 %.

En général, un seul lavage sur filtre enlève environ **25% du sélénium** se trouvant sur la poudre de HAP. On note également un manque de reproductibilité de ces lavages, en partie dû aux conditions variables de la filtration.

Par ailleurs, ce type de lavage peut, non seulement enlever la contamination de surface, mais également une partie ou en totalité le sélénium sorbé. Le calcul du rapport Se/Na dans les solutions de lavage apporte certaines indications. Sachant que le **rapport Se/Na = 0,5** correspond à la

stoechiométrie de la poudre Na_2SeO_3 , nous avons comparé **Figure 6-5** la position des points correspondant aux lavages par rapport à la position de la ligne horizontale représentant $\text{Se}/\text{Na} = 0,5$. Au cours des trois premiers lavages sur HAP, Se/Na reste très proche de 0,5. On peut supposer par conséquent que l'unique lavage effectué sur les poudres de HAP+Se avant les analyses XPS n'a enlevé que la contamination de surface.

D'autre part, les quantités de calcium et de phosphore relâchées en solution après chaque lavage restent constantes après les deux premiers lavages (quantités relâchées : 0,04 at Ca/nm^2 et de 0,006 at P/nm^2).

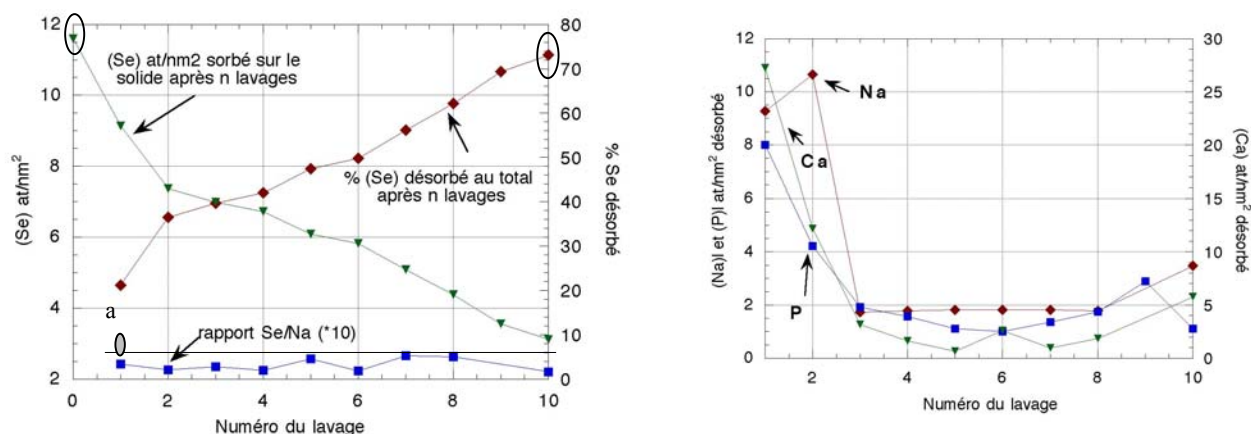


Figure 6-6 : **A gauche** : Représentation de la quantité de sélénium qui reste sorbé sur FAP (échantillon FAPP1) après n lavages 'sur filtre' et du pourcentage de sélénium désorbé au total après n lavages. Représentation également de l'évolution du rapport Se/Na pour chaque lavage dont la valeur multipliée par dix est lue sur l'axe des pourcentages. L'ellipse notée (a) représente la concentration en sélénium de l'échantillon de poudre FAPP1 analysé par XPS après un seul lavage avec 25 mL d'eau UHQ. **A droite** : Evolution des quantités de Ca, P et Na relâchées après chaque lavage.

Comparaison des résultats obtenus sur HAP et FAP

Les lavages ne semblent pas avoir le même effet sur FAP que sur HAP. En effet, dans le cas de FAP, pour chaque lavage, le rapport Se/Na reste constant autour de 0,5 ce qui voudrait dire, qu'à chaque lavage, de la solution de sélénite de sodium est enlevée et que la contamination de surface n'est pas éliminée, même après 10 lavages, ce qui semble peu probable. En fait, la quantité de sodium relâché en solution à chaque lavage, soit 2 at Na/nm^2 (après les deux premiers lavages), pourrait être reliée à la libération du sodium contenu initialement dans la poudre de FAP. Cette quantité représente 0,24 mol/mol soit 1100 at nm^2 (le sodium est en fait réparti dans tout le volume des particules et non pas seulement en surface).

Les quantités de Ca et P relâchées en solution par FAP et HAP présentent, par contre, un comportement similaire. Ces quantités, soient 2,5 at Ca/nm^2 et 1,5 at P/nm^2 , sont pratiquement constantes après les deux premiers lavages. Ces valeurs indiqueraient que la fluoroapatite est plus soluble que l'hydroxyapatite au cours de ces lavages ou bien que la poudre de fluoroapatite a été contaminée en surface non seulement par de la poudre de sélénite de sodium mais également par le phosphore et le calcium dissous au cours de la sorption initiale.

Après 10 lavages sur FAP, près de 74 % du sélénium s'est désorbé ce qui représente 9 at/nm². Au final, il reste 3 at Se/nm², valeur encore supérieure à celle mesurée sur les poudres d'hydroxyapatite non lavée.

Les lavages des poudres de FAP avant analyse par XPS ont été plus efficaces puisqu'un seul lavage a suffi pour faire passer la concentration en sélénium de 13 à 5 at/nm² ou bien dans le cas précis de FAPP1 de 12,6 à 2,6 at /nm² (ellipse notée (a) **Figure 6-6**)

Conclusion

Dans le cas de l'hydroxyapatite, les lavages sur filtre effectués sont plus ou moins reproductibles. Ils permettent d'enlever 'a priori' uniquement la couche superficielle de solution de sélénite de sodium séchée. De plus, multiplier les lavages sur filtre semble conduire à une désorption pratiquement totale du sélénium et non pas limitée à 40% comme il est dit dans l'article ref (I). Enfin, les concentrations en sélénium, mesurées avant et après lavage, sont assez proches.

Dans le cas de la fluoroapatite, les quantités de sélénium enlevé par un seul lavage sur filtre, peuvent varier du simple au triple. Ces lavages permettent de désorber plus rapidement le sélénium sur FAP que sur HAP ce qui pourrait s'expliquer par une diffusion moindre du sélénium dans le réseau de FAP que de HAP.

6.2.5.2 *Cinétique de désorption du sélénium*

La seconde méthode de désorption consiste à suivre en fonction du temps les quantités de Se, Ca et P relâchés en solution.

On procède de la manière suivante : au lieu d'utiliser n batchs pour obtenir n points correspondant chacun à un temps d'agitation, on utilise un seul réacteur dans lequel on place 50 mL d'eau UHQ et environ 200 mg de poudre de FAP ou HAP avec du sélénium sorbé. On prélève ensuite des aliquotes de 1 mL à intervalles de temps réguliers. Les résultats subissent une correction afin de tenir compte de la masse d'apatite prélevée en même temps que l'aliquote. Cette correction n'est appliquée en fait qu'à l'hydroxyapatite car la poudre de fluoroapatite sédimente assez rapidement pour que, quelques minutes après l'arrêt de l'agitation, la quantité de poudre prélevée avec les aliquotes soit considérée comme négligeable.

Ces mesures ont permis entre autre de déterminer si la désorption du sélénium dans l'eau UHQ est partielle ou totale. La poudre de HAP analysée (HAPP1) possède au départ 2,15 at/nm² puis 1,17 at /nm² après un lavage sur filtre. D'après la **Figure 6-7**, on observe que pratiquement la totalité du sélénium sorbé sur HAP est désorbée (environ 88%) après 150–180 min, et ce, malgré l'absence de phosphate en solution qui favorise en principe la désorption.

Aux erreurs près de mesure, on pourrait conclure à une **désorption totale du sélénium**.

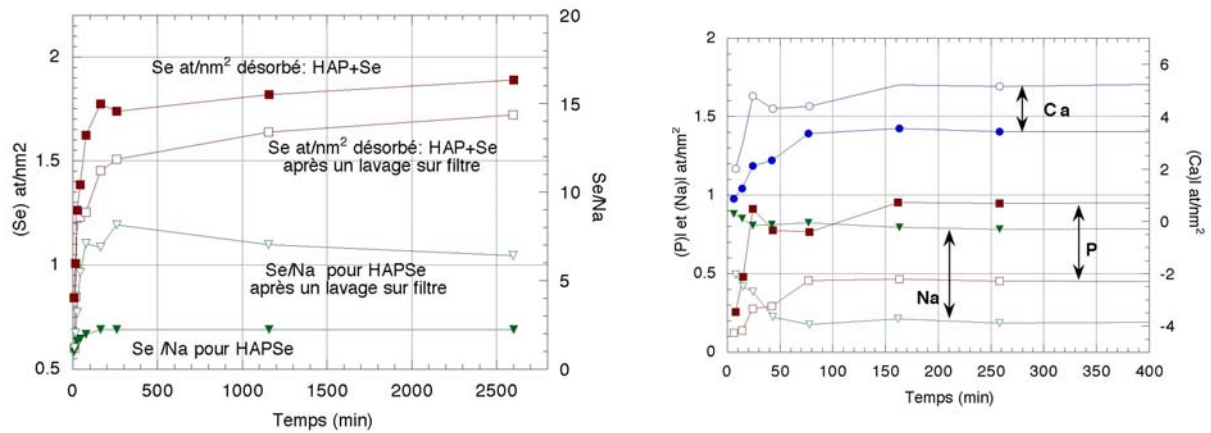


Figure 6-7 : **A gauche** : cinétique de désorption du sélénium en solution (eau UHQ, I= 0M) et évolution du rapport Se/Na pour la poudre HAP+Se ($[Se]_s$ initial = 2,15 at/nm²). **A droite** : quantité de Ca, P et Na relâchés en solution en fonction du temps. Les symboles pleins représentent les poudres de HAP+Se sorbées initiales et les symboles ouverts, ces mêmes poudres après un lavage sur filtre.

Quant aux poudres de FAP non lavées (**Figure 6-8**), il semble que le sélénium, désorbé dans un premier temps, se resorbe ensuite. C'est possible si on considère que, dès la mise en solution de la poudre, le sélénium issu de la contamination (sélénium non substitué aux groupements PO₄ de l'apatite) se retrouve dans la solution. On obtient alors une concentration de $4 \cdot 10^{-6}$ mol/L de Se (calcul effectué avec une contamination équivalente à 9 at Se/nm² pour 100 mg de poudre FAP (F1) dans 50 mL d'eau UHQ). Si on suppose que FAP se comporte de la même manière que HAP (voir **Figure 6-3**) alors le sélénium ré-adsorbé doit représenter au maximum 0,006 at/nm². Cette valeur ne peut expliquer les 3,5 at/nm² qui semblent être à nouveau fixés par le solide. Cet effet n'est par contre pas visible sur la poudre de FAP après un lavage sur filtre.

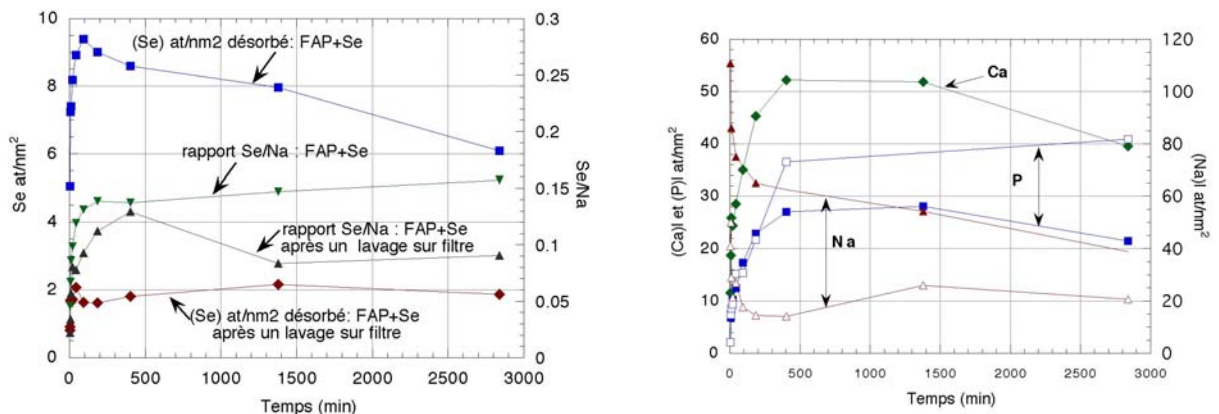


Figure 6-8 : **A gauche** : cinétique de désorption du sélénium en solution (eau UHQ, I= 0M) et évolution du rapport Se/Na obtenu sur FAP+Se ($[Se]_s$ initial = 11,6 at/nm²) et sur la même poudre après un lavage sur filtre ($[Se]_s = 2,57$ at/nm²)

Le sodium relâché au départ a également tendance à se resorber sur l'hydroxyapatite alors que Ca et P sont relâchés de manière continue dans le milieu jusqu'à ce qu'ils atteignent une valeur d'équilibre. Ces valeurs sont différentes suivant que la poudre est lavée ou non. La concentration en Ca dans le milieu se stabilise à 3,5 at/nm² pour une poudre lavée et 5,2 at/nm² pour une poudre non lavée alors que la quantité de phosphore relâché est de 0,9 et 0,45 at/nm². Pour comparaison, la quantité de Ca et de P contenue dans une couche de 0,27 nm est de 5,11 at/nm² et de 3,08 at/nm².

Conclusion

Dans une solution d'eau UHQ (I=0M), le sélénium IV initialement fixé sur les poudres de FAP et HAP se désorbe **très fortement**. La désorption est quasi-totale dans le cas de HAP. Ces résultats sont **en désaccord** avec ceux exposés par Monteil-Rivera (ref I et II) qui prévoit une désorption partielle de 35 à 45% du sélénium sorbé sur HAP en absence de phosphore. Ces résultats deviennent cohérents si on considère que les données obtenues ne représentent qu'un **état transitoire**. En effet, nous avons observé une désorption très rapide (presque totale) du sélénium en 3 h. Il est possible qu'au bout de 7 jours de nouveaux équilibres soient atteints et qu'il se produise de nouveau une sorption du sélénium.

6.3 Détermination du mécanisme de sorption du sélénium sur apatite

Le mécanisme de sorption sur HAP a été identifié précédemment comme un **échange entre les groupements phosphate PO₄** du réseau de l'apatite et les ions sélénite SeO₃²⁻ (ref I et II).

Plusieurs méthodes ont permis de mettre en évidence cet échange :

- ❖ Les mesures par ICP/OES des concentrations en phosphore relâché en solution et des quantités de Se sorbé sur l'apatite sont représentées **Figure 6-9**.

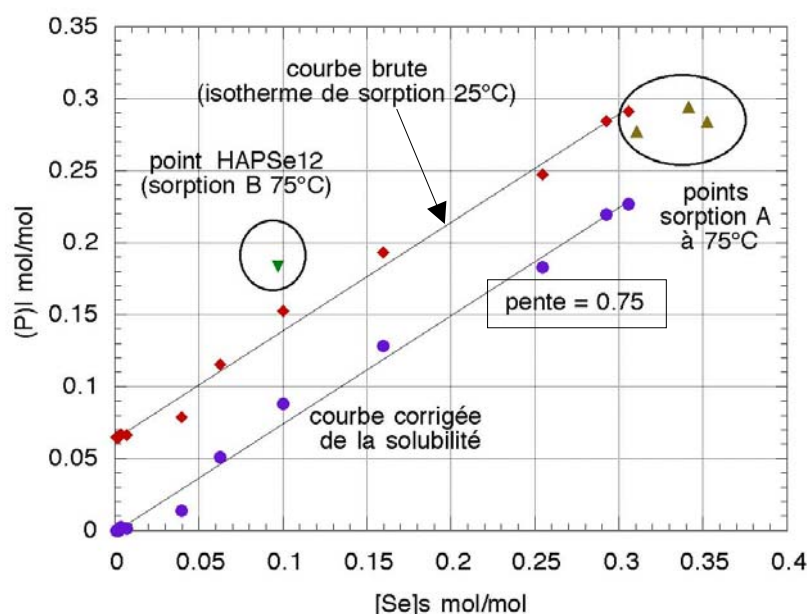


Figure 6-9 : Mécanisme d'échange entre les groupements phosphate et les groupements sélénite mis en évidence par les mesures ICP/OES. La courbe brute correspond à l'isotherme de sorption à 25°C, pH 7-8,5 représenté **Figure 6-2**. Les points de sorption de type A et de type B (HAPSe12, pH 8) obtenus sur HAP à 75°C (points

non corrigés de la solubilité) sont également représentés.

Après correction de la courbe ‘brute’ par la solubilité de l’apatite à pH 7-8,5, on obtient une relation linéaire du type $y = 0,75 x$ entre la quantité de phosphore relâché en solution et la quantité de sélénium sorbé (la stoechiométrie de l’échange, donnée par la pente de la droite, est différente de 1)

- ❖ L’exploitation des diffractogrammes X obtenus sur les poudres de HAP+Se sorbé (point M : 0,36 mol/mol) ont permis de mettre en évidence que les groupements SeO_3^{2-} se substituaient aux groupements PO_4^{3-} du réseau.

Grâce au code de calcul AFFINE (Busing, 1984) et compte tenu de la densité électronique de Ca, on montre que la population de calcium est la même dans l’apatite de départ et dans l’apatite contenant du sélénium. Par contre, les calculs effectués pour le phosphore, compte tenu de la densité électronique de cet élément, donnent une population beaucoup trop élevée dans l’apatite substituée par rapport à l’apatite de référence. Cette valeur plus élevée s’explique si du sélénium occupe les sites PO_4 , la densité électronique de Se étant plus élevée que celle du phosphore.

La valeur de 0,5 (+/-) 0,2 mol Se/mol, obtenue par calcul et ajustement des données par rapport aux spectres de diffraction expérimentaux, est compatible avec les 0,36 mol Se/mol trouvés par ICP/OES.

Tableau 6-3 : Résultats de calculs par affinement de structure à partir des données obtenues par XRD sur la poudre de HAP (Point M). Calculs effectués par Mme Jeanjean (CECM) – (Ref II)

	Site Ca(I)	Site Ca(II)	Ca total	Site P	Observations
HAP	3,9(1)	5,6(2)	9,5(3)	5,9(2)	Pas de déformation.
HAP + 0,36 Se	3,9(1)	5,5(2)	9,4(3)	7,0(2)P* 5,9P+0,5(2) Se**	Déformation du réseau ou ‘strain’*** 0,1 % suivant a et b 0,2 % suivant c

Rappel : dans une apatite stoechiométrique Ca(I) = 4, Ca (II) = 6, P = 6. Les analyses ICP/OES ont montré que l’apatite BIO-RAD étudiée possède en fait 9,02 Ca (tot)

* calcul avec la densité électronique du phosphore

** calcul avec la densité électronique du sélénium

*** méthode utilisant les courbes de Williamson et Hall (1953)

Outre l’augmentation des paramètres du réseau de l’apatite substituée par rapport à l’apatite initiale, nous avons observé, en appliquant la méthode de Williamson et Hall (1953), une **déformation du réseau ou ‘strain’** suivant l’axe c (axe des petits cylindres), déformation deux fois plus importante dans cette direction que dans les directions a et b. La présence de ces déformations peut être interprétée par une distribution non homogène du sélénium dans le réseau de l’apatite.

Les quantités de sélénium sorbé sur la fluoroapatite (en mol/mol), même si elles sont équivalentes aux quantités sorbées en at /nm² sur HAP, ne permettent pas d'obtenir des résultats significatifs par XRD. En effet, la proportion de mailles de surface par rapport au nombre de mailles en volume est trop faible compte tenu de la surface spécifique peu élevée de FAP.

Si la présence d'une déformation nous indique la présence d'un gradient de concentration, nous ignorons sur quelle épaisseur de matériau cette substitution s'est produite en surface des particules. Pour obtenir plus de précision, des analyses par XPS des poudres de HAP et FAP avec du sélénium sorbé ont été effectuées.

6.4 Apport des mesures XPS dans l'étude des sorptions

6.4.1 Observations

En comparant les spectres de référence obtenus sur HAP et FAP aux spectres de ces mêmes poudres avec du sélénium sorbé, notés HAP+Se et FAP+Se, on identifie nettement la présence de pics attribués au sélénium malgré leur faible intensité (voir **Figure 6-10**).

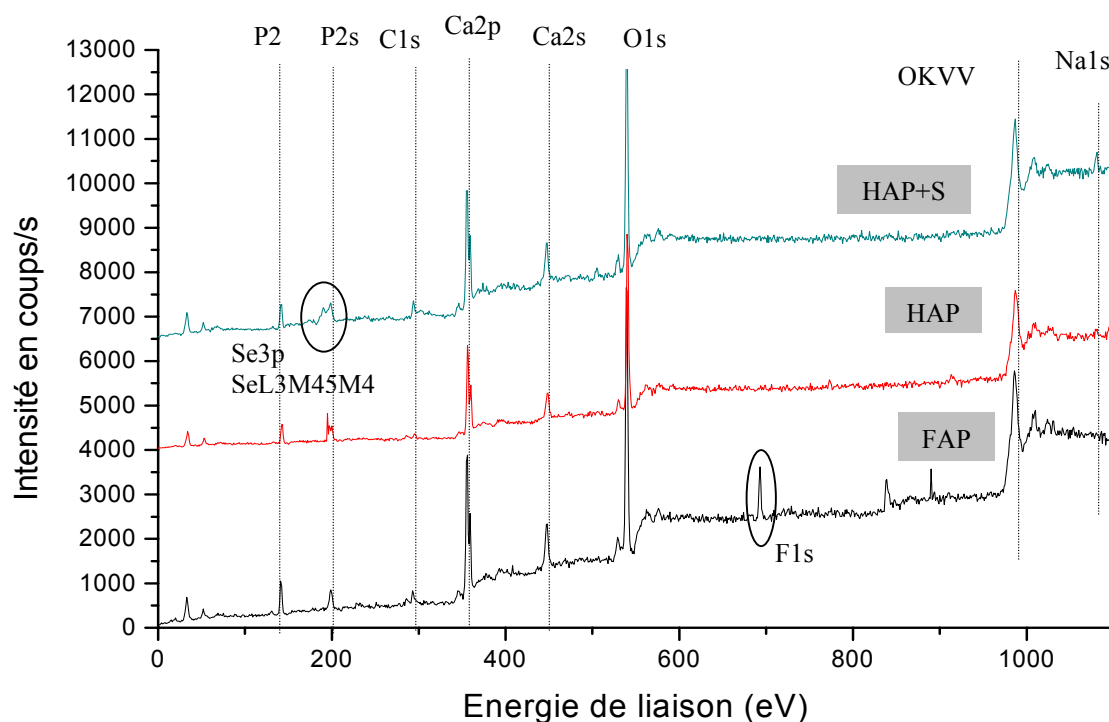


Figure 6-10 : Spectres XPS enregistrés sur HAP (Bio Rad), FAP (F1) et HAP+Se sorbé (échantillon MD8 : [Se]sorbé = 0,36 mol/mol). Les spectres sont non corrigés de l'effet de charge de l'ordre de 9 –10 eV.

Au cours des analyses XPS effectuées sur les échantillons d'apatite contenant du sélénium sorbé, nous avons observé trois phénomènes :

- une **modification de la couleur** de l'échantillon sous irradiation (teinte passant du blanc à l'orangé prononcé au bout de 10 h environ sous faisceau) alors que les poudres d'apatite de référence ou de sélénite de sodium restent inchangées,
- le **dégagement d'une odeur** nauséabonde lorsqu'on sort l'échantillon de l'appareil après analyse,
- l'**évolution des pics attribués au sélénium** au cours de l'irradiation sous faisceau.

6.4.1.1 Evolution sous faisceau des spectres XPS

L'évolution sous faisceau des spectres enregistrés sur les échantillons de HAP+Se sorbé ou FAP+Se sorbé est parfaitement visible au niveau du doublet de pics photoélectriques Se3p et du pic Auger SeL3M45M45. Nous avons choisi de suivre cette évolution, plus en détail, sur le pic Auger car ce massif présente les changements les **plus nets** (voir **Figure 6-11**).

Quant aux pics Se3p, leur aire ainsi que celle du pic P2s nous ont permis de calculer le rapport Se/P des concentrations superficielles de ces deux éléments à partir des formules de quantification XPS qui utilisent les coefficients de Scofield (voir **Chapitre 4**)

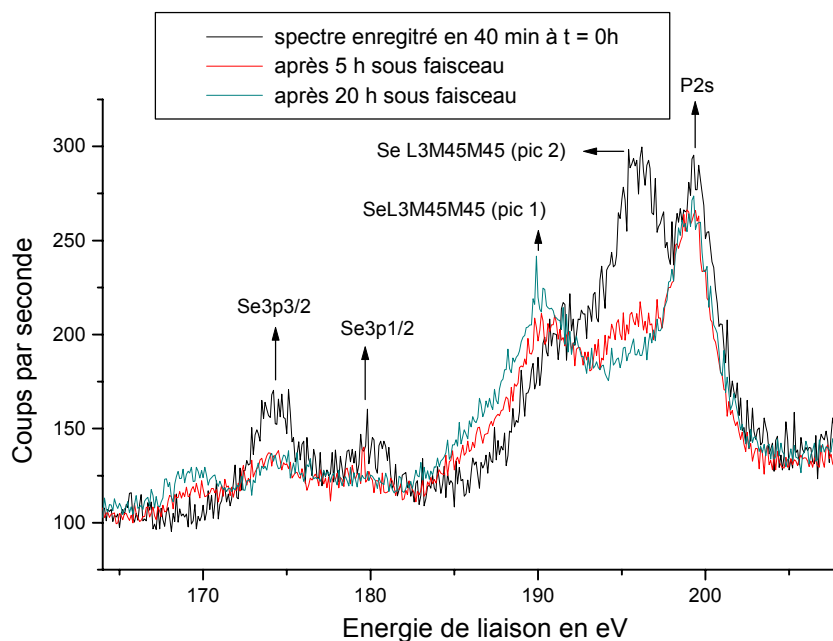


Figure 6-11 Superposition de trois spectres bruts (sans mise en forme, ni correction de l'effet de charge) sur une même gamme d'énergie de liaison montrant l'évolution des pics Se3p1/2 et Se 3p3/2 ainsi que celle du multiplet Auger SeL3M45M45 après des temps d'irradiation sous faisceau croissants.

L'évolution se manifeste au niveau du massif Auger par un déplacement en énergie du pic noté pic1 sur la **Figure 6-11** ainsi qu'une augmentation de son intensité alors que le second pic noté pic 2, parfaitement visible à t=0, voit son intensité décroître au cours de l'irradiation. Le pic P2s reste inchangé.

L'évolution des pics Se3p se traduit par un déplacement vers les basses énergies de liaison et par l'apparition d'une troisième pic. Après 20 h, leur décomposition devient très difficile, aussi nous décrirons plus en détail l'évolution sous faisceau à partir du pic Auger.

L'hypothèse émise, pour expliquer l'évolution sous faisceau des spectres XPS, est un **changement d'état d'oxydation du sélénium**, accompagné par un changement de couleur et le dégagement d'une odeur nauséabonde dont l'origine pourrait être, par exemple, la formation d'un composé volatil du sélénium sous faisceau ou bien une décomposition de l'apatite.

6.4.1.2 Détermination de la forme chimique du sélénium sorbé et de la forme chimique vers laquelle cet élément évolue sous faisceau

Afin de valider notre hypothèse, dans un premier temps, **des spectres de référence** ont été réalisés sur la poudre de sélénite de sodium Na_2SeO_3 (Se^{IV}), une poudre de sélénate de sodium Na_2SeO_4 (Se^{VI}) et sur une plaquette de sélénium élémentaire préalablement décapée (Se^0). L'ensemble de ces spectres ainsi que leur décomposition sont donnés en **Annexe 7**. Aucune décomposition sous faisceau n'a été observée.

Dans un deuxième temps, l'enregistrement de spectres, à intervalles de temps réguliers, sur les échantillons de HAP+Se notés **MD8** (point obtenu au cours de la cinétique de sorption à 75°C) et **M** (point de l'isotherme de sorption à 50°C) a permis de suivre l'évolution du sélénium au cours de l'irradiation sous faisceau. Ces deux échantillons, dont la teneur en sélénium sorbé est estimée à 0,36 mol/mol, présentent un comportement similaire.

Afin de séparer les contributions des différentes formes chimiques du sélénium présentes dans les enveloppes spectrales des pics SeL3M45M45 et Se3p, une **méthode de décomposition des pics** s'est avérée nécessaire. Cette méthode, décrite en **Annexe 7**, utilise les paramètres de décomposition des spectres de référence et a été appliquée à tous les spectres du sélénium enregistrés au cours de l'irradiation.

Détermination de la forme chimique du sélénium sorbé (spectre enregistré à $t = 0$)

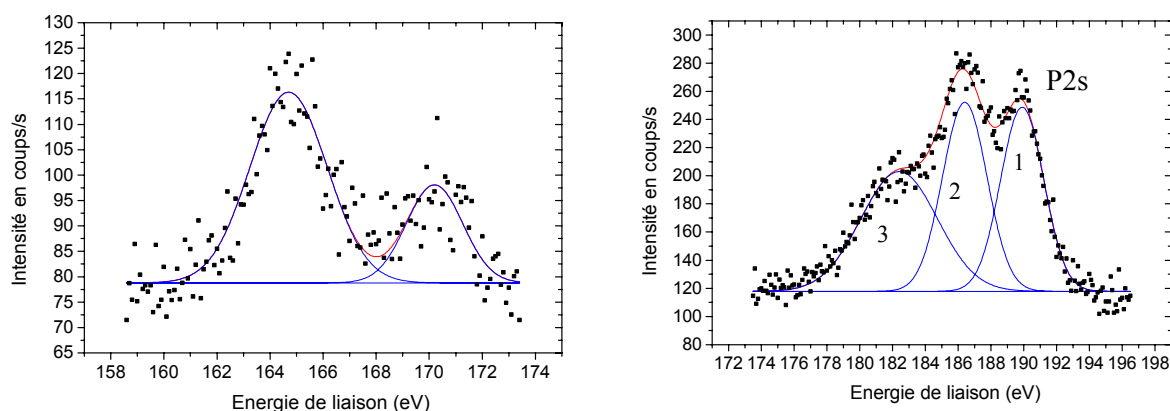


Figure 6-12 : Décomposition du pic Se3p (à gauche) et des pics SeL3M45M45 et P2s (à droite) enregistrés sur l'échantillon M (HAP+Se sorbé) à $t=0$. Les spectres sont corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV).

L'enregistrement des pics **Se3p** et **SeL3M45M45** sur **HAP+Se** à **t = 0** a permis d'établir que la forme chimique du sélénium fixé sur HAP était la même que celle des ions sélénite présents dans la solution en contact avec l'apatite de départ c'est-à-dire la forme **Se^{IV}**. Des observations similaires sont faites sur les poudres de FAP+Se.

La forme chimique de l'élément sorbé est particulièrement importante car elle conditionne le plus souvent le comportement de l'élément en solution par rapport aux sorbants potentiels. Par exemple, lors des premières études de la fixation du sélénium sur les apatites, des expériences ont été réalisées avec les **ions sélénate Se^{VI}** dont la capacité de sorption s'est révélée bien inférieure à celle **des ions sélénite Se^{IV}**.

Forme chimique vers laquelle le sélénium évolue au cours de l'irradiation.

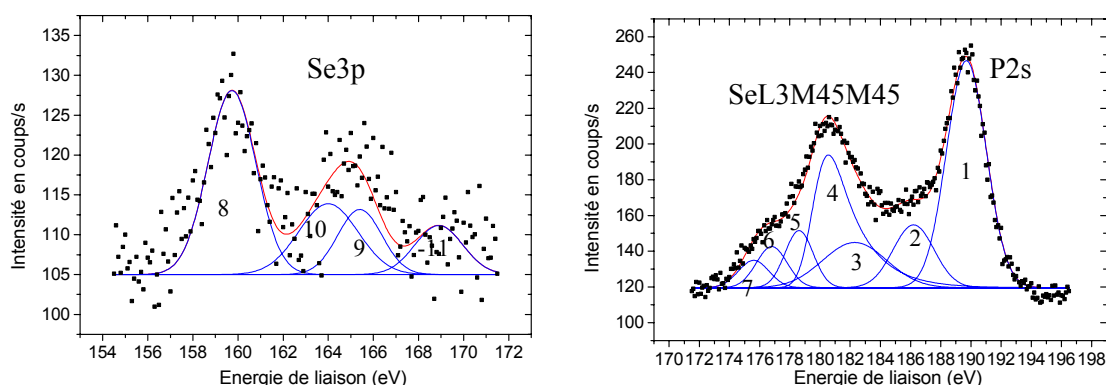


Figure 6-13 : A gauche, décomposition du pic Se3p et à droite, décomposition des pics SeL3M45M45 (pic 2 à 7) et du P2s (pic 1) enregistrés sur l'échantillon M à t=20 h. Les pics 2, 3, 10 et 11 sont attribués à Se^{IV} et les pics 4, 5, 6, 7, 8, 9 à une forme proche de Se⁰. Les spectres sont corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV).

La décomposition du pic SeL3M45M45, enregistré après une vingtaine d'heures sous faisceau (voir **Figure 6-13**), a permis de mettre en évidence l'apparition de pics notés (4), (5), (6), et (7). La présence de ces pics tend à prouver que le sélénium se réduit au cours de l'irradiation sous une forme proche de **Se⁰**. En effet, le déplacement en énergie de ces quatre pics par rapport aux références (voir **Annexe 7**) suggère que la forme chimique Se⁰ n'est peut-être pas atteinte même après 20 h sous faisceau et que le sélénium est en fait dans un **état d'oxydation intermédiaire** entre Se^{IV} et Se⁰. Cependant, ce déplacement chimique peut également être lié au fait que le sélénium se trouve dans le réseau de l'apatite, en substitution aux groupements phosphore (les orbitales du sélénium voient sans doute leur énergie se modifier compte tenu de leur environnement chimique – voir la définition du déplacement chimique).

En prolongeant l'irradiation sous faisceau, nous avons souhaité savoir si tout le sélénium contenu dans l'apatite pouvait se réduire.

Les quantités de sélénium sous la forme Se^{IV} et sous la forme intermédiaire étant chacune 'proportionnelle' à l'aire des pics qui leur sont associés lors de la décomposition du massif SeL3M45M45 (c'est-à-dire les pics (2) et (3) pour Se^{IV} et les pics (4), (5), (6), (7) pour la forme intermédiaire du sélénium), l'évolution de l'aire de ces pics a été mesurée au cours du temps (voir **Figure 6-14**).

En principe, il n'est pas possible de raisonner sur les pics Auger. Seuls les pics photoélectriques permettent une quantification. Cependant, nous montrerons plus loin **Figure 6-15** qu'il existe une relation linéaire entre les aires des pics Se3p et SeL3M45M45.

On observe que les contributions de Se^{IV} et de Se sous la forme intermédiaire dans le pic SeL3M45M45 varient de **manière proportionnelle et inverse**.

La légère baisse de la quantité totale du sélénium détecté, soit sous la forme Se^{IV}, soit sous la forme intermédiaire peut être une conséquence de la décomposition des pics (inexactitude dans la décomposition) ou bien de la formation d'un composé volatil du sélénium au cours de l'irradiation. Nous éliminons de suite cette hypothèse car une analyse par ICP/OES de la poudre de HAP+Se après les mesures XPS donne à nouveau une concentration de 0,36 mol Se /mol.

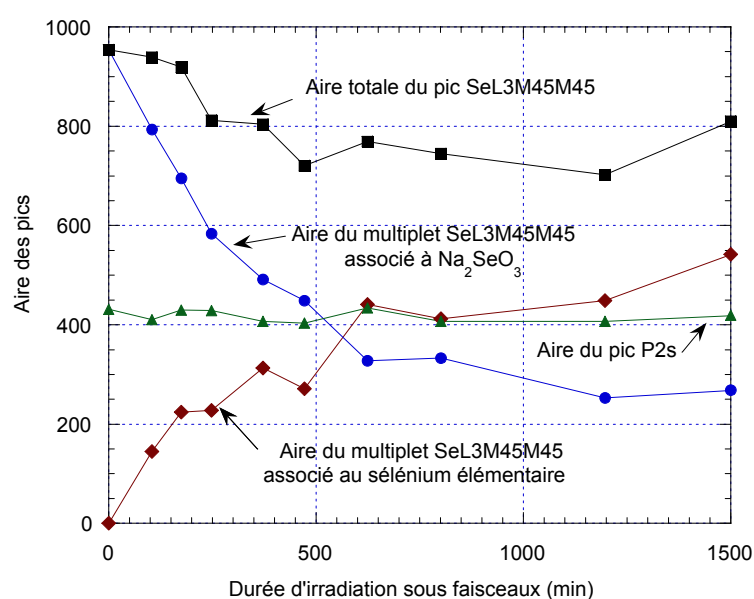


Figure 6-14 : Evolution sous faisceau de l'aire totale des pics SeL3M45M45 attribués à Se^{IV} et à Se⁰ (ou bien un état intermédiaire du sélénium entre Se^{IV} et Se⁰) ainsi que de l'aire du pic P2s.

Remarques

Cette réduction se produit lorsque le sélénium est sorbé sur HAP ou FAP alors que le sélénium contenu dans les poudres de référence (sélénite de sodium ou de sélénate de sodium) ainsi que le sélénium élémentaire sont parfaitement stables sous faisceau. Une réduction se produit par contre sur **des poudres obtenues par mélange** d'apatite HAP et de poudre de sélénite de sodium. Cette réduction est d'autant plus prononcée que le **rapport Se/P dans le mélange est faible**. La présence d'apatite semble donc nécessaire pour produire une réduction. Cependant, dans tous les cas, la réduction du sélénium n'est pas complète.

Ces observations nous conduisent à émettre l'hypothèse que seule la fraction de sélénite substitué dans le réseau de l'apatite est susceptible de se réduire. Les cinétiques de réduction sous faisceau étant réalisées sur des poudres non lavées, la part de sélénium qui ne se réduit pas après 20 h pourrait être

attribuée à la contamination de surface par de la solution de sélénite de sodium séchée.

Dans le cas des mélanges de poudres, l'explication est plus difficile mais on peut supposer qu'une substitution a pu se produire dans la couche superficielle de l'apatite lorsque les deux poudres ont été mélangées par broyage dans un mortier (diffusion dans le solide)

6.4.1.3 Stoechiométrie de surface des apatites

Parallèlement aux sorptions du sélénium sur HAP et FAP, nous avons effectué des analyses XPS sur différentes poudres d'apatite pour tenter de mettre en évidence des différences de stoechiométrie de surface ainsi qu'une évolution de la stoechiométrie lorsque l'apatite subit une dissolution (en milieu acide ou basique). Ces mesures sont importantes notamment pour mieux comprendre les phénomènes de dissolution non congruente, un des paramètres qui empêche une modélisation correcte des sorptions sur ce type de matériau.

Tableau 6-4 : Stoechiométrie des apatites calculée à partir des analyses ICP/OES.

Composés	Stoechiométrie	Ca/P	Na /P	Masse molaire g/mol
HAP Bio Rad	Ca _{9,02} Na _{0,38} (PO ₄) ₆ (OH) _{0,4} 5,9H ₂ O	1,50 (1,50)*	0,06 (0,075)	1054
HAP Merk	Ca _{9,78} Na _{0,058} (PO ₄) ₆ (OH) _{1,6} 1,2 H ₂ O	1,63 (1,64)	0,01 (0,01)	1012
HAP Sigma	Ca _{9,71} Na _{0,02} (PO ₄) ₆ (OH) _{1,4} x H ₂ O	1,62	0,003	983**
FAP F1	Ca _{9,85} Na _{0,24} (PO ₄) ₆ (F _{1,9})	1,64 (1,66)	0,04 (0,015)	1008
Formule théorique	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH, F) ₂	1,66		

* les valeurs entre parenthèses correspondent à une seconde analyse

** valeur théorique pour x H₂O = 0

Apatites initiales

Les valeurs des rapports dans le **Tableau 6-5** sont calculées en utilisant les rapports des coefficients de Scofield **corrigés** par les termes $\lambda(E)$. T(E) (voir **Annexe 6**). Cette correction permet de tenir compte des erreurs introduites par les différences d'énergie de liaison des pics photoélectriques choisis pour calculer ces rapports.

Tableau 6-5 : Stoechiométrie de surface des différentes apatites obtenue par analyse XPS des **20 premières mailles de surface** environ. Les valeurs sont calculées à partir de l'aire des pics photoélectriques et des valeurs des coefficients de Scofield corrigés qui leur sont associés. Les valeurs du **Tableau 4-5** sont rappelées ci dessous.

RAPPORT	Rapport des sigmas	Rapport des sigmas corrigés	FAP F1	HAP Merck référence	HAP acide (Merck)	HAP basique (Merck)	HAP Sigma	HAP BR (avant tamisage)	HAP BR2-9
Ca/P (ICP) 1,66**			1,64	1,63	/	/	1,62	1,50	1,50
Ca2p1/2 / P2s	0,68	0,63	2,11	1,52	1,54 #?	1,64 #(↑)	2,04	1,50	1,46
Ca2p3/2 / P2s	0,35	0,32	2,11	1,76	1,67 # (↓)	1,85 # (↑)	2,05	1,65	1,64
Ca2s / P2s	0,45	0,45	1,25	1,21	1,18 # (↓)	1,26 # (↑)	1,40	1,15	1,17
Ca2p1/2 / P2p	0,69	0,63	/	/	/	/	1,46	1,23	1,21
Ca/O (ICP) 0,42* -0,38**			0,41	0,37	/	/	0,37	0,34	0,34
Ca2s / O1s	1,13	1,31	0,29	0,31	0,32	0,32	0,30	0,31	0,34
Ca2p1/2 / O1s	1,70	1,85	0,50	0,38	0,41	0,42	0,43	0,40	0,42
P2s / O1s 0,25* - 0,23**	2,48	2,93	0,23	0,25	0,27	0,25	0,21	0,27	0,24
Na/P (ICP)			0,04	0,01	/	/	0,003	0,06	0,06
Na1s / P2s	0,14	0,07	/	/	/	/	Pas Na	0,083	0,047
Na1s / Ca2p1/2	0,20	0,12	/	/	/	/	Pas Na	0,055	0,032
F1s / O1s 0,08 *	0,66	0,61	0,11						
F1s / Ca2p1/2 0,2 *	0,39	0,33	0,23						

* et ** : valeurs correspondant à une apatite de composition stoechiométrique (* pour HAP et ** pour FAP), / : indique que la mesure n'a pas été réalisée et # (↑↓ou?) indique l'évolution du rapport au cours de la dissolution de l'apatite en milieu acide ou basique.

Ces résultats montrent que :

- les rapports corrigés des concentrations sont légèrement **différents suivant les pics photoélectriques choisis pour les calculs**. Par exemple : Ca3p1/2 / P2s < Ca3p5/2 / P2s, Ca2s / O1s < Ca2p1/2 / O1s. Ces différences restent relativement faibles (de 5 à 25% au maximum et suivant les rapports),
- la **stoechiométrie de surface semble assez proche de la stoechiométrie en volume** mesurée par

ICP/OES. Si les différences de stoechiométrie ou les effets de solubilité ne concernent que les deux ou trois premières mailles de surface, le signal XPS étant une moyenne de l'ensemble des signaux émis dans la couche analysée (environ une vingtaine de mailles en surface), alors le signal d'extrême surface peut passer inaperçu.

Effet de la solubilité

Afin de mettre en évidence les effets de la solubilité, des échantillons d'apatite Merck ont dû subir une préparation. Nous avons laissé l'apatite 2 jours à 25 °C en contact avec une solution de KNO_3 0,1 M avec un ajout initial de KOH 0,1 M ou de HNO_3 0,1 M. Le pH de départ de l'apatite notée 'HAP basique' était de 2,73, et le pH final de 5,94. Le pH de départ de l'apatite notée 'HAP acide' était de 10,98 et le pH final de 7,65.

En relation avec la non congruence de la solubilité de l'apatite Merck (voir **Figure 3-2**), un enrichissement en calcium par rapport au phosphore devrait être observé dans la partie basique, ce qui se traduit par une augmentation du rapport Ca/P alors que dans la partie acide, un enrichissement en phosphore par rapport au calcium devrait entraîner une diminution du rapport Ca/P. Un tel effet est visible sur les rapports $\text{Ca}_{2p1/2} / \text{P}_{2s}$ et $\text{Ca}_{2p3/2} / \text{P}_{2s}$ (**Tableau 6-5**)

Nous avons également essayé de **détecter par XPS les contre-ions physisorbés** en surface de l'apatite notée 'HAP acide' ou 'HAP basique'. En effet, compte tenu de la charge de surface mise en évidence par les courbes de zétamétrie, des ions K^+ et NO_3^- devraient se trouver dans la double couche électrique en surface de l'apatite. Or, nous n'avons pas décelé d'azote ou de potassium sur nos échantillons. Ces résultats ne signifient pas pour autant que K^+ et NO_3^- ne sont pas présents en surface.

En effet, si on considère le pH final de 'HAP basique' soit 7,65 et de 'HAP acide' soit 5,94, ces pH sont proches du PIE de l'apatite évalué à 7,5 – 8, d'après les valeurs de la littérature (voir **Tableau 3-1**). Or au PIE, soit la charge est nulle, soit les quantités de charges positives et négatives sont égales. Les contre-ions en surface doivent par conséquent être peu nombreux et la limite de détection de ces espèces par XPS doit être atteinte.

6.4.2 Profondeur de pénétration du sélénium dans la structure apatitique

La localisation précise des ions **sélénite** substitués aux groupements phosphore dans le réseau apatitique est assez difficile. Si des mesures de surface par profilométrie Auger, des analyses SIMS ou RBS (Toulhoat, 1996) donnent des résultats intéressants pour des **matériaux plans**, les résultats obtenus sur des matériaux divisés (des poudres) sont très difficiles à interpréter.

Dans le cas des hydroxyapatites, il n'a pas été possible de trouver des cristaux de taille suffisante pour permettre une analyse XPS. Pour cette raison, nous avons introduit, dans notre étude, une fluoroapatite

naturelle, qu'on trouve sous la forme de cristaux massifs, avec des surfaces planes assez importantes pour pouvoir être analysées par XPS. Ces cristaux, une fois broyés, fournissent une poudre qui permet en parallèle la détermination des quantités de sélénium sorbé lors de mesures en batch. En supposant que les sorptions sur poudre et cristaux sont identiques, il est alors possible de connaître à la fois la quantité de sélénium sorbé sur la fluoroapatite en at/nm^2 et d'obtenir un profil de concentration en sélénium en fonction de la profondeur de décapage du cristal massif.

Trois méthodes ont été utilisées pour déterminer la répartition du sélénium dans le solide à partir des analyses de surface :

- La comparaison des rapports Se/P des concentrations de surface déterminées par XPS et des rapports des concentrations en volume déterminées par ICP/OES,
- L'étude du profil de concentration en sélénium obtenu par décapage des cristaux de fluoroapatite,
- L'élaboration d'un modèle mathématique pour simuler le rapport des signaux XPS (I_{Se} / I_P) obtenus sur les poudres en tenant compte du rapport Se/P en volume et des formules de quantification utilisée en XPS.

6.4.2.1 *Calculs et comparaison des rapports Se/P*

Les rapports des concentrations superficielles N_{Se}/N_P sont calculés à partir de la formule (1), qui dans notre cas, compte tenu des énergies de liaison des pics P2s et Se3p choisis pour les calculs, peut se simplifier pour donner la formule (2).

$$\frac{N_{Se}}{N_P} = \frac{I_{Se} \cdot T(E_P) \cdot \lambda(E_P) \cdot \sigma(E_P)}{I_P \cdot T(E_{Se}) \cdot \lambda(E_{Se}) \cdot \sigma(E_{Se})} \quad \text{formule (1)}$$

$$\frac{N_{Se3p}}{N_{P2s}} = \frac{I_{Se3p} \cdot \sigma(E_{P2s})}{I_{P2s} \cdot \sigma(E_{Se3p})} \quad \text{formule (2)}$$

I_{Se3p} (= $I_{Se3p1/2} + I_{Se3p3/2}$) correspond à l'aire du pic photoélectrique Se3p mesuré sur le **spectre XPS à $t = 0$** . La fenêtre d'acquisition du spectre dure environ 40 min pendant lesquelles on considère qu'aucune réduction du sélénium ne s'est produite.

Lorsque la quantité de sélénium devient très faible, par exemple lors des analyses sur les cristaux ou les poudres lavées, le pic Se3p ne se distingue pratiquement plus du bruit de fond et sa décomposition est impossible. Par contre, le pic Auger SeL3M45M45 reste parfaitement visible.

Afin de pouvoir calculer les rapports Se/P pour ces échantillons, nous avons évalué l'aire du pic Se3p à partir de celle du pic Auger. En effet, à partir des mesures réalisées sur les échantillons pour lesquels l'aire des pics Se3p et SeL3M45M45 est connue, une **relation linéaire du type $y = ax$** (aux erreurs près de décomposition) permet de relier l'aire du pic Se3p à celle de SeL3M45M45 (**Figure 6-16**).

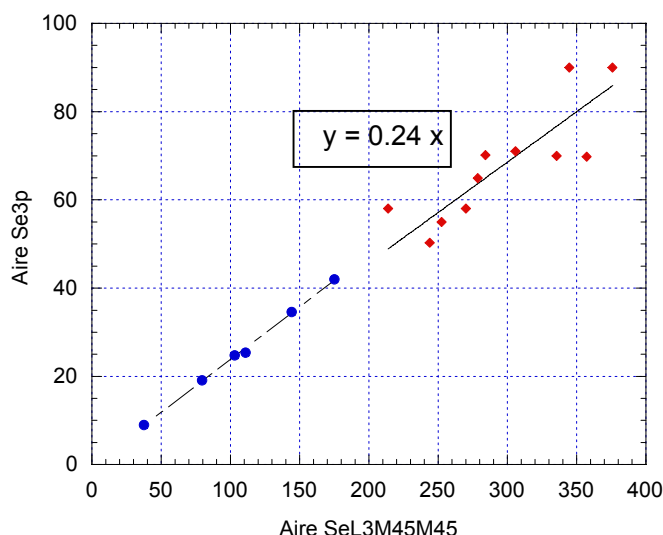


Figure 6-15 : Relation linéaire entre l'aire du pic photoélectrique Se3p et l'aire du massif Auger SeL3M45M45. La relation $y = 0,24 x$ permet d'évaluer l'aire du pic Se3p lorsque celui devient trop faible et ne se distingue plus, nettement, du bruit de fond. Les losanges représentent les points expérimentaux qui ont permis de déterminer le coefficient 0,24 et les cercles, les points calculés

Tableau 6-6 : Comparaison des rapports obtenus par ICP/OES (en volume) et par XPS (en surface).

Matériau	Sorpton	Se/P (ICP)	Se/P (XPS)	Se/Na (ICP)	Se/Na (XPS)
			calcul *		calcul **
HAP	Sorpton A Point M / MD8	0,06 +/- 0,01 0,04 L***	0,15 +/- 0,05 0,11 L	0,53 0,49 L	1-1,1 2,9-3,8 L
	Sorpton B Point : HAPSe12	0,016	non mesuré	/	/
FAP	Sorpton A (F1)	$6,5 \cdot 10^{-4}$ $1,2 \cdot 10^{-4}$ L	0,12 0,05 L #	0,12 L	1,1-1,4 3,2 L #
	Sorpton B (F3) Point : FAPSe4	$3,3 \cdot 10^{-4}$	0,045	/	/

* calcul utilisant les rapports des coefficients de Scofield non corrigés – formule (1)

** calcul utilisant les rapports des coefficients de Scofield corrigés par $\lambda(E) \cdot T(E)$ (voir **Tableau 4-5**)

** L indique que la mesure est effectuée sur une poudre lavée sur filtre par 25 mL d'eau UHQ

signifie que le rapport a été obtenu en utilisant l'aire du pic Auger SeL3M45M45 et la relation linéaire établie **Figure 6-15**.

La comparaison des rapports Se/P (XPS) - ou N_{Se} / N_P - et Se/P (ICP) indique une concentration en sélénium plus élevée en surface comparée à la concentration en volume. Ces observations confirment donc l'existence d'un gradient de concentration suggéré lors des analyses XRD.

Les rapports calculés pour HAP+Se et FAP+Se sont très différents compte tenu de **la surface spécifique des deux apatites**. En effet, plus la surface spécifique du matériau est élevée, plus la proportion de mailles substituées près de la surface par rapport au nombre total de mailles sera élevée

ce qui explique que les rapports Se/P (ICP) pour HAP ($S_p = 77 \text{ m}^2/\text{g}$) sont nettement supérieurs aux rapports Se/P (ICP) pour FAP (F1 : $0,13 \text{ m}^2/\text{g}$ et F3 : $1,53 \text{ m}^2/\text{g}$).

En revanche, les rapports XPS pour HAP et FAP restent du même ordre ce qui est normal puisque l'XPS ne tient compte que de la surface du solide.

La poudre de FAP lavée, issue de la **sorption A** pour laquelle le sélénium sorbé est évalué à $5 \text{ at}/\text{nm}^2$, et la poudre **FAPSe4**, pour laquelle le sélénium sorbé est évalué à $0,78 \text{ at}/\text{nm}^2$ (soit une quantité 6,4 fois plus petite) présentent pourtant des rapports Se/P (XPS) identiques.

Cela s'explique par le fait qu'une poudre broyée plus finement présente plus de faces orientées aléatoirement par rapport à la direction du détecteur. Si θ est l'angle entre la normale à la surface des particules de poudre et la direction du détecteur, l'épaisseur des couches de surface contenant le sélénium augmente en $1/\cos\theta$. La proportion de mailles substituées par rapport au nombre total de mailles analysées augmente entraînant également l'augmentation du signal issu des toutes premières couches de surface.

6.4.2.2 Analyses XPS sur les cristaux de fluoroapatite

Tableau 6-7 : Analyse XPS des cristaux de fluoroapatite avec du sélénium sorbé. Les rapports ont été calculés à partir des pics Se(3p), Na (1s), et P(2s).

	Calcul des rapports	Remarque et conclusion
Cristal 1 non lavé	<p>A $t=0$ Se/P (XPS) = 0,22 Se/Na (XPS) = 0,25 (0,47)*</p> <p>Rapport obtenu pour la poudre Na_2SeO_3 Se/Na (XPS) = 0,25 (0,47)*</p>	<p>Pas ou peu de réduction</p> <p>Contamination en surface par de la solution de sélénite de sodium séchée</p>
Cristal 1 lavé après XPS	<p>Lavage du cristal 1 après une analyse sous faisceau de 14 heures</p> <p>Se/P(XPS) = 0,07 #</p>	<p>Diminution de la contribution de Se^{IV} non réduit et apparition plus nette de la contribution Se^0</p>
Cristal 2 lavé	<p>Lavage du cristal avant analyse XPS</p> <p>Se/P(XPS) = 0,05 / 0,04 # Se/Na (XPS) = 0,43 (1,58)*</p> <p>Se/P(XPS) sur poudre lavée = 0,05 #</p>	<p>Mesures XPS sur poudre et cristal lavés en accord</p>
Cristal 3 décapé	<p>Après 1 décapage de 5 min Se/P (XPS) = 0,03 #</p>	<p>Couche de contamination en extrême surface, mesure après un dégazage en accord avec la mesure sur le cristal 2 lavé</p>

* calcul utilisant le rapport des coefficients de Scofield corrigés par $\lambda(E)$. T(E) (voir **Annexe 6**)

signifie que le rapport a été obtenu en utilisant l'aire du pic Auger SeL3M45M45 et la relation linéaire établie **Figure 6 –15**

Les analyses sur un **crystal non lavé** ont révélé la présence d'une couche de contamination par de la solution de sélénite de sodium. En effet, le rapport Se/P (XPS) est très élevé (**Tableau 6-7**) alors que le rapport Se/Na (XPS), dont la valeur corrigée est 0,47, est semblable au rapport en volume de la poudre de sélénite de sodium soit 0,5. Nous avons observé également que le sélénium ne subissait pratiquement **aucune réduction**. Le sélénium détecté en surface ne serait en fait pas sorbé dans l'apatite.

Cet échantillon a ensuite été lavé par un jet d'eau UHQ puis analysé, de nouveau, par XPS (**crystal lavé après XPS**). Les résultats, obtenus avant et après ce lavage, sont représentés **Figure 6-16**. Pour les interpréter, nous avons décomposé le massif SeL3M45M45 suivant la méthode décrite en **Annexe 7**. La contribution du pic SeL3M45M45 attribué à Se^{IV} , soient les pics (2) et (3), est beaucoup plus faible après lavage alors que l'intensité du pic (4) attribué à Se^0 reste la même.

Avant lavage, le spectre, même après 14 h sous faisceau, ne semble pas se modifier car la contribution du sélénium sorbé (qui selon notre hypothèse serait le seul à se réduire) est masquée par la solution de sélénite de sodium séchée en surface. Après lavage, seule la contamination de surface, composée de Se^{IV} qui ne se réduit pas, semble avoir été enlevée puisque seul le pic attribué à Se^{IV} se modifie alors que le pic attribué à Se^0 reste inchangé.

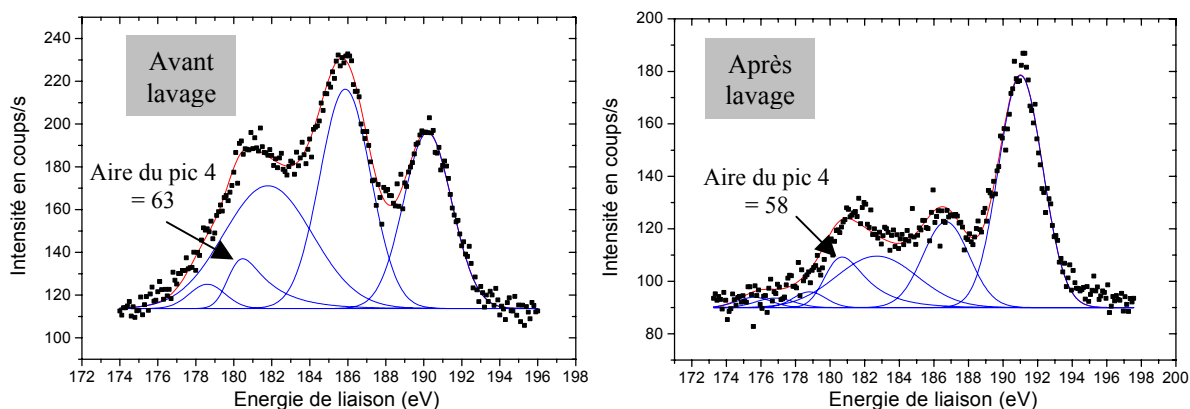


Figure 6-16 : Décomposition des pics SeL3M45M45 obtenus sur le même cristal juste avant et juste après le lavage par un jet d'eau UHQ. Ce cristal est resté au préalable 14h sous faisceau. Les spectres sont corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV).

L'utilisation d'un second cristal avec du sélénium sorbé, puis lavé en fin de sorption ('**crystal lavé**') permet de calculer plus précisément le rapport Se/P à partir du pic du sélénium non réduit SeL3M45M45 et de la relation linéaire **Figure 6-15**.

Finalement, les analyses sur poudres ou cristaux massifs donnent des valeurs de rapport assez proches, de l'ordre de 0,05, ce qui permet de valider les mesures sur poudre.

Enfin, nous avons réalisé une sorption de sélénium sur un troisième cristal ('**crystal décapé**') qu'on a progressivement décapé tout en enregistrant périodiquement des spectres qui montrent une évolution nette du sélénium (**Figure 6-17**). L'analyse superficielle du cristal non décapé à $t = 0$ montre la

présence de Se^{IV} comme pour le cristal 1. Ce spectre correspond à la couche de contamination.

Après un décapage de 5 min et un temps sous faisceau de 45 min, on observe une diminution du signal issu du sélénium par rapport à celui du phosphore. Si on considère que le décapage n'a enlevé que la contamination, ce deuxième spectre, où le sélénium apparaît nettement réduit, doit correspondre au sélénium sorbé. Le calcul du rapport Se/P à partir de ce spectre donne comme valeur 0,03, c'est-à-dire une valeur assez proche de 0,05 trouvé sur le cristal 1 ou le cristal 2 lavé, ce qui confirme que seule la couche de contamination a été enlevée par le premier décapage.

Comme nous l'avons mentionné en **Annexe 5**, évaluer l'épaisseur de matériau enlevé après chaque décapage est difficile. On estime cette épaisseur à quelques angströms pour un décapage de 5 min. Or, après 9 décapages de 5 min, le sélénium n'est plus mesurable. Si un décapage de 5 min enlève 0,2 nm (hypothèse), la couche décapée représenterait 1,8 nm soit 2,6 mailles d'apatite pour une face parallèle à $\{001\}$. Nous verrons dans le paragraphe suivant que cette valeur est en accord avec les résultats de modélisation.

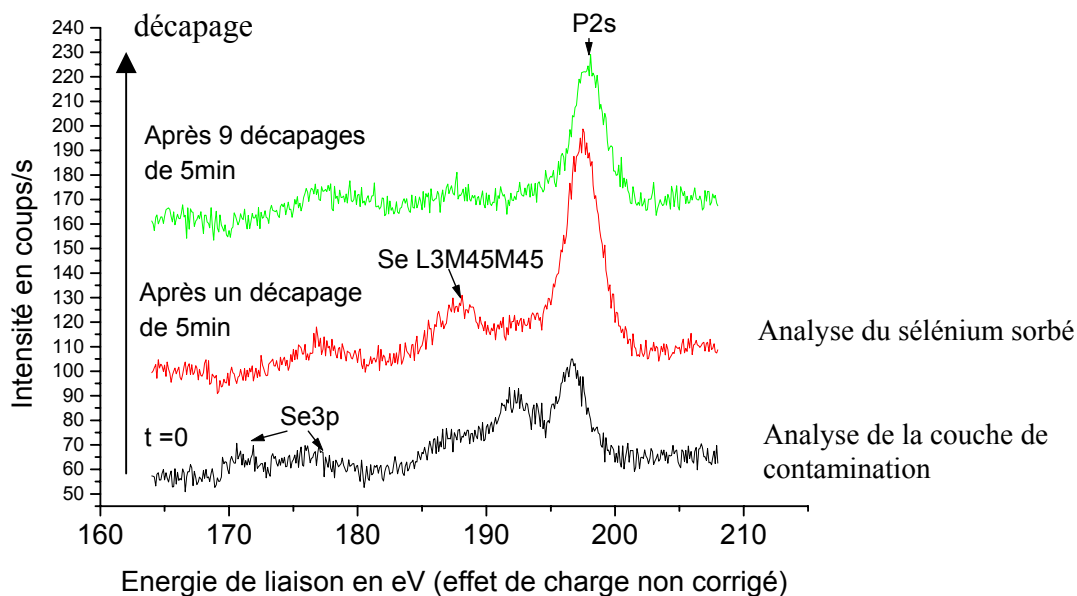


Figure 6-17 : Décapage d'un cristal de FAP sur lequel on a sorbé du sélénium (sorption de type A). Les spectres sont non corrigés de l'effet de charge.

6.4.2.3 Détermination de la profondeur de pénétration des ions sorbés dans la matrice apatitique à l'aide d'un modèle mathématique

La modélisation des rapports des concentrations en éléments qui composent un **matériau plan**, dont la surface est parfaitement caractérisée, est possible grâce aux formules théoriques de quantification en XPS (voir **Chapitre 4**).

Le problème se complique lorsque la couche de surface qu'on souhaite caractériser (par exemple les oxy-hydroxydes en surface d'un métal Me ou d'un autre oxyde) est composée des mêmes éléments que le matériau substrat. Il s'agit alors de séparer les contributions de chaque phase située hypothétiquement dans une couche d'épaisseur d à la profondeur x et dont les rapports Me/O varient

les uns par rapport aux autres.

La modélisation de la répartition des ions sélénite dans les mailles superficielles de l'apatite est en revanche plus facile car l'élément sorbé n'entre pas dans la composition de l'apatite de départ. La difficulté majeure provient en fait du support de la sorption c'est-à-dire une **poudre** dont les particules varient en taille, en forme et en orientation par rapport au plan de surface.

Trois modèles ont été élaborés successivement pour essayer de localiser le sélénium sur les particules d'apatite. Ces modèles incorporent des données de plus en plus précises concernant les systèmes HAP+Se et FAP+Se, systèmes qui, par ailleurs, nécessitent des traitements différents.

- Le **premier modèle** suppose que le **solide est massif et plan**. Il consiste à appliquer les formules classiques de quantification en XPS qui permettent de calculer le rapport des intensités I_{Se}/I_P à partir du rapport des concentrations en masse Se/P déterminées par ICP/OES, en supposant que le sélénium est réparti uniformément dans une couche de surface d'épaisseur d, dans laquelle les ions phosphore sont totalement ou partiellement substitués.

- Le **second modèle appelé 'modèle en couche'** suppose également un solide massif et plan. Cependant, dans ce cas, la structure cristallographique de HAP ou FAP est prise en compte. On introduit des 'couches' de 0,27, 0,17 ou 0,23 nm suivant la face cristallographique de l'apatite parallèle à la surface. Chacune de ces couches contient une densité x P/nm² et y Ca/nm². Les valeurs x et y sont données dans le **Chapitre 5**, partie 'Caractérisation des apatites'. Grâce à ce modèle, le rapport I_{Se}/I_P, obtenu non pas par intégration mais par sommation sur les couches, est calculé pour différents profils du sélénium ainsi que pour différentes orientations de la surface plane par rapport à la direction du détecteur XPS.

- Le **troisième modèle** prend en compte non seulement la structure cristallographique de HAP mais également la **forme géométrique** des cristallites. Ce modèle est le plus complet.

Les paramètres dont on tient compte sont les suivants :

- les formules de quantification XPS (**Chapitre 4, Partie 4-6**),
- le rapport des concentrations en masse Se/P obtenues par ICP/OES et la quantité totale de sélénium sorbé en at/nm² (voir **Tableau 6-2 et 6-6**),
- la structure cristallographique des apatites. La description de l'apatite en terme de couches d'épaisseur d avec une densité de x P / nm² est donnée dans le **Chapitre 5**,
- la forme géométrique et la taille des particules mises en évidence par imagerie au MEB et MET,
- l'orientation des surfaces planes ou des particules par rapport à la direction du détecteur (angle φ)
- les différents profils de concentration du sélénium en surface des particules d'apatite,
- le libre parcours moyen des photoélectrons Se3p et P2s dans l'apatite. Nous prendrons comme référence les valeurs données par Cumpson et Seah (1987) (voir **Annexe 6**). Or, l'énergie de liaison de P2s étant très proche de celle de Se3p, on estime que $\lambda_{Se} \approx \lambda_P = 3,23 \text{ nm} (\approx 3,5 \text{ nm})$. On suppose que ces libres parcours moyens restent valables pour des électrons se déplaçant dans FAP,

HAP ou dans les couches d'apatite contenant du sélénium.

Les détails des calculs pour les 3 modèles sont exposés en **Annexe 8** de même que des exemples de programmations réalisées à l'aide du logiciel de calcul MAPLE V Release 4 (Waterloo Maple, Advancing mathematics, Sringer, 1996).

Le modèle le plus adapté pour chacune des poudres est choisi suivant la taille et la forme des particules (voir la Figure 6-18) .

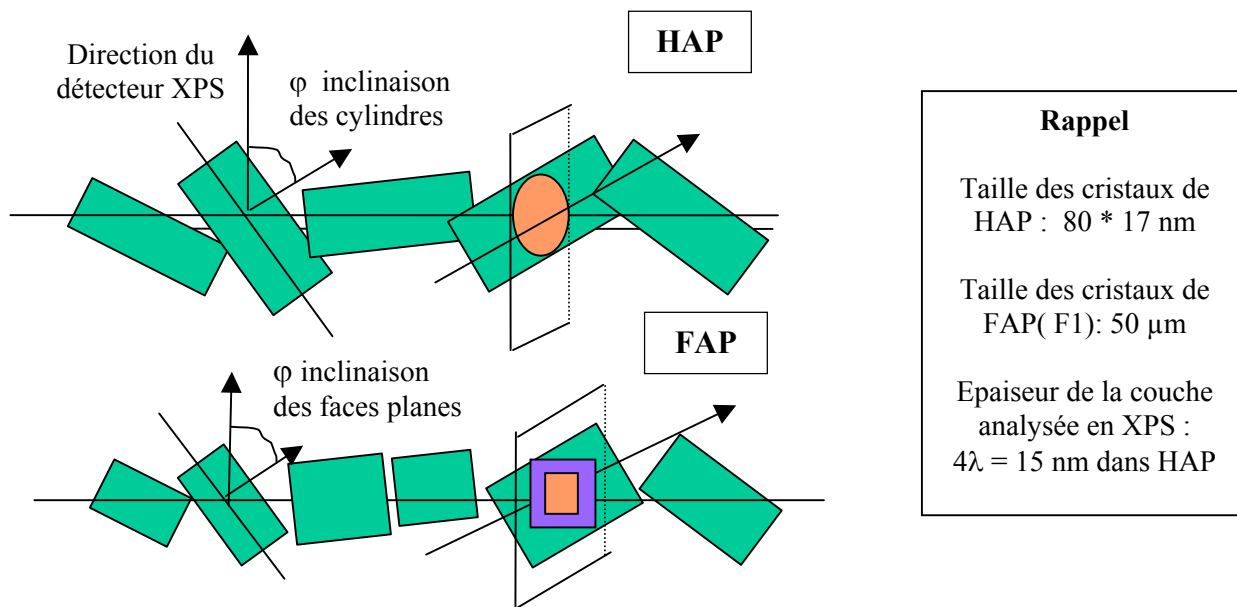


Figure 6-18 : Schématisation de la disposition des particules en surface des poudres de HAP et de FAP et visualisation de ces particules dans un plan de coupe parallèle à la direction du détecteur.

Compte tenu de la taille des cristallites qui composent les plaquettes de HAP et du libre parcours moyen des photoélectrons, le **modèle 3** a été utilisé pour déterminer la profondeur de pénétration du sélénium dans HAP. En revanche, la taille des particules de FAP étant largement supérieure à 4λ et les faces de ces particules étant relativement planes, la modélisation des rapports ISe /IP pour FAP s'est faite à l'aide du **modèle 2**.

Dans le cas de HAP, les valeurs des rapports ISe/IP calculés à l'aide des modèles 1 et 2 sont détaillées en **Annexe 8** et rappelées pour comparaison dans le **Tableau 6-8** où sont exposées les valeurs calculées à l'aide du modèle 3. Les valeurs des rapports ISe/IP pour FAP, calculées à l'aide de modèle 2, sont données dans les **Tableaux 6-9a et 6-9b**.

Tableau 6-8 : Résultats des modélisations réalisées à partir des mesures effectuées sur les échantillons de HAP+Se sorbé.

Modèle pour HAP (point M et MD8)		Rapport expérimental I Se/ I P = 0,57 (+/-) 0,07
Rapports calculés :		
Modèle 1		
couche de surface totalement substituée (n = 6)		0,28
couche de surface partiellement substituée (1 < n < 6)		0,25-0,26
Modèle 2 : 'modèle en couche', Se contenu entièrement dans la première couche de 0,27 nm		
face {100}, $\lambda = 3,5$ nm : $\varphi * 0-80^\circ - \varphi = 0^\circ$		0,90 - 0,27
face {100}, $\lambda = 2,1$ nm : $\varphi * 0-80^\circ - \varphi * 0-50^\circ$		1,64 - 0,54
face {100}, $\lambda = 4,5$ nm : $\varphi * 0-80^\circ - \varphi * 0-50^\circ$		0,25 - 0,68
Modèle 3: modèle cylindre + intégration continue		
Se = 2,61 at/nm ² , moyenne sur les angles : $\varphi * 0-80^\circ$, face {100}, P = 3,08 at/nm ²		
$\lambda = 3,5$ nm, Se dans une couche de 0,27 nm		0,78
$\lambda = 2,9$ nm, Se dans une couche de 0,27 nm		0,91
$\lambda = 3,25$ nm, Se dans une couche de 0,27 nm		0,73
$\lambda = 4,5$ nm, Se dans une couche de 0,27 nm		0,55
$\lambda = 3,5$ nm, Se dans 3 couches** de concentration égale		0,56
$\lambda = 3,5$ nm, Se dans 3 couches de concentration décroissante		0,65
$\lambda = 3,5$ nm, Se dans 6 couches** de concentration égale		0,39
$\lambda = 3,5$ nm, Se dans 10 couches de concentration égale		0,33
Modèle 3 : modèle cylindre + intégration continue		Rapport expérimental
Se = 2,61 at/nm ² , moyenne sur les angles : $\varphi * 0-80^\circ$, face {100}, Ca = 4,62 at/nm ²		I Se/ I Ca = 0,25 (+/-) 0,05
Rapports calculés :		
$\lambda_{Se} = 3,25$ nm, $\lambda_{Ca} = 2,94$ nm Se dans une couche de 0,27 nm		0,32

φ est l'angle entre la normale à la surface plane ou à la surface des cylindres et la direction du détecteur, $\varphi * x-y^\circ$ indique sur quel intervalle de valeurs de φ la moyenne des rapports est calculée

** 3 couches représentent 1 maille si les faces parallèles à la surface sont {100} ou {010}

Tableau 6-9a : Résultats des modélisations réalisées à partir des mesures effectuées sur les échantillons de FAP+Se sorbé

Modèle pour FAP (point de sorption A poudres lavées)		Rapport expérimental
Se = 3,28 at/nm²		I Se/ I P = 0,19 (+/-) 0,05
Rapports calculés :		
Modèle 2 : 'modèle en couche'		
Profil (1)**, face {100}, $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ - \varphi *0-50^\circ$	0,63/ 0,68* - 0,39	
Profil (1), face {100}, $\lambda = 2,1 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ - \varphi *0-50^\circ$	1,23	
Profil (1), face {100}, $\lambda = 4,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ - \varphi *0-50^\circ$	0,52	
Profil (1), face {100}, Se = 2,61 at/nm² , $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ$	0,478	
Profil (3), face {100} , $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ - \varphi *0-50^\circ$	0,53 - 0,35	
Profil (3), face {001} , $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ - \varphi *0-50^\circ$	0,58 - 0,37	
Profil (3), face {110} , $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ - \varphi *0-50^\circ$	1,04 - 0,63	
Profil (3) , $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ - \varphi *0-50^\circ$	<u>moyenne</u> : 0,67 – 0,42	
Profil (6) : face {100}, $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ$	0,39	
Profil (9) : face {100}, $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ$	0,32	
Modèle 2 : Effet des lavages : profil de désorption du sélénium		
Le sélénium désorbé est remplacé par des ions autres que le phosphore	1,03	
Profil : (0,1 / 2,4 / 0,78), face {100}, $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ$		
Le sélénium désorbé est remplacé par des ions phosphore	0,49	
Profil : (0,1 / 2,4 / 0,78), face {100}, $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ$		
Profil : (0 / 0 / 1 / 2,28), face {100}, $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ$	0,35	
Modèle 2 : Simulation de la couche de contamination en surface avec 9 at Se/nm² en extrême surface (signal non atténué)		Rapport expérimental
		I Se/ I P = 0,46 (+/-) 0,05
		Poudre non lavée
Profil : (9 / 3 / 11 / 0,17), face {100}, $\lambda = 3,5 \text{ nm}$: $\varphi *0-80^\circ$	3,21	

*Dans toutes les modélisations, on place les groupements phosphate de la première couche en $z = 0$. La valeur avec * correspond à une modélisation où les groupements phosphate les plus superficiels sont en $z = 0,27 \text{ nm}$.

****Profil (1)** : Compte tenu de la quantité totale de sélénium à répartir (notée Se), on suppose que les n premières couches de surface d'épaisseur d sont totalement substituées. La couche n+1 est partiellement substituée par le reste du sélénium non réparti dans les premières couches. **Profil (n)** : le sélénium est réparti uniformément dans n couches avec une densité de Se (at/nm²) / n

Tableau 6-10b : Résultats des modélisations réalisées à partir des mesures effectuées sur les échantillons de FAP+Se sorbé (sorption B)

Type de modèle pour FAP (point de sorption B : FAPSe4) Se = 0,78 at/nm²		Rapport expérimental I Se/ I P = 0,17 (+/-) 0,05
Rapports calculés :		
Modèle 2 : ‘modèle en couche’ : moyenne sur les angles : $\varphi * 0-80^\circ$		
Profil (1)*, face {100} et {010}, $\lambda = 3,5$ nm		0,1382
Profil (1), face {001}, $\lambda = 3,5$ nm		0,1438
Profil (1), face {110}, $\lambda = 3,5$ nm		0,2408
Profil (1) : $\lambda = 3,5$ nm		<u>moyenne</u> : 0,16
Profil : (0,45/ 0,25/ 0,08), face {100} et {010}, $\lambda = 3,5$ nm		0,1237
Profil : (0,45/ 0,25/ 0,08), face {001}, $\lambda = 3,5$ nm		0,1306
Profil : (0,45/ 0,25/ 0,08), face {110}, $\lambda = 3,5$ nm		0,2144
Profil : (0,45/ 0,25/ 0,08), $\lambda = 3,5$ nm		<u>moyenne</u> : 0,15
Profil (1), face {100} et {010}, $\lambda = 3,1$ nm		0,1545
Profil (1), face {001}, $\lambda = 3,1$ nm		0,1646
Profil (1), face {110}, $\lambda = 3,1$ nm		0,2707
Profil (1) : $\lambda = 3,1$ nm		<u>moyenne</u> : 0,19
Profil : (0,3/0,1/0,1/0,1/0,08), $\lambda = 3,5$ nm		<u>moyenne</u> : 0,12
Modèle 2 : $\lambda_{Se} = 3,25$ nm, $\lambda_{Ca} = 2,94$ nm moyenne sur les angles : $\varphi * 0-80^\circ$		Rapport expérimental I Se/ I Ca = 0,058 (+/-)
Rapports calculés :		
Profil(1) : face {100} et {010} : Ca = 4,62 at/nm ²		0,051
Profil(1) : face {001} : Ca = 2,92 at/nm ²		0,049
Profil(1) : face {110} : Ca = 2,77 at/nm ²		0,050
Profil(1)		<u>moyenne</u> : 0,05

Dans toutes les modélisations, on place les atomes de phosphore de la première couche en $z = 0$.

***Profil (1)** : Compte tenu de la quantité totale de sélénium à répartir (notée Se), on suppose que les n premières couches de surface d'épaisseur d sont totalement substituées. La couche n+1 est partiellement substituée par le reste du sélénium non réparti dans les premières couches. **Profil (n)** : le sélénium est réparti uniformément dans n couches avec une densité de Se (at/nm²) /n

Dans le cas de HAP, si les **modèles 1 et 2** ne donnent pas des rapports ISe/IP compatibles avec les rapports expérimentaux, le **modèle 3**, par contre, permet d'obtenir des valeurs comparables.

Compte tenu des erreurs sur le calcul des rapports expérimentaux, les résultats montrent que le sélénium est certainement réparti dans une couche d'épaisseur **1/3 à 1 maille** (= 3 couches), voire **2 mailles** (= 6 couches) au maximum, les valeurs trouvées par simulation étant trop proches les unes des autres pour pouvoir trancher.

Par ailleurs, la **valeur du libre parcours moyen** (évalué à 3,5 nm) joue un rôle important dans le calcul : une légère variation peut modifier la valeur calculée, assez pour que celle-ci ne soit plus comprise dans l'intervalle (+/-) 0,05. On note également que le modèle 3 permet non seulement de simuler **I Se/ I P** mais également, en gardant le même profil de concentration du sélénium, de simuler le rapport **I Se/ I Ca**. La validité de notre modèle s'en trouve donc renforcée.

Dans le cas des **sorptions A sur FAP**, les rapports ISe / IP ou ISe / ICa simulés sont supérieurs aux rapports expérimentaux quel que soit le profil envisagé.

Pour faire correspondre les valeurs simulées et les valeurs expérimentales, il faudrait que :

- ❖ Le sélénium ait **diffusé** profondément dans le réseau de FAP (au-delà de 3 mailles),
- ❖ **les petits angles soient favorisés** par rapport aux grands angles. C'est possible si les particules en surface de la poudre ont une disposition particulière,
- ❖ le **libre parcours moyen des photoélectrons Se3p soit plus élevé** que 3,5. Or, c'est peu probable. Le libre parcours moyen dans FAP, calculé par la formule de Cumpson et Seah (**Annexe 8**), aurait même plutôt tendance à être inférieur au libre parcours moyen dans HAP c'est-à-dire inférieur à 3,25 nm. D'autre part, la valeur de 3,5 nm permet de modéliser les rapports obtenus sur HAP,
- ❖ les **faces de faibles indices** soient favorisées par rapport aux autres faces. Le rapport ISe/IP calculé augmente rapidement avec les indices des faces.

En fait, la **quantité de sélénium sorbé, évaluée par ICP/OES** en dissolvant les poudres, est sans doute entachée d'erreur compte tenu de la méthode de mesure utilisée et des quantités à détecter. Cette valeur est probablement trop élevée. D'autre part, des **erreurs** peuvent apparaître également lors du calcul des rapports ISe/IP (XPS), calcul réalisé en utilisant l'aire du pic Se3LM45M45 et la relation linéaire **Figure 6-15**. Enfin, la **couche de contamination en surface des poudres** fausse les résultats XPS. Comment tenir compte de cette couche dans les simulations, évaluer son épaisseur et la manière dont elle atténue le signal XPS provenant des éléments du matériau sous-jacent ?

Concernant les **analyses sur poudres de FAP lavées**, on ignore si le lavage a été réellement homogène, si une désorption du sélénium fixé s'est produite, ou si la couche de contamination est totalement ou bien partiellement enlevée.

Quant à la **sorption B sur FAP**, la quantité de sélénium sorbé sur la poudre a pu être mesurée avec

précision à partir des filtrats des suspensions. Dans ces conditions, le modèle 2 donne des valeurs de rapports ISe/ICa et ISe/IP en accord avec les rapports expérimentaux.

Notons l'**importance de la face cristallographique** sur laquelle le sélénium est sorbé. Plus les indices des faces augmentent, plus la valeur des rapports simulés croît. Comme on ignore la répartition 'réelle' des faces cristallographiques pour l'ensemble des particules de poudre (poudre obtenue par broyage), les valeurs moyennes calculées à partir des rapports obtenus pour les faces {100}, {010}, {001}, {110} sont susceptibles d'augmenter si on ajoute les contributions de faces d'indices plus élevés qui sont, sans doute, également présentes.

En conclusion, les différentes mesures XPS et leur modélisation montrent, aussi bien sur HAP que sur FAP, que le sélénium n'est pas concentré en extrême surface (couche monoatomique de surface) mais est réparti dans la ou les premières mailles superficielles des cristallites (répartition dans 1/3 et 2 mailles). Il semble qu'une légère diffusion se soit produite en accord avec les mesures par XRD et avec la cinétique.

6.5 Comparaison de la sorption du cadmium et du sélénium sur apatite

Afin de tester le modèle mathématique que nous avons élaboré précédemment pour déterminer la profondeur de pénétration des ions sélénite dans la structure apatitique, nous avons appliqué ce modèle à la sorption d'un autre élément, le cadmium, qui a fait l'objet de nombreuses études au laboratoire. Les résultats obtenus précédemment sont rassemblés dans les articles suivants : Vincent (1994), Jeanjean (1994) et (1996), Toulhoat (1995) et (1996), Fedoroff (1999), McGrellis (2001).

Ces études ont permis de mettre en évidence que :

- La quantité de cadmium sorbé ainsi que son mécanisme de sorption dépend fortement de la **température**.
- La sorption du cadmium sur HAP se fait par un mécanisme d'**échange** entre les ions Cd^{2+} et les groupements calcium. A basse température ($0^\circ\text{C} < 30^\circ\text{C}$), seuls les groupements calcium de type Ca (II) situés le long des canaux centrés sur les axes sénaires participent aux échanges ($[\text{Cd}]_{\text{s,max}}(28^\circ\text{C}) = 0,8 \text{ mol/mol}$) alors qu'à température plus élevée (75°C), les sites Ca(I) et Ca(II) participent tous deux aux échanges ($[\text{Cd}]_{\text{s,max}}(75^\circ\text{C}) = 1,7 \text{ mol/mol}$). Les échanges sont mis en évidence par affinement de structure à partir des analyses XRD ainsi que par ICP/OES.
- Des déformations du réseau, observées sur les poudres HAP+Cd sorbé à 75°C , indiquent la présence d'un **gradient de concentration** du cadmium.
- L'**équilibre de sorption** n'est pas atteint même après une dizaine de jours d'agitation à 75°C .
- La sorption du cadmium est **partiellement réversible**.
- Le protocole expérimental utilisé pour introduire le cadmium lors des sorptions peut modifier le mode de fixation de cet élément. En effet, une introduction lente du cadmium conduit dans certains cas à la formation de **précipités** riches en cadmium. La quantité sorbée passe de 0,8 à 1,55 mol/mol à 25°C .

6.5.1 Conditions de sorption du cadmium sur apatite

Seuls quelques points de sorption, dans une gamme de pH où l'on considère que la fixation est maximale, ont été réalisés en respectant les conditions décrites par Fedoroff (1999). Ces nouvelles sorptions nous ont permis, dans un premier temps, de vérifier la reproductibilité des expériences.

Dans un deuxième temps, afin de comparer l'affinité de la fluoroapatite et de l'hydroxyapatite vis-à-vis du cadmium, nous avons procédé, parallèlement aux expériences sur HAP, à des sorptions de cadmium sur FAP en suivant le même protocole.

Par ailleurs, certains échantillons issus de sorptions réalisées précédemment au CECM (Fedoroff, 1999) ont été repris pour comparaison.

Tableau 6-11 : Conditions dans lesquelles les sorptions en batch du cadmium sur FAP et HAP ont été réalisées. Le temps d'agitation des batchs est fixé à **15 jours** dans le cas des sorptions C et à **11 jours** dans le cas des sorptions D.

	Sorption	m/V	[Cd] _{initial} (mol/L) (pas d'électrolyte de fond)	Température θ°C	pH _{dep}	pH _{fin}
HAP (77m ² /g)	Sorption C	204 mg / 50mL	0,0154 mol/L 4 mol /mol * 29,5 at/nm² *	30°C (point 1)	4,38	4,44
				75°C (point 2)	4,38	4,45
	Sorption D**	50 mg / 25mL	0,00396mol/L 2 mol /mol *	28°C	5,6-5,8	5,8- 6,1
				75°C (point Es14)		
FAP (F1): 0,13 m ² /g	Sorption C	194 mg / 50mL	0,0154 mol/L 4 mol /mol * 18380 at/nm² *	30°C	5,30	5,76
				75°C	5,30	4,64

* Cadmium disponible pour la sorption en mole de Cd par mole d'apatite ou en atome de Cd par nm².

** échantillon issu d'une sorption antérieure (Fedoroff, 1999).

6.5.2 Quantification de la sorption du cadmium sur apatite

Grâce aux analyses par ICP/OES, les quantités de cadmium sorbé sur **HAP** ont pu être calculées par différence entre les concentrations en cadmium des solutions de départ et des filtrats des suspensions après sorption. En revanche, les quantités sorbées sur **FAP** (ainsi que sur les poudres lavées) sont mesurées après dissolution des poudres. Les résultats sont donnés **Tableau 6-11**.

Afin d'éviter toute **perturbation des mesures XPS** par une éventuelle contamination de surface par de la solution séchée (comme dans le cas de la sorption du sélénium), nous avons procédé au **lavage des poudres** en les déposant sur un filtre et en les mettant en contact quelques secondes avec 25 mL

d'eau UHQ. Il faut cependant être prudent quant aux conclusions à tirer des mesures sur les poudres lavées. En effet, tous les lavages ne sont pas forcément identiques comme nous l'avons observé pour le sélénium (surtout dans le cas de FAP). Le lavage permet non seulement d'enlever soit partiellement soit totalement la couche de contamination mais également, éventuellement, de désorber du cadmium initialement fixé.

Si on estime que le volume de solution retenue par la poudre est de 30 μL (valeur calculée dans le cas de la sorption du sélénium), la contamination de surface par de la solution de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, dont la concentration initiale est 0,0154 mol/L, est estimée à **0,02 at/nm² pour HAP** (ce qui est négligeable) et à **11 at/nm² pour FAP** ce qui, par contre, n'est pas négligeable.

Tableau 6-12: Quantification du cadmium sorbé sur HAP et FAP par analyses ICP/OES des filtrats des mesures en batch ou des poudres dissoutes.

Type de sorption		Température et durée de l'agitation	Quantité sorbée en mol/mol d'apatite	Quantité sorbée en at Cd/ nm ²
HAP	Sorption C	30°C – 15j (point 1)	0,75 F – 0,70 PL	5,55 F- 5,2 PL
		75°C – 15j (point 2)	3,25 F – 2,70 PL	24,1 F - 20 PL
HAP	Sorption D	28°C - 11j	0,7 F	5,2 F
		75°C - 11j (point Es14)	2 F	14,8 F
FAP	Sorption C	30°C - 15j	0,006 P – 0,0026 PL	29 P - 11,9 PL
		75°C - 15j	0,008 P - 0,005 PL	37,8 P - 23,2 PL

Densité théorique du calcium dans une couche de surface de 0,27 nm - face {100}: **5 at/nm². couche**

F : Concentration calculée à partir de l'analyse des filtrats

P : Concentration calculée à partir de l'analyse de la poudre dissoute non lavée

PL : Concentration calculée à partir de l'analyse de la poudre dissoute après lavage

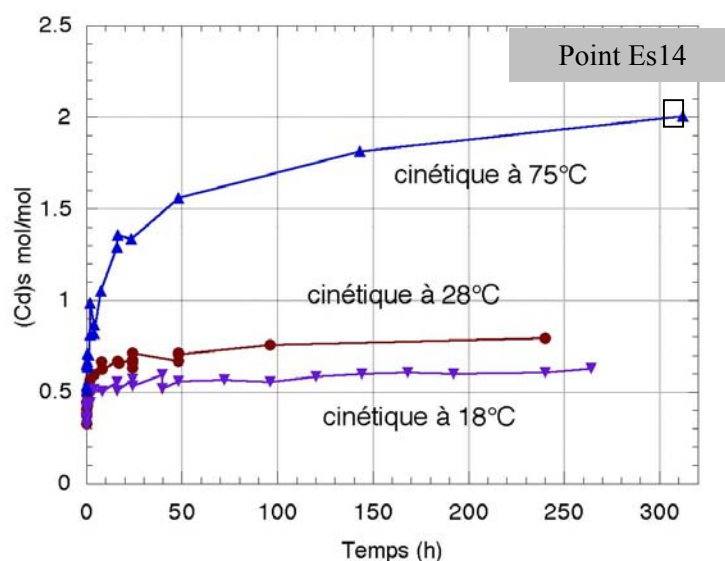


Figure 6-19 : Cinétique de sorption du cadmium sur HAP. Le point Es14 (sorption D) est un des échantillons analysés par XPS (d'après Fedoroff, 1999).

En comparant, les résultats des **sorptions C sur HAP** que nous avons réalisées, aux **sorptions D sur HAP** qui correspondent aux cinétiques de sorption représentées **Figure 6-19**, nous constatons une bonne reproductibilité des sorptions à 30°C alors que les sorptions à 75°C donnent des valeurs différentes passant de 2 mol Cd fixé / mol à 3,26 mol Cd fixé /mol.

Si on compare les quantités de cadmium sorbé, rapportées à la surface spécifique de HAP, la quantité de cadmium sorbé sur HAP à 30°C est comparable à la quantité de calcium contenu dans une couche de 0,27 nm d'épaisseur (face {100}). Par contre, les quantités sorbées à 75°C indiquent que, soit le cadmium a diffusé à l'intérieur de l'apatite, soit un autre mécanisme de sorption intervient.

Enfin, on note peu de différence entre les quantités sorbées sur FAP à 75 et 30°C. A première vue, ces résultats indiqueraient que la fluoroapatite possède une plus grande affinité pour le cadmium que l'hydroxyapatite. Or, comme dans le cas du sélénium, une contamination de surface doit fortement perturber nos analyses par ICP/OES des poudres dissoutes. Ces résultats seront donc laissés de côté. Des sorptions complémentaires sur une poudre de FAP de type F3 (surface spécifique plus grande) devront être envisagées pour compléter les mesures et apporter plus de précision sur les quantités réellement sorbées.

6.5.3 Mécanisme de sorption du cadmium

❖ Mécanisme de sorption par échange d'ions (sorption D et sorption C à 30°C)

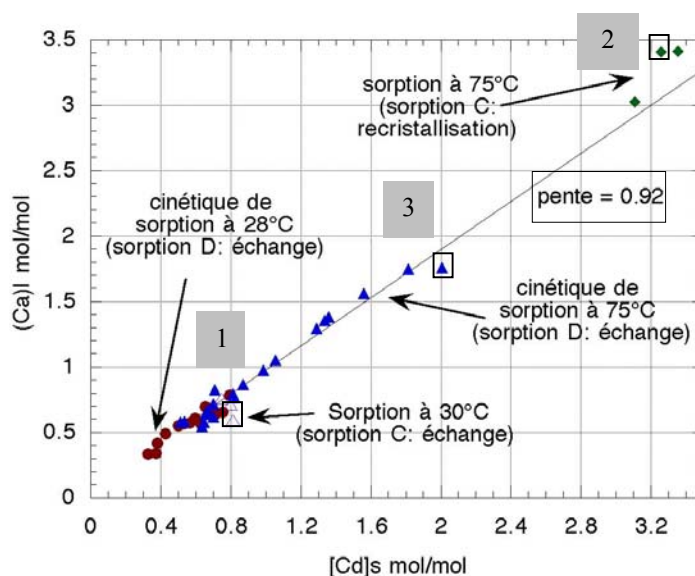


Figure 6-20 : Quantité de calcium relâché en solution en fonction de la quantité de cadmium sorbé : mise en évidence du mécanisme d'échange entre les ions Cd^{2+} et Ca^{2+} . Le point 1 (HAPCd1 = 75°C, sorption C), le point 2 (HAPCd3 = 30°C, sorption C) et le point 3 (ou Es14, sorption D) situent les échantillons analysés par XPS.

Les points de mesure qui ont permis de tracer les cinétiques de sorption à 30 et 75°C (sorption D représentée **Figure 6-19**), correspondent aux points sur la **Figure 6-20**. En comparant la quantité de calcium relâché en solution et la quantité de cadmium sorbé, on met en évidence une relation linéaire entre $[\text{Cd}]_s$ et $[\text{Ca}]$ dont le coefficient est proche de 1 ce qui est compatible avec un mécanisme d'échange.

L'échange d'ions a également été identifié **par XRD** en procédant à des calculs d'affinement de

structure (voir **Tableau 6-13**). En utilisant les densités électroniques des éléments qui composent l'apatite ainsi que celle du cadmium et en comparant les diagrammes de diffraction simulés aux diffractogrammes X obtenus expérimentalement sur les poudres de HAP+Cd sorbé, les populations de sites Ca et P dans les hydroxyapatites substituées ont pu être calculées. On en déduit que seuls les sites Ca(II) participent à l'échange à 30°C alors qu'à 75°C, les Ca (II) et Ca (I) sont remplacés par du cadmium.

Remarque : on estime que ces résultats sont valables pour le point de sorption C sur HAP à 30°C.

Tableau 6-13 : Données cristallographiques concernant l'hydroxyapatite initiale et les hydroxyapatites après sorption de cadmium. L'hydroxyapatite stoechiométrique contient 4 sites Ca(I) et 6 Ca(II). Les erreurs sur le dernier chiffre des valeurs sont données entre parenthèse.

T °C	Composition	a nm	c nm	Ca(1) mol/mol	Ca(2) mol/mol
	Ca ₉ -HAP*	0,9436 (5)	0,6880 (5)	3,7(1) Ca	5,3(2) Ca
28	Cd _{0,79} Ca _{8,24} -HAP	0,9423 (5)	0,6876 (5)	3,9(1) Ca	0,8(1) Cd + 4,1(2) Ca
75	Cd _{1,67} Ca _{7,82} -HAP	0,9423 (5)	0,6876 (5)	0,6(1) Cd + 2,9(1) Ca	0,9(1) Cd + 4,5(2) Ca

* hydroxyapatite de départ

❖ Mise en évidence d'un autre mécanisme de sorption (sorption C à 75°C)

D'une part, si sur la **Figure 6-20** les points de mesure correspondant aux sorptions C à 30°C (triangles vides) se positionnent bien sur la droite déterminée par les points des cinétiques à 30 et 75°C (sorption D), les points que nous avons obtenus à 75°C sont, par contre, légèrement décalés par rapport à cette droite. [Ca] est légèrement supérieure à [Cd]s. D'autre part, les quantités de cadmium sorbé pour les sorptions C et D à 75°C sont différentes.

Nous avons souhaité savoir quelle était la **cause de ce changement de comportement**.

Pour cela, les différentes poudres ont été observées au MEB. Si la poudre correspondant à la sorption D à 75°C ne présente pas de changement par rapport à l'apatite initiale, la poudre correspondant à la sorption C à 75°C montre en revanche la présence d'un phénomène de **recristallisation** (**Figure 6-21**).

D'autres modes de sorption du cadmium ont déjà été observés, notamment par McGrellis (2001), lorsque le protocole de sorption est modifié. En effet, en ajoutant lentement la solution contenant le cadmium dans le réacteur où se trouve l'hydroxyapatite, il peut se former à 20°C des précipités d'hydrogénophosphate de cadmium bien localisés sous forme de plaquettes de taille environ 2 à 3 µm (voir **Figure 6-22**).

Dans notre cas, les nouvelles cristallites prennent la **forme de baguettes** dont la longueur est 500 nm en moyenne et le diamètre 50 nm. Ces baguettes sont 6 fois plus longues et 3 fois plus larges que les particules de poudre d'hydroxyapatite de départ. Une vue plus générale au MEB de la poudre d'HAP+Cd montre que les plaquettes de taille micrométrique qui composent l'hydroxyapatite de départ sont toujours présentes mais qu'elles sont entièrement recouvertes en surface par ces petites baguettes.

De plus, ces baguettes apparaissent, au MEB en électrons rétrodiffusés, uniformément claires comme les petits précipités visualisés **Figure 6-22**, ce qui indique qu'elles renferment du cadmium réparti de manière uniforme dans leur structure.

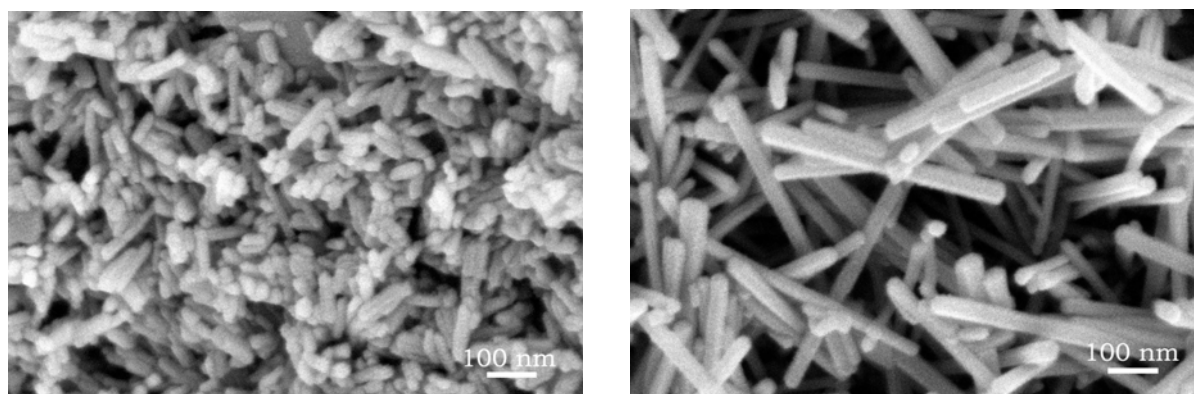


Figure 6-21 : Observations au MEB en imagerie d'électrons secondaires : **à gauche**, visualisation des cristallites de forme cylindrique qui composent les plaquettes d'hydroxyapatite de départ avant sorption (apatite Bio Rad) et après sorption du cadmium à 75°C (**échantillon Es14, sorption D**) et **à droite**, visualisation de la surface d'une plaquette d'hydroxyapatite où du cadmium a été sorbé à 75°C (**sorption C**)

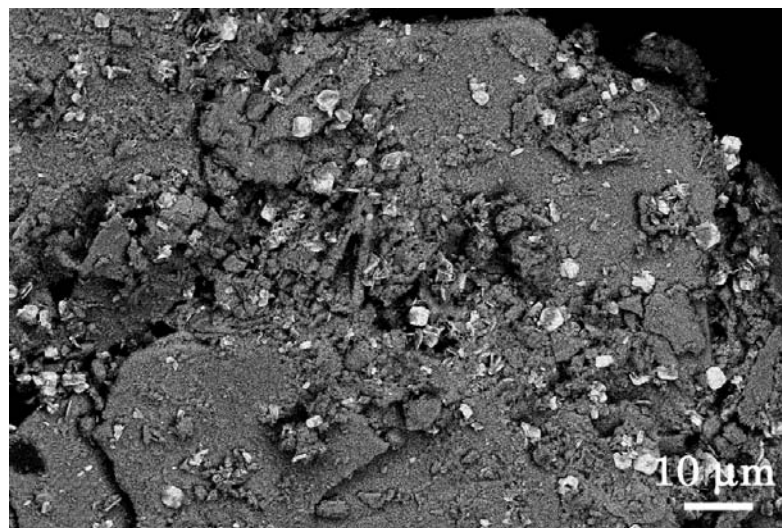


Figure 6-22 : Observations au MEB en imagerie d'électrons rétrodiffusés, sensibles au contraste chimique, d'une plaquette d'hydroxyapatite après sorption de cadmium. La sorption a été réalisée à 20°C en contrôlant la cinétique des ajouts de la solution contenant le cadmium dans le réacteur (cinétique lente). De petits précipités d'hydrogénophosphate de cadmium se forment alors, bien localisés par les zones claires. Le cadmium possède en effet un numéro atomique plus élevé que le calcium ou le phosphore. **Echantillon issu d'une sorption autre que C et D - voir McGrellis (2001).**

L'analyse de la poudre HAP+Cd (sorption C, 75°C) par XRD montre la présence d'hydroxyapatite (en majorité) mais également d'apatite cadmiée parfaitement cristallisée dont la formule est $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. On suppose que ce nouveau composé, noté CdHAP, entre dans la composition des baguettes observées au MEB.

Pour les calculs de modélisation, deux cas de Figure (notés A et B), représentés sur la **Figure 6-23**, pourraient être envisagés.

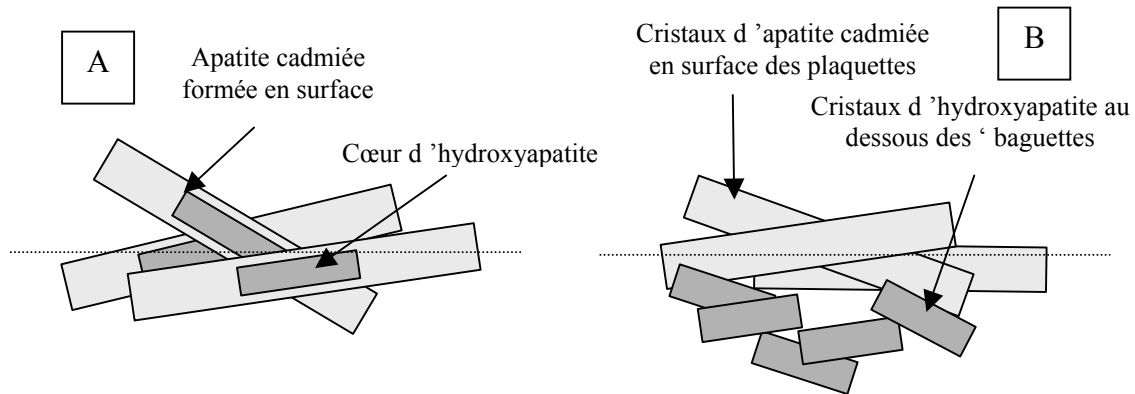


Figure 6-23 : Schématisation des particules en surface de la poudre d'hydroxyapatite avec du cadmium sorbé à 75°C (sorption C). Deux possibilités pour expliquer l'origine des baguettes : il s'est produit une dissolution de l'apatite de départ puis une recristallisation des produits de dissolution avec incorporation du cadmium : **soit (A)** : en surface des petits cristaux de forme cylindrique de l'apatite de départ, **soit (B)** : en surface des plaquettes d'apatite sous la forme de nouvelles cristallites.

La configuration la plus probable **correspond au cas B** car les nouvelles cristallites semblent bien cristallisées et isolées de l'apatite initiale. Pour lever toute ambiguïté, des analyses par MET sur l'une des nouvelles cristallites sont à envisager afin de vérifier qu'il s'agit bien là d'un monocristal.

Si on suppose que les baguettes sont formées exclusivement d'apatite cadmiée, cela signifie que **l'apatite de départ a due être dissoute en grande quantité**. Alors que les groupements phosphate sont réincorporés dans l'apatite cadmiée, la quantité de calcium relâché en solution doit correspondre à la quantité de cadmium incorporé dans les baguettes ce qui explique pourquoi ce **mode de sorption peut être confondu avec un échange d'ions**. Sur la **Figure 6-20**, les points de sorption C à 75°C ne sont, en effet, pas très éloignés de la droite de pente 0,92.

Le fait d'avoir plus de calcium relâché que de cadmium sorbé peut s'expliquer :

- soit par la non congruence de la solubilité de l'apatite en milieu acide,
- soit par un échange du calcium en surface des particules d'hydroxyapatite qui constituent le corps des plaquettes micrométriques et qui n'ont pas été dissoutes. Le mécanisme de sorption serait alors un mélange d'**échange d'ions** et de dissolution - recristallisation.

Les analyses par XPS donnent également des indications (voir **Tableau 6-15**). Le rapport Cd/Ca (XPS) pour l'échantillon de HAP+Cd sorbé à 75°C (sorption C) est égal à 2,13. Ce rapport est supérieur au rapport en volume, ce qui indique que le cadmium se situe plus en surface que le calcium. Alors que le pic de calcium tend à disparaître sur le spectre XPS, le rapport Cd/P (XPS), égal à 1,22, se rapproche du rapport 1,66 qu'on doit trouver sur une apatite cadmiée. Ce rapport ne correspond pas exactement à 1,66 car probablement, les atomes de phosphore, contenus dans les particules d'apatite en dessous des baguettes, émettent également des photoélectrons, ce qui entraîne une diminution du rapport apparent Cd/P.

Dans certaines conditions, il est donc possible d'obtenir un processus de dissolution et croissance, processus différent du mécanisme d'échange observé précédemment. Nous ne savons pas cependant ce qui, dans notre cas, a favorisé ce processus.

6.5.4 Forme chimique du cadmium sorbé à 75 ou 30 °C

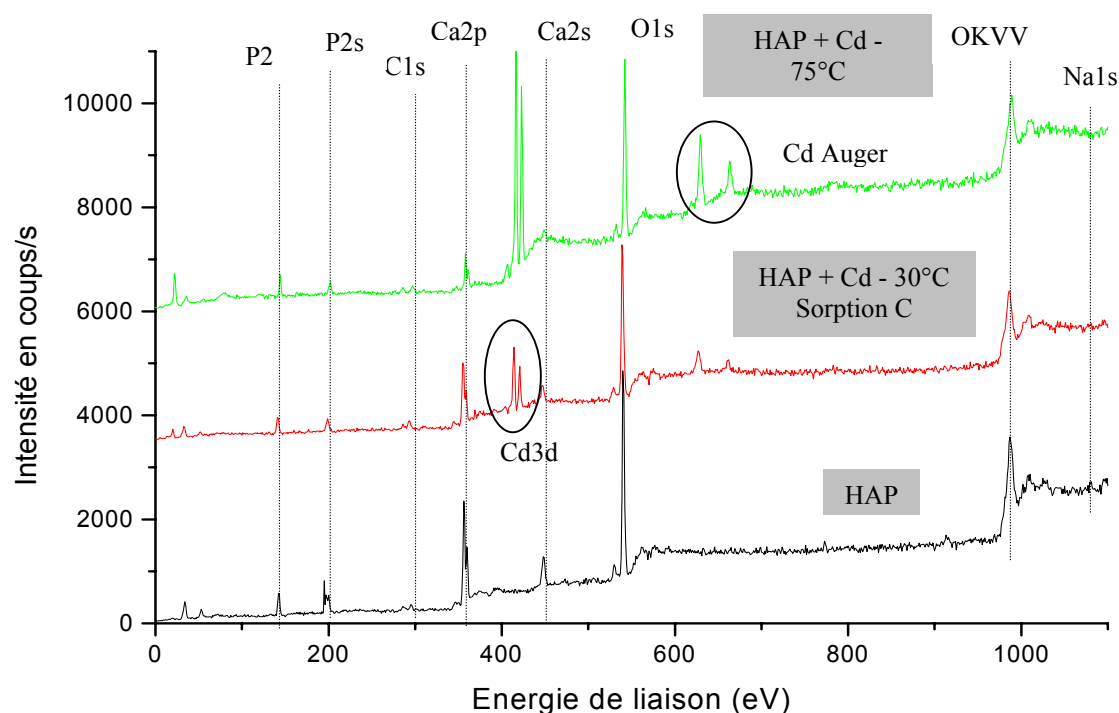
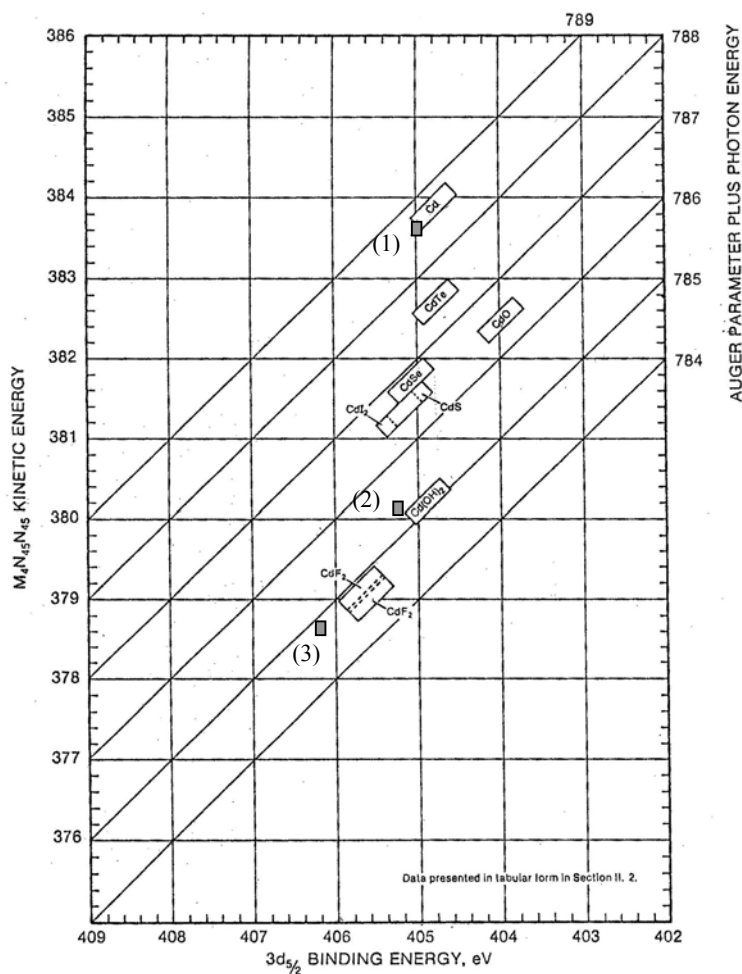


Figure 6-24: Spectres XPS, non corrigés de l'effet de charge, obtenus sur l'apatite HAP de départ et sur cette même apatite après sorption de cadmium à 30 et 75 °C.

Pour déterminer la forme chimique du cadmium sorbé, nous avons utilisé le diagramme de Wagner (**Figure 6-25**), qui consiste à représenter l'énergie cinétique du pic Auger Cd M4N45N45 en fonction de l'énergie de liaison du pic photoélectrique Cd 3d5/2. Ces pics servent également à calculer le paramètre Auger qui varie selon l'environnement chimique de l'élément.

L'enregistrement de spectres XPS de référence obtenus sur une plaque de cadmium élémentaire oxydée non décapée (présence de Cd^{II} en surface a priori) et sur cette même plaque une fois décapée (présence de Cd⁰) nous a fourni des points de référence. Ces points se positionnent bien dans les zones repérées par Wagner et qui correspondent respectivement à Cd^{II} et Cd⁰. Les légers décalages observés peuvent être dus aux différences de matériel utilisé.

Figure 6-25: Représentation, dans le diagramme proposé par Wagner (1979), des points de référence obtenus sur une plaque de cadmium élémentaire non décapée oxydée (présence de Cd^{II}) et décapée (présence de Cd^0) ainsi que sur une poudre d'hydroxyapatite avec du cadmium sorbé par substitution des atomes de calcium.



Si on place maintenant le point 3 qui représente le cadmium sorbé sur l'apatite (paramètres donnés dans le **Tableau 6-13**), on constate qu'il ne correspond à aucun des composés du cadmium de référence. Cela n'a rien d'étonnant puisque le cadmium se trouve en substitution des groupements calcium dans l'apatite. Les électrons de cet élément doivent interagir avec les électrons des orbitales appartenant aux autres éléments de l'apatite.

Cependant, d'après la position très basse en énergie cinétique du pic Auger, le cadmium sorbé est sans doute sous la forme Cd^{2+} .

Tableau 6-14 : Valeurs expérimentales et de référence des différents composés du cadmium. Les spectres obtenus sont corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV).

	E1 (Cd3d5/2) eV	Ec (Cd M4N45N45) eV	
Plaque de cadmium oxydé CdII	405,2	380	(1)*
Plaque de cadmium décapée Cd0	404,95	383,6	(2)
Cadmium sorbé sur HAP	406,2	378,5	(3)
Cadmium Cd0 - Wagner (1979)	404,9	383,5 - 384	
Cd(OH) ₂ CdII - Wagner (1979)	404,8	380 - 380,5	
CdO CdII - Wagner (1979)	404	382,5	

* (1) (2) et (3) font référence aux points sur la **Figure 6-25**.

6.5.5 Localisation du cadmium sorbé

Comme dans le cas du sélénium, nous allons, dans un premier temps, **comparer les rapports Cd/Ca et Cd/P** calculés à partir de l'aire des pics photoélectriques obtenus par XPS et les rapports Cd/Ca et Cd/P calculés à partir des mesures par ICP/OES.

Nous calculerons ensuite **ces rapports** à l'aide des modèles mathématiques décrits précédemment dans le cas de la sorption du sélénium. **L'intérêt est double** :

- montrer que ces modèles peuvent simuler la sorption d'un autre élément que le sélénium
- mettre en évidence la répartition du cadmium qui, à haute température, doit diffuser a priori plus profondément dans la matrice apatitique que le sélénium lorsque le mécanisme de sorption est un échange.

6.5.5.1 Calcul des rapports ICP et XPS

Les rapports Cd / Ca (XPS) ou Cd / P (XPS) sont calculés à partir des pics Cd(3d3/2), Ca2p1/2 et P2s en utilisant la formule

$$\frac{N_{Cd}}{N_{P \text{ ou } Ca}} = \frac{I_{Cd} \cdot T(E_{Ca/P}) \cdot \lambda(E_{Ca/P}) \cdot \sigma(E_{Ca/P})}{I_P \cdot T(E_{Cd}) \cdot \lambda(E_{Cd}) \cdot \sigma(E_{Cd})}$$

$\lambda(E)$ est calculé par la formule de Cumpson et Seah (1987).

En comparant les rapports Cd/Ca et Cd/P obtenus par XPS et ICP sur HAP ou FAP (**Tableau 6-15**), on remarque, dans tous les cas, que les rapports XPS sont supérieurs aux rapports ICP ce qui indique clairement que **le cadmium est plus concentré près de la surface qu'en volume**.

Tableau 6-15 : Calculs des rapports Cd/Ca et Cd/P à partir des données ICP/OES et XPS (rappel des résultats XRD). Les rapports ICP sont estimés exacts à 0,01 près.

	$\theta^{\circ}\text{C}$	Résultats obtenus par XRD	Comparaison des rapports obtenus par ICP et XPS	
HAP	75°C	Spectre de diffraction montrant la présence d'apatite cadmiée en plus de l'hydroxyapatite de départ	Sorption C 3,26 mol/mol	
			Cd / P (XPS) = 1,22/ 1,32L* Cd / P (ICP) = 0,56	Cd/ Ca (XPS) = 2,13/ 2,61L Cd / Ca (ICP) = 0,58
	75°C	Echange Cd / Ca (Site CaII et CaI) Tableau 6-12 Présence de 'strain'	Sorption D 2 mol/mol	
			Cd/P (XPS) = 0,46 Cd/P (ICP) = 0,126	Cd/Ca (XPS) = 0,44 Cd/Ca (ICP) = 0,28
	30°C	Echange Cd / Ca (Site CaII)	Sorption C 0,75 mol/mol	
			Cd/P (XPS) = 0,34/ 0,39L Cd/P (ICP) = 0,12	Cd/Ca (XPS) = 0,29 Cd/Ca (ICP) = 0,09
FAP	75°C	Quantité de cadmium sorbé trop faible en mol/mol (surface spécifique de la poudre trop faible) et en XPS problème de contamination de surface par de la solution séchée : étude sur les poudres lavées	Sorption C	
			Cd/P (XPS) = 0,48 Cd/P (ICP) = 0,0012 / 0,00088L Cd/Ca (XPS) = 0,4 / 0,31L Cd/Ca (ICP) = 0,00075 / 0,00054L	
	Sorption C			
	Cd/P (XPS) = 0,40 / 0,37L Cd/P (ICP) = 0,0011 / 0,00042L Cd/Ca (XPS) = 0,32 / 0,35L Cd/Ca (ICP) = 0,00069 / 0,00026L			
30°C				

L : indique les mesures sont réalisées sur des poudres lavées

Nous avons discuté précédemment des résultats de sorption du cadmium à 75 °C sur la poudre de HAP (sorption C) qui se différencie des autres sorptions par la présence, non pas d'un simple **échange d'ions**, mais d'un phénomène de dissolution – croissance avec apparition d'apatite cadmiée.

Par ailleurs, **les rapports Cd/P (ICP)** des sorptions C à 30°C et D à 75°C sont identiques alors que les quantités de cadmium sorbé sont très différentes (confirmation que seuls les atomes de calcium participent à l'échange). Le **lavage des poudres de FAP** ne modifie pas beaucoup la valeur des rapports Cd/P et Cd/Ca (XPS) qui sont du même ordre que ceux trouvés sur HAP. De plus, la température ne semble pas avoir d'effet sur leur valeur. De telles observations sont sans doute liées à la présence d'une couche de contamination, même après lavage, identique sur tous les échantillons de FAP+Cd sorbé et qui perturbe les mesures.

Ces rapports n'apportant aucune indication quant au profil de répartition du cadmium en surface des particules, la modélisation des rapports ICd / ICa (XPS) et ICd / IP (XPS) devrait apporter plus de précision.

6.5.5.2 Résultats de modélisation des rapports XPS

Le **modèle 3** développé précédemment pour la sorption du sélénium sur HAP a été appliqué au cas de la sorption du cadmium sur **HAP à 30 et 75°C**. Nous avons utilisé dans nos calculs une concentration de 4,62 atomes de calcium par nm² et par couche de 0,27 nm ce qui correspond à 9,02 mol Ca /mol d'apatite (stoechiométrie exacte de l'hydroxyapatite Bio Rad). La valeur 5,12 at/nm² donnée dans le **Chapitre 5** est valable pour une hydroxyapatite stoechiométrique comportant 10 mol Ca / mol.

Nous avons tenu compte également **des libres parcours moyens des photoélectrons** issus des orbitales Ca 2p_{1/2} (2,94 nm), Cd 3d 3/2 (2,74 nm) et P2s (3,17 nm) (voir **Tableau 4-6**).

L'incertitude sur les rapports I X/ I Y est déterminée par calcul en supposant une **erreur de 10% au maximum sur l'aire des pics**.

Tableau 6-16 : Résultats des modélisations réalisées à partir des mesures effectuées sur les échantillons de HAP+Cd sorbé à 30°C

Types de modèle pour HAP + Cd 30°C (sorption C)	Rapports expérimentaux	
	I Cd / I Ca = 1,37± 0,2	I Cd / I P = 2,56 ± 0,4
Rapports calculés :		
Modèle 3: modèle cylindre + intégration continue, Cd = 5,56 at/nm ² , moyenne sur les angles : φ 0-80°, face {100}, Ca = 4,62 at/nm ² par couche, P = 3,08 at/nm ² par couche		
Cd réparti dans une première couche de 0,27 nm (couche totalement substituée). Les 0,94 at Cd /nm ² restant sont placés dans la seconde couche	1,37	2,34
On suppose que seuls les 3,08 at Ca(II)/nm ² par couche sont substitués. Cd réparti dans une première couche de 0,27 nm (couche totalement substituée). Les 2,48 at Cd /nm ² restant sont placés dans la seconde couche	1,25	2,18
Cd réparti dans 3 couches de concentration égale	1,03	1,86
Cd dans 3 couches avec un profil de concentration (3,5/ 1,5/ 0,56)	1,20	2,11

Tableau 6-17 : Résultats des modélisations réalisées à partir des mesures effectuées sur les échantillons de HAP+Cd sorbé à 75°C (sorption D : échange d'ions).

Types de modèle pour HAP + Cd 75°C (point Es14 – Sorption D)	Rapports expérimentaux	
	ICd/ICa = 2,09 ± 0,4	ICd/IP = 3,46 ± 0,6
Rapports calculés :		
Modèle 3 : modèle cylindre + intégration continue Cd = 14,8 at/nm ² , moyenne sur les angles : φ 0-80°, face {100}, Ca = 4,62 at/nm ² . couche, P = 3,08 at/nm ² . couche		
Profil de concentration du cadmium (4,62/ 4,62/ 4,62/ 0,94)	3,91	4,58
Les premières couches sont totalement substituées		
Cd réparti dans six couches de concentration égale	2,82	3,81
Profil de concentration du cadmium (4,62/ 3,5/ 2,5/ 2/ 1/ 0,8/ 0,38)	3,14	3,95
Cd réparti dans 9 couches de concentration égale	1,90	2,95
Cd réparti dans 12 couches de concentration égale	1,42	2,40

Tableau 6-18a : Résultats des modélisations réalisées à partir des mesures effectuées sur les échantillons de FAP+Cd sorbé à 30°C (sorption C).

Types de modèle pour FAP + Cd 30°C Poudre lavée : Cd =12 at/nm ²	Rapports expérimentaux	
	I(Cd) / I(Ca) = 1,50 ± 0,3	I(Cd) / I(P) = 3,17 ± 0,5
Rapports calculés :		
Modèle 2 : 'modèle en couche' moyenne sur les angles, φ *0-80°, pour les faces {100} et {010}		
Cd réparti suivant le profil (4,62/4,62/2,96)	3,31	3,40
Cd réparti dans 4 couches de concentration égale	2,26	
Cd réparti dans 6 couches de concentration égale	1,65	2,55
Cd réparti dans 12 couches de concentration égale	0,94	

Tableau 6-18b : Résultats des modélisations réalisées à partir des mesures effectuées sur les échantillons de FAP+Cd sorbé à 75°C (sorption C).

Types de modèle pour FAP + Cd 75°C Poudre lavée Cd =23 at/nm ²	Rapport expérimental I (Cd) /I (Ca) = 1,94 ± 0,3
Rapports calculés :	
Modèle 2 : ‘modèle en couche’, moyenne sur les angles, φ *0-80°, pour les faces {100} et {010}	
Cd réparti suivant le profil (4,62/4,62/ 4,62/ 4,62/ 4,52)	11,21
Cd réparti dans 9 couches de concentration égale	4,63
Cd réparti dans 12 couches de concentration égale	2,94
Cd réparti dans 16 couches de concentration égale	2,09

Pour simuler les rapports ICd/IP et ICd/ICa mesurés sur **HAP +Cd sorbé à 30°C** (sorption C - **Tableau 6-16**), il est nécessaire de **substituer tous les atomes de calcium en surface des cristallites d’HAP**. Le cadmium doit donc être entièrement contenu dans les deux premières couches de surface (soit dans 2/3 de maille). En effet, en répartissant le cadmium dans ces deux premières couches suivant le profil (4,62/ 0,94), on obtient un rapport ICd / ICa en accord avec la mesure expérimentale et un rapport ICd / IP légèrement inférieur au rapport expérimental. En fait, cette différence pourrait être une conséquence de la solubilité non congruente de l’apatite dont nous n’avons pas tenu compte dans nos modèles. A pH 4,4 où se font les sorptions de cadmium, des ions phosphore sont relâchés en solution. Le rapport ICd / IP ne peut alors qu’augmenter.

Quant aux résultats de modélisation du cadmium sur **HAP à 75°C (point Es14 - sorption D: échange d’ions - Tableau 6-17)**, ils indiquent que les premières couches de surface ne sont pas totalement substituées. Les rapports simulés et expérimentaux sont comparables si on suppose que le cadmium a diffusé dans la matrice apatitique et est réparti dans une couche de surface dont l’épaisseur est au moins égale à **2 mailles et au plus à 4 mailles**.

Si les résultats expérimentaux obtenus pour le **point Es14** se prêtent bien à la modélisation, il est, en revanche, impossible de modéliser les résultats obtenus sur **HAP à 75°C (sorption C – dissolution-croissance)**.

En partant sur l’hypothèse d’une sorption par **échange d’ions**, il faudrait arriver à simuler un rapport ICd / ICa de 10,1 et un rapport ICd / IP de 9,2. Or le nombre d’atome de cadmium à répartir sur les différentes couches est de 19 at/nm². Compte tenu que 19 at/nm² est assez proche de 14,8 at/nm², valeur utilisée dans la précédente modélisation pour laquelle les rapports les plus élevés qu’on peut obtenir sont respectivement 3,9 pour ICd/ICa et 4,6 pour ICd/IP, il paraît impossible d’obtenir des rapports de 10,1 et 9,2 avec 19 at/nm². Ces données ne sont donc pas compatibles avec un mécanisme d’échange d’ions.

Ainsi, nos modèles peuvent non seulement indiquer quelle est la répartition d'un élément dans les particules de poudre mais également si le mécanisme utilisé pour élaborer le modèle est réaliste.

Si on voulait réellement modéliser les rapports obtenus sur **HAP à 75°C (sorption C)**, il serait nécessaire d'apporter des **modifications au modèle 3** pour tenir compte des nouvelles tailles de particule c'est-à-dire des baguettes de 500 nm de long et de 40 nm de diamètre. En supposant que les faces latérales sont toujours des faces {100} et qu'il ne se produit pas en même temps que la recristallisation un échange d'ions en surface des particules de HAP à l'intérieur des plaquettes, la simulation reste très difficile même dans ces conditions car les signaux du cadmium, du calcium et du phosphore proviendraient de zones différentes (soit des baguettes en surface, soit des particules d'HAP sous jacentes).

Contrairement au cas de la **sorption du sélénium sur FAP (sorption A)**, l'utilisation d'une solution concentrée en cadmium pour réaliser les sorptions n'a pas entraîné une contamination de surface suffisamment importante pour rendre impossible toute modélisation. Modéliser les résultats à 30°C est possible en supposant que le cadmium a diffusé profondément dans l'apatite (sur au moins deux mailles). Cependant, ce résultat est, d'une part en contradiction avec les observations sur HAP+Cd sorbé à cette même température, et d'autre part, un même profil ne permet pas de simuler à la fois ICd /Ca et I Cd/I P (avec l'hypothèse d'un échange d'ions). Cela signifie que, soit une contamination de surface est présente (en faible quantité), soit nos mesures ICP/OES ne sont pas exactes.

Quant aux résultats des modélisations **de FAP+Cd sorbé à 75°C**, les rapports simulés ne coïncident avec les rapports expérimentaux que si le cadmium est localisé dans une couche de surface d'épaisseur **3 à 5 mailles** ce qui indiquerait une diffusion plus élevée du cadmium dans FAP que dans HAP. Là encore, il faut être prudent quant aux conclusions.

6.6 Conclusions

Grâce à nos modélisations, nous avons confirmé le fait que les ions sélénite **se substituent aux groupements PO₄** dans le réseau de l'apatite. Après s'être affranchi des problèmes posés par une contamination en surface des échantillons par de la solution de sélénite de sodium séchée (surtout dans le cas de FAP), nous avons mis en évidence que la **fluoroapatite fixait autant le sélénium que l'hydroxyapatite**.

La **désorption** du sélénium est pratiquement totale lorsque les échantillons de poudres d'apatite contenant du sélénium sorbé sont mis en contact prolongé avec de l'eau UHQ. Ce résultat est en désaccord avec les données recueillies par Monteil-Rivera (1999).

Les lavages sur filtre, effectués sur les poudres avant les analyses XPS semblent avoir permis, dans l'ensemble, d'enlever la couche de contamination de surface. Toutefois, une désorption du sélénium

sorbé ou une contamination partiellement enlevée ne sont pas à exclure lors de ces lavages.

Contrairement aux études de sorption couramment réalisées, dont la finalité est la modélisation des données de sorption dans un but prédictif, nous ne nous sommes pas intéressés à cet aspect car c'est un sujet complexe dans le cas des apatites. En effet, notamment à cause de la solubilité non congruente, la nature et la densité des groupements de surface ainsi que la valeur de la charge de surface sont difficiles à déterminer. Les rapports Ca/P calculés à partir des mesures XPS réalisées sur les poudres d'apatite placées en milieu acide ou basique pendant 48 h, semblent confirmer que le phosphore est relâché en plus grande quantité que le calcium en milieu basique et le contraire en milieu acide. Par ailleurs, comme l'équilibre de sorption n'est pas atteint dans certains cas et que la quantité sorbée semble être contrôlée par la diffusion, il n'est pas possible d'appliquer des modèles basés sur un équilibre thermodynamique sous peine de fausser totalement les résultats.

Afin de compléter l'étude de la sorption du sélénium sur FAP et HAP, nous l'avons comparée à celle du **cadmium** sur ces mêmes solides. Si nos résultats de sorption à 30°C sont en accord avec ceux de Fedoroff (1999), les sorptions du cadmium à 75°C sont très différentes. En effet, si le mécanisme de sorption observé habituellement consiste en une substitution des groupements du réseau Ca(II) à 30°C et Ca(II) + Ca(I) à 75°C, nous avons observé un autre processus, consistant en une dissolution de l'apatite initiale avec formation de cristaux d'apatite cadmiée sous la forme de baguettes. Ce mécanisme de sorption, différent des précipités d'hydrogénophosphates observés par McGrellis (2001) à 20°C lorsque le cadmium est introduit lentement dans le réacteur, prouvent que tous les paramètres de la sorption du cadmium ne sont pas encore totalement contrôlés.

Enfin, l'**XPS**, l'une des principales techniques utilisées dans ce travail, s'avère être un outil tout à fait performant pour l'étude quantitative des poudres alors que cette technique est traditionnellement utilisée pour des solides plans massifs.

Outre l'étude de la stoechiométrie de surface des apatites, cette technique a permis de déterminer la **profondeur de pénétration** du sélénium mais également du cadmium dans la fluoroapatite et dans l'hydroxyapatite (résultats résumés dans le Tableau ci-après).

La **répartition du sélénium et du cadmium** dans les particules d'apatite a été mise en évidence, d'une part grâce aux résultats en XRD montrant la présence d'une déformation du réseau ce qui indique la présence d'un gradient de concentration, et d'autre part en comparant les rapports Se/P ou Cd/Ca (XPS) en surface et Se/P ou Cd/Ca (ICP) en volume.

Par ailleurs, après avoir validé les mesures sur les poudres de fluorapatite en analysant par XPS un cristal massif de ce même solide, le **décapage** d'un cristal contenant du sélénium sorbé montre une succession de couches de différentes épaisseurs. La première correspond à la contamination par la solution de Na₂SeO₃ séchée, la seconde, à la zone où le sélénium se substitue aux PO₄ et enfin la dernière, à l'apatite de départ sans sélénium. On estime que la couche contenant le sélénium n'excède pas 2.6 mailles ce qui est en accord avec les résultats de modélisation exposés ci-dessous.

Afin de préciser la localisation du sélénium ou du cadmium, plusieurs modèles mathématiques ont été élaborés suivant le type de poudres étudiées. Malgré les approximations faites, ces modèles sont en mesure de donner des valeurs en accord avec les mesures expérimentales obtenues sur FAP ou HAP. La validité de ces modèles se trouve renforcée par le fait qu'ils sont capables, non seulement de déterminer la localisation du sélénium ou du cadmium, mais également de simuler plusieurs rapports (par exemple Cd/P ou Cd/Ca) pour un même élément tout en conservant le même profil de répartition.

On trouve ainsi que le sélénium sorbé sur HAP à 75°C reste dans une couche de surface dont l'épaisseur représente 1/3 à 1 maille voire deux mailles (c'est le cas également dans la fluoroapatite). Le cadmium, en comparaison, se fixe sur HAP en quantité plus importante (2 à 8 fois plus) que le sélénium. Le cadmium sorbé à 30°C serait réparti dans une couche de surface totalement substituée dont l'épaisseur est évaluée à 2/3 - 1 maille alors que le cadmium sorbé à 75°C aurait tendance à diffuser dans la matrice apatitique sur une épaisseur qui représente 2 à 4 mailles (mailles partiellement substituées).

Pour vérifier l'ensemble de ces résultats de modélisation, des mesures par ISS (Ion Scattering Spectroscopy) couplées à des décapages de surface seraient à envisager car l'épaisseur analysée dans ce cas est plus fine.

Enfin, la réduction sous faisceau de Se^{IV} vers la forme Se^0 , en présence d'apatite, reste inexpliquée. Ce phénomène peut cependant servir de repère pour évaluer la quantité de sélénium réellement sorbé par rapport à la quantité globale de sélénium retenu par les particules d'apatite (contamination de surface comprise) si on suppose que seul le sélénium sorbé se réduit.

Mécanismes de sorption de Se et Cd sur apatites

	Mécanisme de sorption : résultats par XRD, ICP et observations MEB	Quantité maximale sorbée par l'apatite	Forme chimique	Modélisation
Sorption du sélénium				
HAP	Substitution des groupements PO ₄ par SeO ₃	Sorption A : 75°C Se = 2,67 at/ nm ²	Forme chimique du sélénium sorbé : Se ^{IV} réduction sous faisceau sous la forme Se ⁰	Modèle 3 'cylindre' : répartition du sélénium dans 1/3 à 2 mailles de surface
	Déformation du réseau dans la direction c = gradient de concentration	Sorption B : 75°C Se = 0,67 at/ nm ²		Analyse XPS non réalisée
FAP	Substitution des groupements PO ₄ par SeO ₃ (supposée)	Sorption A : Se = 5 (?) at/ nm ²		Modèle 2 'en couches' : Difficulté de modélisation due à la contamination de surface par de la solution séchée,
	Quantité sorbée en mol/mol trop faible pour permettre des analyses par XRD	Sorption B : 75°C Se = 0,78 at/ nm ²		Modèle 2 'en couches' : Répartition du sélénium dans 1/3 à 2 mailles de surface
Sorption du cadmium				
HAP	Substitution par Cd des groupements Ca(II) à 30°C et Ca(II) + Ca(I) à 75°C	Sorption C : 30°C Cd = 5,18 at/ nm ²	Forme chimique proche de CdII déterminée à partir du diagramme de Wagner	Modèle 3 'cylindre' : répartition du cadmium dans 2/3 à 1 maille de surface
	Déformation du réseau = gradient de concentration	Sorption D : 75°C Cd = 14,8 at/ nm ²		Modèle 3 'cylindre' : répartition du cadmium dans 2 à 4 mailles de surface
	Présence d'hydroxyapatite et d'apatite cadmiée cristallisée : sorption par dissolution-croissance	Sorption C : 75°C Cd = 19,9 at/ nm ²		Modèle 3 'cylindre' : Mise en évidence d'une incompatibilité des rapports ICP et des mesures XPS si on suppose un échange d'ions.
FAP	Quantité sorbée en mol/mol trop faible pour permettre des analyses par XRD	Sorption C : 30°C Cd = 11,9 at/ nm ²		Modèle 2 'en couches' : Difficulté de modélisation. Le cadmium semble (?) diffuser plus profondément dans FAP (30° et 75°C) que dans HAP.
		Sorption C : 75°C Cd = 23,2 at/ nm ²		

7 Sorption sur les oxy-hydroxydes: résultats

Après une première série d'études consacrées à la **caractérisation** de la goethite (FeOOH), nous nous sommes intéressés aux propriétés acido-basiques de ce matériau ainsi qu'à ses propriétés de sorption vis-à-vis des espèces sélénite SeO_3^{2-} (Se^{IV}) et sélénate SeO_4^{2-} (Se^{VI}). Parallèlement aux études menées sur la goethite, nous avons procédé aux mêmes expériences à titre de comparaison sur un oxyde de fer, l'hématite (Fe_2O_3).

7.1 Caractérisation des propriétés acido-basiques de surface

La première partie de notre travail a consisté à **décrire les propriétés acido-basiques** de surface de la goethite et de l'hématite c'est-à-dire leur capacité à fixer/libérer des ions H^+ / OH^- en solution. Cette première étape est primordiale car la charge de surface Q , qui apparaît suite à cette sorption, joue un rôle déterminant dans les processus de sorption de la plupart des autres espèces ioniques.

Dans le but de déterminer les conditions optimales des titrages potentiométriques et d'expliquer les premiers résultats obtenus sur la goethite et l'hématite (dont la description est donnée plus loin), résultats qui s'avèrent difficiles à interpréter d'après les modèles habituels, nous avons réalisé des expériences sur **des suspensions de poudre d'alumine- γ** , matériau qui passe depuis longtemps pour être un solide modèle. Or, nos expériences ont montré qu'il n'en était rien. En effet, il apparaît clairement que les propriétés acido-basiques de l'alumine- γ sont fortement influencées non seulement par sa **solubilité** et sa **structure poreuse**, mais également par sa tendance, une fois en solution, à **évoluer au cours de la phase d'hydratation** avant le titrage. De plus, en comparant les résultats obtenus sur l'alumine et les oxy-hydroxydes de fer, un quatrième paramètre, dont l'influence sur le calcul de la charge de surface est déterminante, a pu être identifié. Il s'agit des **impuretés** détectées lors de l'analyse élémentaire des poudres. Nous détaillerons, en particulier, les effets des **sulfates** mais également des **carbonates** qui sont les impuretés majeures présentes sur les poudres.

L'étude de tels paramètres nous a paru primordiale car ils ont un effet important non seulement sur les courbes de titrage mais également sur les valeurs des constantes acido-basiques issues de la modélisation des données expérimentales. Ces paramètres, qui ne sont pas pris en compte dans bon nombre d'études, peuvent masquer les caractéristiques acido-basiques 'intrinsèques' des matériaux ce qui explique, en partie, la dispersion des résultats obtenus dans la littérature pour un même solide.

A ces paramètres s'ajoutent ceux liés à l'instrumentation, aux produits chimiques et aux méthodes de calcul de la charge de surface, paramètres abordés au **Chapitre 4**.

Enfin, le choix du modèle de complexation de surface ou de la méthode de calcul (méthode basée sur un même modèle) peuvent modifier les valeurs des constantes acido-basiques de surface issues des calculs

7.1.1 Conditions expérimentales des titrages potentiométriques des suspensions de poudres étudiées

Le principe des titrages potentiométriques ainsi que la méthode de traitement des courbes brutes de titrage sont exposés dans le **Chapitre 4**. La méthode que nous utilisons permet de calculer la charge de surface des solides en soustrayant la courbe de titrage d'une solution neutre, appelée 'blanc', de la courbe de titrage d'une suspension de poudre. Les nombreux titrages réalisés, environ une centaine pour chaque matériau étudié, ont permis d'optimiser les paramètres à fixer lors de la titration d'une suspension de poudre compte tenu des caractéristiques du solide en présence c'est-à-dire sa solubilité, son degré de porosité, son aptitude à évoluer en solution et sa pureté (présence ou non d'impuretés). Les paramètres que nous avons fait varier au cours des titrages afin de trouver les conditions optimales sont les suivants :

- **la méthode de titrage** : titrage 'en deux parties' ou titrage avec un ajout d'acide au départ (ou titrage 'aller retour' dont la description est donnée dans le **Chapitre 4**, 'Méthode et techniques expérimentales), la cinétique des ajouts d'acide ou de base suivant la zone de pH, la concentration de l'acide ou de la base ajoutée (effet de dilution ou de concentration → modification de la force ionique au cours du titrage),
- le **rapport m / V** (masse de solide/volume d'électrolyte) maintenu le plus constant possible au cours du titrage,
- T1 la durée d'agitation de la suspension sous air avant le titrage,
- T2 la durée du dégazage sous argon juste avant le début du titrage,
- T3 la durée du palier de décarbonatation (attente à pH acide après un premier titrage par ajout d'acide, appelé 'descente acide').

Tableau 7-1 : Conditions des titrages de l'alumine- γ réalisés à l'aide d'une électrode combinée. Les paramètres soulignés indiquent la méthode 'optimisée'.

Méthode de titrage de l'alumine gamma	m/V	I mol/L (NaNO ₃)	[HNO ₃] ou [NaOH] ajouté	T1	T2
<p>Poudre non lavée</p> <p>Titration sans ajout au départ : titrage en deux parties avec la cinétique <u>ciné</u>^o (correction des effets de la solubilité du matériau)</p> <p>Cinétique des titrages** : ciné 1, ciné 2 et ciné 3 (définies plus loin)</p>	<u>2g/L</u>	<u>0,1</u> 0,01	<u>10⁻²M</u> 10 ⁻¹ M**	1j 4j 8j <u>15j</u> 1 mois 6 mois	2h à pH 8,2

ciné^o : dans la partie acide : ajouts de 0,1 mL toutes les 8 min au pH 5,5 - 9 ; ajouts de 0,1 mL toutes les 5 min au pH 4,6 - 5,5 ; ajouts de 0,2 mL toutes les 3 min au pH 3,5 - 4,6 ; ajouts de 0,2 mL toutes les 2 min au pH 0 - 3,5,

Dans la partie basique : ajout de 0,1 mL toutes les 5 min au pH 8 - 10,8 ; 0,2 mL toutes les 5 min au pH 10,8 - 14.

Dans le cas de l'alumine, nous avons choisi de réaliser des **titrages 'en deux parties'** pour éviter que la solubilité du matériau ne fausse les mesures, la solubilité étant présente à $\text{pH} < 5$ et $\text{pH} > 9$ (voir **Figure 7-18**). En partant d'un pH relativement neutre ($\text{pH} 8$) et en titrant, soit par des ajouts d'acide, soit par des ajouts de base, on minimise l'impact de la solubilité sur la zone de pH comprise entre 5 et 9, zone sur laquelle les constantes acido-basiques K^+ et K^- sont calculées par modélisation.

Le choix de la **cinétique** du titrage doit tenir compte non seulement de la solubilité du matériau mais également du temps nécessaire au système pour atteindre l'équilibre après un ajout d'acide ou de base (voir **Figure 7-17**). Il s'agit de trouver un compromis afin que le titrage ne soit pas trop long car des problèmes liés à la dérive des électrodes ou à la solubilité peuvent surgir alors, mais pas trop court non plus, afin que le pH atteigne l'équilibre. La cinétique notée **ciné°** semble remplir ces deux conditions (un demi-titrage dure environ 7 h).

La période de 15 jours d'hydratation avant le titrage est en revanche tout à fait arbitraire, l'alumine évoluant constamment une fois mise en contact avec l'électrolyte.

Tableau 7-2 : Conditions de titrage de la goethite BASF et de l'hématite Alpha (poudre non lavée sauf mention particulière). Utilisation d'une électrode combinée pour l'ensemble des titrages. Les titrages de la goethite et de l'hématite sont réalisés avec la cinétique **cinéfer°** (sauf cas particuliers).

Méthode de titrage	m / V	I mol/L (NaNO ₃)	[HNO ₃] ou [NaOH] ajouté	T1	T2
Méthode A Poudre non lavée (poudre lavée) titrage avec ajout d'acide au départ : titrage aller-retour : T3 = 18 h à pH 4,5 Essais avec T3 = 18 h à pH 5,5 et 3,5 Essai avec T3 = 0 à partir de pH 4,5 Test en utilisant des électrodes séparées	<u>7 g/L</u> goethite	0,5	<u>10⁻¹ M</u>	<u>24 h</u>	/
	40 g/L goethite	<u>0,1</u>			
	<u>8 g/L</u> hématite	0,01 0,005			
Méthode B Poudre non lavée titrage en deux parties	2 g/L goethite	0,1	10 ⁻¹ M	24 h	2 h pHi = 6,5-7,2
	20 g/L* goethite	0,01	10 ⁻² M*		
Méthode C Poudre non lavée Titrage en deux parties Variation de la cinétique des titrages Comparaison avec des titrages en batch (24h d'agitation des batches) Test avec des électrodes séparées et une électrode polymère	<u>7 g/L</u> goethite	<u>0,1</u> 0,01	<u>10⁻² M</u>	1 h	2 h pHi = 6,5-7,2
	<u>8 g/L</u> hématite			<u>24 h</u>	
				1 mois	

Les paramètres soulignés indiquent la ou les méthodes optimisées.

Cinéfer° : cinétique de titrage de l'hématite ou de la goethite : ajouts de 0,01 mL toutes les 6 min pour pH 4,6 - 9,1, de 0,01 mL toutes les 3 min pour pH 4,1 - 4,6 et pH 9,1 - 9,6, de 0,02 mL toutes les 90' pour pH 3,5 - 4,1 et pH 9,6 - 10,5, et de 0,05 mL toutes les 90' pour pH 0 - 3,5 et pH 10,5 - 14

Les conditions de titrage de la goethite ou de l'hématite sont, quant à elles, résumées dans le **Tableau 7-2**. Des titrages réalisés 'en deux parties' ont été comparés aux titrages avec un ajout d'acide au départ. Un ajout initial de base reste déconseillé sous peine de voir ses échantillons contaminés par des carbonates.

La méthode de titrage comprenant un ajout initial d'acide semble être la méthode la plus adaptée pour titrer les oxy-hydroxydes de fer car elle permet d'éliminer en grande partie les carbonates sorbés sur le solide ou contenus dans la solution, elle n'entraîne qu'une très faible dissolution du solide, (dissolution qui n'intervient qu'en dessous de pH 3,5) et elle permet d'obtenir une courbe de titrage sans 'cassure' au niveau du pH d'équilibre des suspensions c'est-à-dire le pH initial des titrages réalisés en deux parties.

7.1.2 Principales observations réalisées sur les courbes de titrage

Nous mettons là en évidence les principales observations qui nous ont conduit à examiner en détail les différents paramètres que nous avons cités dans l'introduction de ce chapitre.

➤ Alumine - γ

Les courbes brutes de titrage ainsi que les courbes de charge obtenues pour deux forces ioniques, de même que les courbes de saturation de sites en milieu acide et basique, sont données au **Chapitre 4 (Figure 4-14)** pour illustrer la méthodologie utilisée. Ces titrages sont réalisés selon la méthode dite 'optimale' dont les paramètres sont soulignés dans le **Tableau 7-1**. La cinétique des ajouts d'acide ou de base est spécifiée **Figure 4-14**.

Les courbes de charge pour deux forces ioniques ($I = 0,1 / 0,01M$) **se croisent en un même point (Figure 4-14 A)** c'est-à-dire au PZSE qui est égal à 8 - 8,2. Ce pH correspond en fait au pH d'équilibre de la suspension au début du titrage après la période T2 de décarbonatation. Cette valeur est conforme aux valeurs de PZC trouvées généralement sur l'alumine- γ (voir **Tableau 3-7**).

Cependant, nous observons également que :

- Les courbes représentant la charge de surface calculée en fonction de la concentration de $[H^+]$ en solution, appelées aussi 'courbe de saturation', ne tendent pas vers un palier horizontal (voir **Figure 4-14 D**). La saturation des sites de surface ne semble donc pas se produire. En fait, ce comportement est lié à la **solubilité de l'alumine**,
- le pH obtenu après un seul ajout d'acide ou de base ou après plusieurs petits ajouts espacés dans le temps n'est pas le même, même si le volume total ajouté dans les deux cas est identique. On met ainsi en évidence **l'influence de la cinétique des titrages** mais également de la **solubilité du matériau**,
- **la position du 'palier' de saturation des sites est variable**. Cette variation a pu être reliée au temps d'hydratation des suspensions avant les titrages.

➤ **Goethite BASF et hématis**

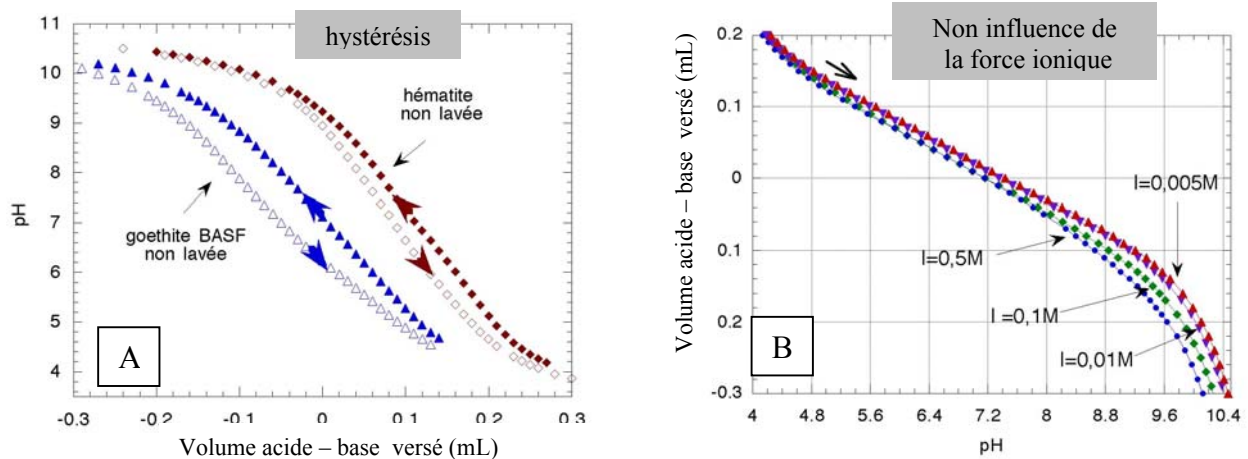


Figure 7-1 : **A** : Courbes brutes de titrage de la goethite BASF et de l'hématite par la méthode A : titrage 'aller-retour' avec un ajout initial d'acide (le sens du titrage est indiqué par les flèches). Pour plus de clarté les courbes de l'hématite ont été décalées en abscisse de +0,1 mL. **B** : Courbes brutes de titrage de la goethite BASF par la méthode A (voir **Tableau 7-2**) : représentation des titrages 'aller' (titrage par la base) pour différentes forces ioniques (observations similaires sur l'hématite)

On remarque :

- La **présence d'une hystérésis (Figure 7-1 A)** : les courbes de titrages 'aller' (titrage par des ajouts de base) et 'retour' (titrage par des ajouts d'acide) obtenues sur des suspensions de goethite BASF ou d'hématite (poudres non lavées) ne sont pas superposables,
- Contrairement à ce qui est prévue par la théorie, la **force ionique a peu d'influence** sur les courbes de titrage (**Figure 7-1 B**), surtout en milieu acide où les courbes se confondent. On n'observe pas de croisement des courbes à partir duquel le PZSE est habituellement déterminé,
- Contrairement à l'alumine, on observe un palier horizontal pour les pH inférieurs à 3,5 ou supérieurs à 10,5 (voir **Figures 7-9 et 7-10**). Dans certain cas, une **chute de la courbe de saturation** peut se produire (**Figure 4-8**). Ce comportement a été discuté dans le **Chapitre 4** et est attribué à une interaction entre les électrodes de verre (plutôt que l'électrode de référence) et la suspension d'oxy-hydroxydes de fer. Aucun effet de ce genre n'a été observé sur l'alumine,
- Les titrages réalisés en deux parties (méthode C) et ceux réalisés avec un ajout initial d'acide (méthode A) (voir **Figure 7-31**) de même que les titrages réalisés sur les poudres lavées et non lavées montrent des différences notables (voir **Figures 7-22 et 7-24**). Ces différences sont liées à la présence ou non d'impuretés.

Dans les paragraphes qui suivent, nous nous efforcerons d'expliquer l'origine des phénomènes observés sur les courbes de titrage des différentes poudres à partir de leurs caractéristiques respectives. La méthode de titrage est l'un des paramètres qui modifie le plus les courbes de charge (titrage avec

ou sans ajout, variation des temps T1 (temps d'hydratation), T2 (période avant le début du titrage où la suspension est agitée sous argon au pH d'équilibre de la suspension), T3 (période pendant laquelle la suspension est agitée sous argon à pH acide).

Les variations observées d'une méthode à l'autre sont en fait reliées aux caractéristiques propres à chacun des solides étudiés. Quatre paramètres ont été clairement identifiés : la **stabilité** du matériau au cours de son hydratation, sa **porosité** qui va jouer sur la cinétique, sa **solubilité** et la présence ou non d'impuretés **en surface** (ou en volume). L'influence de chacun de ces paramètres va être exposée dans les paragraphes qui suivent.

7.1.3 Influence de l'évolution du solide au cours des titrages

7.1.3.1 Stabilité de l'alumine- γ en solution

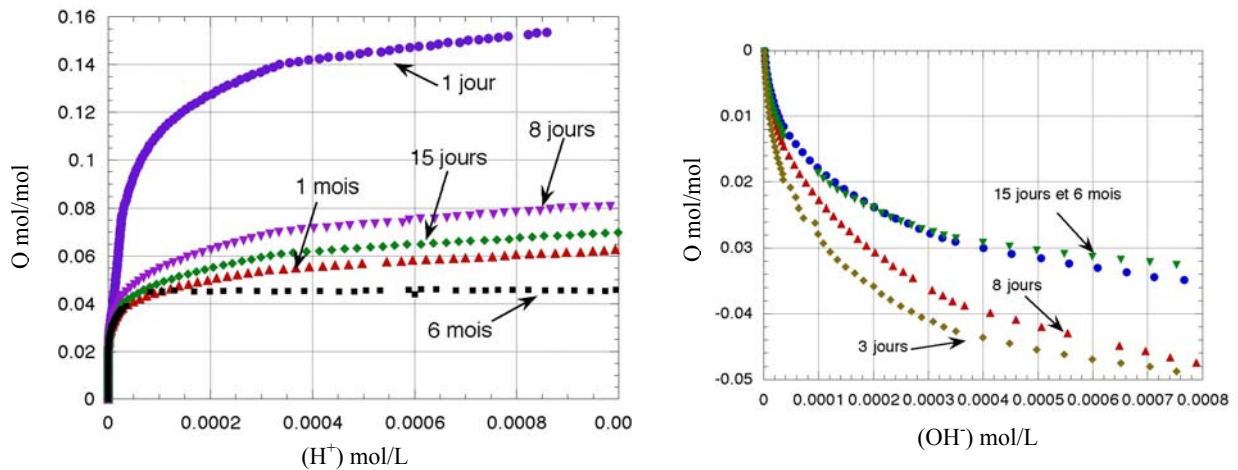


Figure 7-2 : Charge de surface Q en fonction de (H^+) ou (OH^-) en solution obtenue par titrage de l'alumine- γ après différents temps d'agitation dans une solution $NaNO_3$ 0,1 M à 25°C.

Une période d'hydratation avant titrage est préconisée pour permettre l'hydroxylation de la surface du solide (Huang et Stumm, 1973 ; Hohl et Stumm, 1976). Nous avons donc étudié l'influence du temps d'hydratation pour déterminer dans un premier temps la durée optimale d'agitation des suspensions avant les titrages.

En prolongeant l'hydratation de l'alumine, nous nous attendions à ce que le nombre de sites, susceptibles d'être protonés, augmente. Or, au contraire, plus le temps d'hydratation est long, plus la densité de sites diminue (**Figure 7-2**).

L'origine d'un tel comportement a été étudiée en détail à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisation. Une première indication nous est donnée en observant au MEB une alumine avant hydratation et une alumine hydratée plusieurs mois (**Figure 7-3**). Un nouveau composé est apparu en surface des particules sous la forme de fines plaquettes micrométriques.

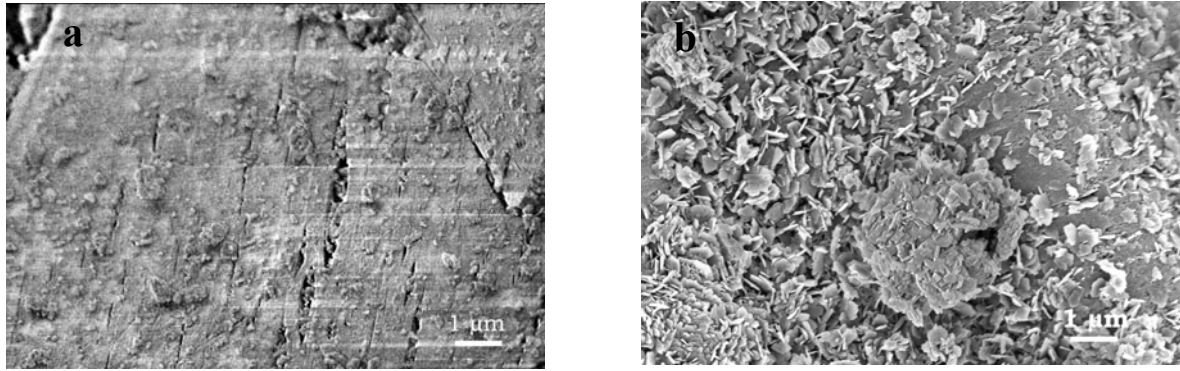
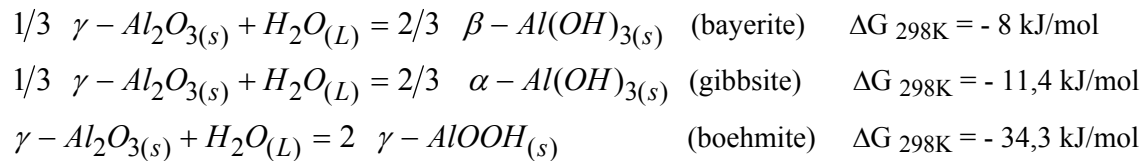


Figure 7-3 : a : Imagerie au MEB de la surface d'une particule sphéroïdale d'alumine- γ Merck (voir également **Figure 5-9a**) **b** : Imagerie MEB de cette même surface après 1 an d'hydratation dans NaNO_3 0,1M 25°C

Cette alumine faisant partie des aluminés de transition formées habituellement par déshydratation de la boehmite $\alpha\text{-AlOOH}$, rien ne s'oppose à ce que sa réhydratation fasse intervenir un nouveau composé d'autant plus que des calculs thermodynamiques indiquent que la formation de bayerite, de gibbsite ou de boehmite est permise compte tenu des conditions d'hydratation. Les calculs effectués à partir des enthalpies libres de formation (Chen et al., 1995 ; Verdes, 1992) donnent les valeurs suivantes pour les réactions ci-dessous :



Grâce aux analyses par spectroscopie FTIR (Fourier Transform Infrared) Réflexion Diffuse (RD), Laiti (1998) montre ainsi la présence de **bayerite $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$** à la surface de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vieillie. Dyer et al. (1993) identifient également la présence de bayerite par XRD après 4 - 5 semaines de vieillissement en solution de même que Wijnja (1999) qui mentionne qu'un équilibre est atteint après 1 mois.

Nos propres analyses par XRD (**Figure 7-4**) sont en accord avec les observations des auteurs précédemment cités. Toutefois nous n'observons pas réellement une stabilisation du processus de transformation. Même après 6 mois, des plaquettes, supposées être de la bayerite, continuent de se former.

Si le diffractogramme obtenu sur l'alumine Merck confirme bien qu'il s'agit de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, il montre également la présence d'un pic très large entre 15 et 25° attribué à une phase amorphe notée **am 1**. Cette phase disparaît rapidement au cours des premiers jours d'hydratation. Cette disparition peut expliquer la différence de surface spécifique entre l'alumine de départ soit 135 m²/g et une alumine hydratée seulement 1 jour soit 152 m²/g, en supposant que la phase amorphe se trouve dans des pores. Apparaît ensuite entre 4 et 15 jours d'hydratation, une seconde phase amorphe notée **am 2**, qui

disparaît après 15 jours au profit de la bayerite qui se forme de manière continue sans doute par un mécanisme de dissolution-précipitation.

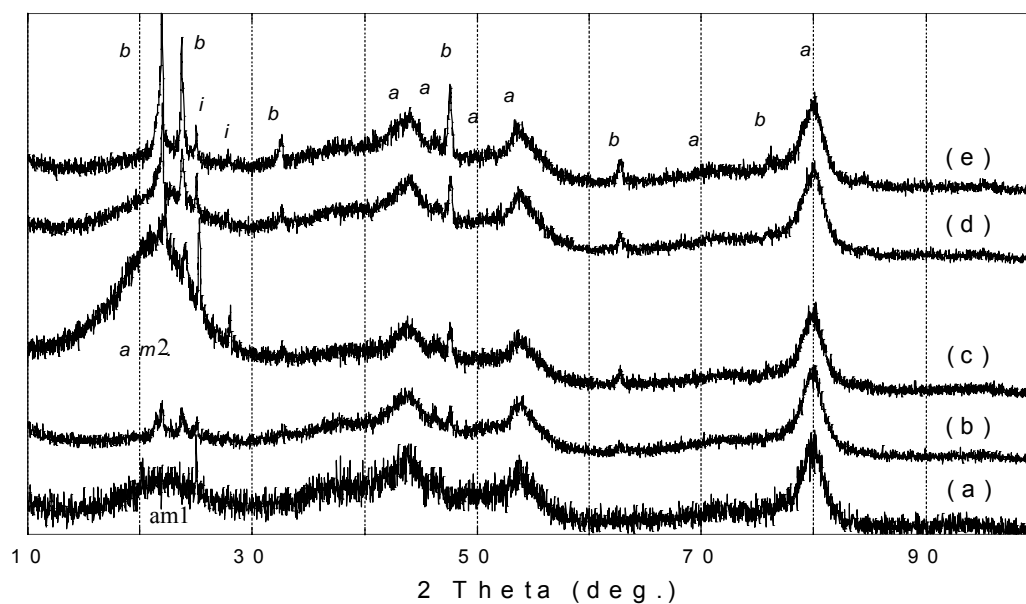


Figure 7-4 : Diffractogrammes obtenus par XRD sur l'alumine- γ au cours de son hydratation (agitation à 25°C dans NaNO_3 0,1M): (a) alumine- γ de référence, après (b) 4 j (c) 10 j (d) 16 j (e) 6 mois d'hydratation. Les pics associés à l'alumine- γ , à la bayerite, aux impuretés et aux phases amorphes sont notées respectivement a, b, i et am. Les intensités des pics de diffraction sont normalisées par rapport au plus intense des pics de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pic situé à 80°)

La précipitation d'une phase amorphe en milieu basique (pH autour de 7,8 –8,2) avant l'apparition de la bayerite est conforme à l'ordre, énoncé par Van Straten et al. (1989), des composés qui précipitent. Ces auteurs pensent, en effet, que les premières phases formées sont les moins stables thermodynamiquement, à savoir l'hydroxyde amorphe suivi par la pseudo-boehmite, la bayerite et enfin la gibbsite. Cet ordre correspond par ailleurs à une solubilité croissante des matériaux d'après Lindsay et al. (1989).

Remarque : Les pics visibles sur le diffractogramme (a) de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont assez larges ce qui indique la présence de cristallites (non visibles au MEB) ou de domaines cristallins de petites tailles.

Pour préciser la **cinétique** de formation de la bayerite ainsi que sa **localisation**, nous avons réalisé des mesures complémentaires par spectroscopie infra-rouge en transmission, par spectroscopie XPS ainsi que des analyses par ATD (analyses thermiques différentielles) et par ATG (analyses thermogravimétriques).

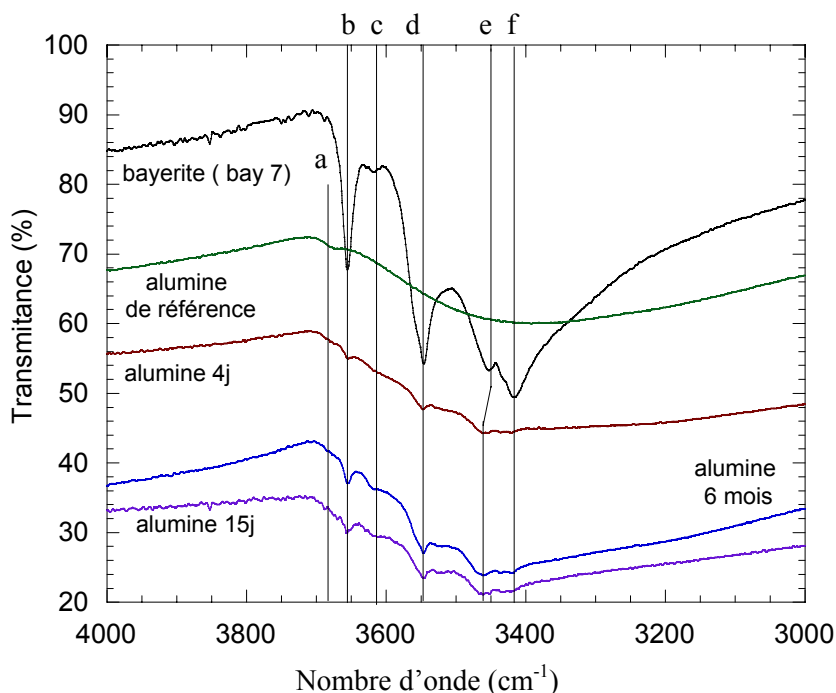


Figure 7-5: Spectres infra-rouges en transmission obtenus sur l'alumine- γ Merck et sur cette même alumine hydratée 4 j, 15 j et 6 mois. Ces spectres sont comparés à celui de la bayerite synthétisée au laboratoire (échantillon bay 7). Nombre d'onde des bandes d'adsorption repérées sur les spectres : a : 3681 cm^{-1} , b : 3656 cm^{-1} , c : 3619 cm^{-1} , d : 3547 cm^{-1} , e : 3453 cm^{-1} (3461 cm^{-1}), f : 3417 cm^{-1} .

Les spectres IR obtenus sur l'alumine- γ sont en accord avec les données de Koretsky (1997) ou de Peri et Hannan (1960). La bande notée (a) sur l'alumine- γ est attribuée aux OH de surface (Machesky, 1991) et cinq nouvelles bandes apparaissent au cours de l'hydratation de l'alumine. Ces bandes sont caractéristiques de la bayerite comme le montre le spectre obtenu sur un échantillon de bayerite (noté bay7).

Le déplacement de la bande (e), positionnée à 3461 cm^{-1} sur les aluminés hydratés et à 3453 cm^{-1} sur la bayerite, serait lié d'après Phambu (1996), à la présence d'espèces sorbées telles que Na^+ (espèce détectée en grande quantité par ICP/OES), HCO_3^- (détectée par IR) ou de NO_3^- . En effet, selon Wijnja (1999), les carbonates sont susceptibles de se sorber sur l'alumine- γ en formant des complexes de sphère interne de type monodentate alors que les interactions entre les nitrates et les sites de surface de l'alumine s'avèrent beaucoup plus faibles. Les autres bandes notées (b), (c) (d) (e) et (f) sont attribuées aux modes de vibration des OH dans la structure et en surface du solide.

D'autre part, la comparaison des bandes d'adsorption notées (e) et (f) sur la **Figure 7-5** donne des indications concernant la surface spécifique de la bayerite formée. Si on se reporte aux données de Phambu (1996) obtenues sur trois bayerites de surfaces spécifiques (S_p) différentes, l'absorption à 3461 cm^{-1} augmente avec S_p alors que celle à 3417 cm^{-1} diminue. Or, les spectres obtenus sur l'alumine, au cours de son hydratation, montrent que la bande d'absorption à 3461 cm^{-1} est plus importante que celle à 3417 cm^{-1} ce qui signifie que la bayerite formée possède une surface spécifique élevée.

Si les analyses par IR ne nous apportent pas plus de renseignement concernant la cinétique de formation de la bayerite à 25°C que les analyses par XRD (on observe dans les deux cas l'apparition de bayerite à partir de 4 jours d'hydratation), les analyses par ATD/ATG permettent non seulement de **montrer la présence** de bayerite mais également de **quantifier** les nouvelles phases formées.

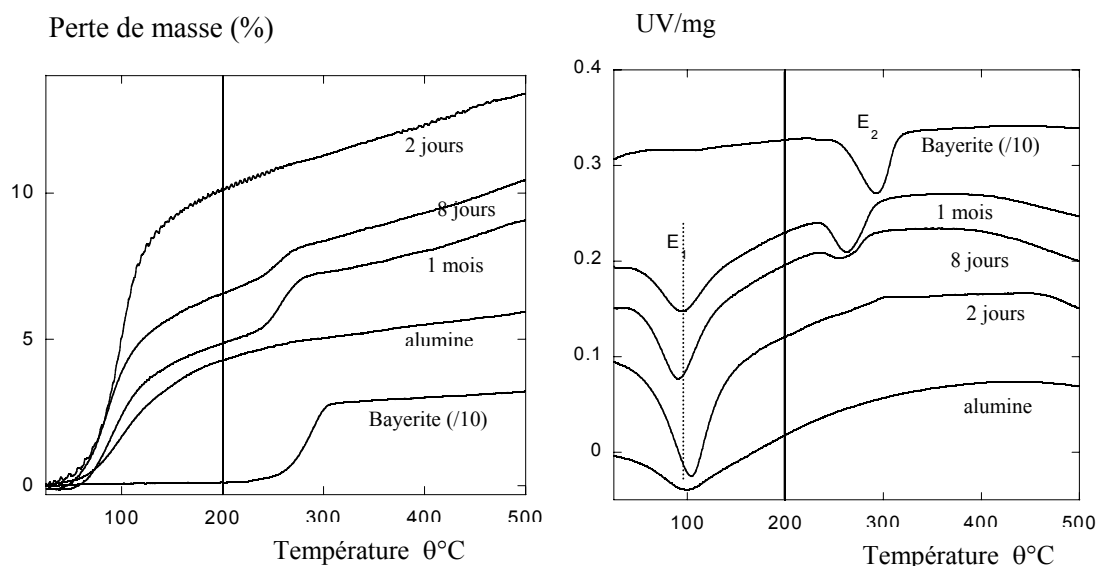


Figure 7-6 : Analyses thermiques différentielles (ATD) à droite et analyses thermogravimétriques (ATG) à gauche réalisées sur une bayerite et sur différents échantillons d'alumine- γ pour des temps d'hydratation croissants. Les valeurs obtenues en ATD et ATG sur la bayerite ont été divisés par 10 et les courbes d'ATD obtenues sur les alumines hydratées ont été décalées pour plus de clarté.

Si la bayerite ou l'alumine de référence ne présentent qu'un seul pic endothermique respectivement à 290°C (pic E2) et à 100°C (pic E1), les alumines dont la période d'hydratation dépasse huit jours montrent la présence de deux pics, l'un à 100°C et l'autre à 260°C. Ce second pic, caractéristique de la bayerite, apparaît décalé en température par rapport au pic E2 observé sur la bayerite. Ce décalage pourrait provenir d'une différence de granulométrie entre la poudre d'alumine de départ et les particules de bayerite qui se forment comme cela est souvent observé (Jouenne, 1960; Tsuchida, 1995).

Ces résultats sont en accord avec nos précédentes observations. Elles confirment la présence de bayerite après huit jours d'hydratation et peut être avant (d'autres spectres devraient être réalisés pour des temps d'hydratation plus courts).

De plus, 2 jours d'hydratation sont suffisants pour modifier le pic E1. Après une augmentation durant le ou les tout premiers jours d'hydratation, l'aire de ce pic diminue alors que le pic E2, qui caractérise la déshydratation de la bayerite apparaît et voit son aire augmenter.

Les pertes totales en masse entre 25° et 200°C (relatives à l'aire du pic E1) sont associées à la perte d'eau physisorbée dans les pores. L'augmentation rapide du pic E1 entre 0 et 2 jours pourrait être liée

soit au fait que l'alumine hydratée puis séchée en dessiccateur n'a pas perdu toute l'eau contenue dans les pores par rapport à l'alumine- γ , soit à la disparition de la phase amorphe initiale notée am 1 détectée par XRD ce qui rendrait la surface des pores accessibles aux molécules d'eau. La diminution du pic E1 indiquerait une diminution de la porosité compatible avec une augmentation de la surface spécifique si on suppose que les particules de bayerite formée compensent cette perte de surface.

En mettant en relation l'évolution de l'aire du pic E2 proportionnelle à la quantité de bayerite cristallisée et la perte en masse (m1) entre 200 et 1000°C associées à la déshydratation de la bayerite et à la déshydroxylation de la surface, on estime le nombre des OH de surface par nm² à 12. L'existence d'une phase transitoire associée à la phase amorphe am2 détectée par XRD est également mise en évidence en calculant la différence entre les pertes totales en masse entre 200 et 1000°C et (m1). D'après les calculs, cette phase serait présente pendant les deux premiers mois de l'hydratation.

Les **mesures XPS** réalisées sur des alumines hydratées apportent des précisions supplémentaires concernant la nature des phases formées en surface des particules d'alumine.

A partir de la décomposition des pics O1s et des bandes de valence (voir en **Annexe 9**), il est possible de distinguer un oxyde d'un oxy-hydroxyde ou d'un hydroxyde.

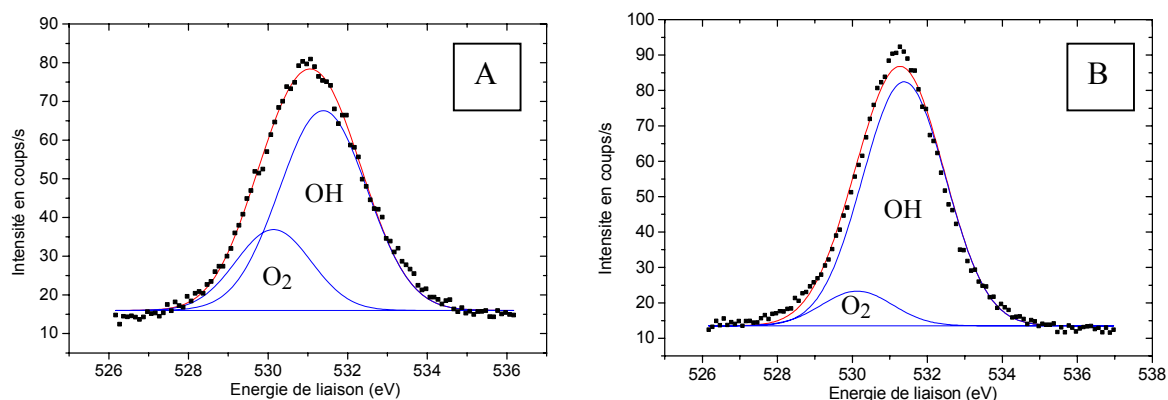


Figure 7-7: Décomposition des pics O1s obtenus sur des échantillons de poudres d'alumine- γ de référence (A) et d'alumine- γ après 6 mois d'hydratation (B). Les spectres sont corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV)

L'enveloppe spectrale des pics O1s, enregistrés sur les alumines hydratées, est décomposée en deux pics : le premier noté (O₂) est attribué à l'oxyde et le second noté (OH) est attribué à l'hydroxyde. Pour déterminer les paramètres (largeurs à mi-hauteur, énergie de liaison) des pics OH et O₂, les spectres de la bayerite (bay 7) et de l'alumine non hydratée ont été utilisés.

Compte tenu de la formule cristallographique de la bayerite $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$, le pic O1s enregistré sur ce solide, correspond uniquement à la contribution des OH. Nous avons donc imposé comme paramètres de décomposition, pour la composante OH des pics O1s enregistrés sur les alumines hydratées ou non, les paramètres du pic O1s de la bayerite (largeur à mi-hauteur : 2,6 eV, énergie de liaison : 531,4 eV).

Après avoir fixé ce pic dont l'aire est non négligeable sur l'alumine non hydratée, les paramètres du pic attribué à (O₂) ont été déterminés sur l'alumine non hydratée en laissant le second pic s'ajuster librement compte tenu de l'enveloppe spectrale. Les paramètres de ce second pic seront également imposés lors de la décomposition des pics O1s sur les alumines hydratées, où finalement, seules les aires des pics (O₂) et (OH) sont susceptibles de varier.

Les paramètres de décomposition de la bayerite (bay 7) utilisée comme référence, de la bayerite 3 (représentée **Figure 7-8** et dont la pureté cristallographique n'est pas assurée - présence d'une part importante d'amorphe) ainsi que des alumines non hydratées et hydratées 15 jours et 6 mois, sont présentés dans le **Tableau 7-3**.

An cours de l'hydratation, on note une évolution de l'aire des pics attribués à O₂ (et donc aux OH) ainsi que du rapport O/Al calculé à partir des coefficients de Scofield.

Tableau 7-3 : Décomposition des pics photoélectriques O1s et al.2p obtenus sur deux échantillons de bayerite notés Bay 7 et Bay 3, sur l'alumine- γ Merck et sur deux échantillons de cette même alumine hydratée 15 jours ou 6 mois dans NaNO₃ 0,1M à 25°C.

	Bay 7	Bay 3	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ (15 jours)	γ -Al ₂ O ₃ (6 mois)
O1s (El en eV)	531,4	531,3	531	531,6	531,2
O1s FWHM *	2,60	2,65	3,05	2,65	2,6
O/Al calculé **	2,55	2,55	1,6	2,05 ↑	2,15 ↑
O/Al théorique ***	3	3	1,5		
Pic 1 (El en eV) >>> O ₂			530,1	530,1	530,1
Pic 1 FWHM			2,25	2,25	2,25
% aire du pic attribué à O ₂			26%	18% ↓	10% ↓
Pic 2 (El en eV) >>> OH			531,4	531,4	531,4
Pic 2 FWHM			2,60	2,60	2,60
Al2p (El en eV)	73,8	73,8	74	73,8	73,8
Al2p FWHM	2,2	2,2	2,4	2,3	2,4

* largeur à mi-hauteur des pics en eV ** rapport O/Al calculé à partir de l'aire des pics O1s et Al2p et des coefficients de Scofield non corrigé par $\lambda(E).T(E)$ *** rapport O/Al calculé à partir de la formule stoechiométrique des composés (bayerite = Al (OH)₃ et al.umine- γ = Al₂O₃). Les parties grisées correspondent aux paramètres imposés lors de la décomposition des pics O1s en leurs deux composantes (O₂) et (OH). Les flèches indiquent le sens de variation des paramètres au cours de l'hydratation de la suspension.

Si le calcul du rapport O/Al (= 2,6) pour la bayerite est inférieur à celui prévu par la théorie (= 3), le rapport O/Al (= 1,7) pour l'alumine- γ initiale est, quant à lui, légèrement supérieur au rapport théorique (= 1,5). Cette légère augmentation est attribuée à la présence de groupements hydroxyle qui sont apparus en surface du solide au contact de la vapeur d'eau contenue dans l'air. La présence d'un pic OH dont l'aire représente 74% de l'aire totale du pic O1s est attribué non seulement aux OH de

surface mais également à la présence probable d'une phase amorphe contenant des OH.

Tout au long de l'hydratation, on note une diminution de la largeur du pic O1s, une augmentation de la contribution des OH et des rapports O/Al dont les valeurs se rapprochent de celles attribuées à un oxy-hydroxyde ou à un hydroxyde dont fait partie la bayerite.

Après 15 jours d'hydratation, la contribution de l'oxyde ne représente plus que 18% et après 6 mois plus que 10%. On peut considérer que dès 15 jours, alors que la phase amorphe transitoire a pratiquement disparu, la réactivité du solide est contrôlée par celle de la bayerite qui apparaît sous la forme de plaquettes dont l'épaisseur varie de 10 à 50 nm, or le libre parcours moyen des photoélectrons O1s ou Al2p dans l'alumine ou la bayerite est de l'ordre de 2-2,5 nm (Chevalier, 2002). L'épaisseur de matériau analysé représente donc environ 10 nm. La présence du pic O_{2s}, encore un peu visible, même après 6 mois d'hydratation suggère que les particules d'alumine ne se recouvrent pas complètement de bayerite ou bien que la couche de bayerite éventuellement formée en surface est peu épaisse.

Remarque : Si en théorie le pic Al2p est un multiplet (Al2p_{1/2} et Al2p_{3/2}), la résolution de notre appareil ne nous permet pas de séparer les deux composantes distantes de 1 eV. Nous avons donc décomposé ce pic à l'aide d'une seule composante gaussienne. Tout au long de l'hydratation, ce pic garde des paramètres relativement constants.

S'il semble logique que les plaquettes micrométriques, visibles au MEB en surface des particules d'alumine hydratée, correspondent à la nouvelle phase cristalline détectée par XRD, il n'est pas exclu que de la bayerite se forme également dans une couche en surface de l'alumine ou bien dans les pores à l'intérieur des particules visibles **Figure 5-11**. Une telle hypothèse expliquerait comment, au bout de 4 jours d'hydratation seulement, de la bayerite puisse être visible par XRD alors que les plaquettes sont à peine visibles au MEB au bout de 15 jours. Rappelons que des pics en XRD ne sont visibles que si les quantités de matériau cristallisé en volume sont assez importantes (quelques %).

On notera cependant également la finesse des pics attribués à la bayerite qui apparaît dès 4 jours. Une faible largeur de pic indique la présence de cristallites de grandes tailles. La bayerite pourrait donc être contenue en fait dans quelques grains de tailles importantes et qui auraient échappé à nos observations au MEB.

Des analyses en spectroscopie micro-Raman permettraient de vérifier la nature cristallographique des plaquettes et d'analyser la surface d'un grain d'alumine vieillie par exemple 8 jours en solution, pour savoir si une couche de bayerite ne serait pas présente en surface - hypothèse avancée par Laiti et al. (1998).

Tableau 7-4 : Résumé des résultats concernant l'hydratation de l'alumine- γ , obtenus par différentes techniques de caractérisation

Temps d'hydratation	Poudre reçue	1 jour	4 jours	8 jours	15 jours	1 mois	6 mois et plus
Titration : densité de sites à pH 3	/	5,9 at/nm ²	↓	3 at/nm ²	5,9 at/nm ²	2,5 at/nm ²	1,8 at/nm ² ↓
Surface spécifique (BET)	135 m ² /g	152 m ² /g	↑	↑	161 m ² /g	↑	166 m ² /g
MEB	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	quelques plaquettes	plaquettes ↑	plaquettes↑
XRD	γ -Al ₂ O ₃ am 1	γ -Al ₂ O ₃ am 2 ↑ am 1↓	γ -Al ₂ O ₃ am 2↑ bayerite	γ -Al ₂ O ₃ am 2 ↑ bayerite ↑	γ -Al ₂ O ₃ am 2↓ bayerite ↑	γ -Al ₂ O ₃ am 2↓ bayerite ↑	γ -Al ₂ O ₃ - bayerite ↑
IR en transmission	γ -Al ₂ O ₃	/	bayerite	bayerite ↑	bayerite ↑	bayerite ↑	bayerite ↑
ATD/ATG	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ am 2 ↑	γ -Al ₂ O ₃ am 2 ↑ bayerite	γ -Al ₂ O ₃ am 2 ↑ bayerite ↑	γ -Al ₂ O ₃ am 2 ↑ bayerite ↑	γ -Al ₂ O ₃ am 2↓* bayerite ↑	γ -Al ₂ O ₃ bayerite ↔
XPS	γ -Al ₂ O ₃ +OH	/	/	/	γ -Al ₂ O ₃ + bayerite OH↑	/	bayerite OH↑***

* disparition de la phase amorphe am 2 après 2 mois d'hydratation ** Stabilisation du processus de formation de la bayerite après 4 mois d'hydratation *** Disparition de la composante O₂ au-delà de 6 mois d'hydratation. am est mis pour phase amorphe

La diminution du nombre de sites réactifs aux protons semble liée à l'apparition de bayerite (voir les courbes de saturation des sites **Figure 7-2**).

Or la surface spécifique de la poudre augmente de manière continue tout au long de l'hydratation et ne peut être en aucun cas responsable d'un tel comportement. La bayerite recouvrant progressivement les particules d'alumine- γ serait donc a priori **moins réactive** que cette dernière.

Les travaux de Hiemstra (1989) confirment une telle hypothèse. En effet, le **modèle MUSIC** élaboré par cet auteur (voir **Chapitre 2**) permet de déterminer la réactivité d'un solide à partir de la caractérisation des sites présents à la surface des différentes faces cristallographiques des particules de solide.

Dans le cas de la **gibbsite α -Al (OH)₃** (Hiemstra, 1999), les faces basales {001} présentent uniquement des sites di-coordinés et les faces latérales des sites mono et tri-coordinés (Hiemstra, 1999). D'après le modèle MUSIC, seuls les sites mono- et tri-coordinés sont réactifs sur toute la gamme de pH alors que les sites di-coordinés ne peuvent être protonés que pour des valeurs très basse de pH ($pK_1 \approx 0$) et déprotonés pour des valeurs élevées de pH ($pK_2 \approx 12$). En d'autres termes, les **faces**

latérales sont les plus réactives alors que les faces basales ne réagissent pratiquement pas. Phambu et al. (2000) confirment ces résultats par des analyses par spectroscopie infra-rouge et par adsorption de gaz, qui permettent de mettre en relation la composante à 3460 cm^{-1} attribuée aux groupements $\text{Al}(\text{OH})_2^{1/2+}$ et al. $(\text{OH})^{1/2-}$ et l'aire des faces latérales des échantillons de gibbsite.

La bayerite $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ - groupe cristallographique : $\text{P}2_1/a$ - possède une structure proche de celle de la gibbsite $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ - groupe cristallographique : $\text{P}2_1/n$. Composée d'octaèdres formés par 6 OH^- autour d'un ion Al^{3+} , leurs structures se différencient uniquement dans l'ordre d'empilement des deux couches compactes A et B des ions OH^- (ordre ABAB pour la bayerite et ABBA pour la gibbsite). La bayerite et la gibbsite possèdent également les mêmes types de site (avec des densités cependant différentes) et les mêmes faces cristallographiques prépondérantes. Par contre, si la gibbsite se développe préférentiellement dans les directions a et b donnant de fines plaquettes hexagonales, les cristaux de bayerite, obtenus par synthèse en solutions aqueuses, croissent généralement dans la direction c pour donner des formes telles que celle représentée **Figure 7-8**.

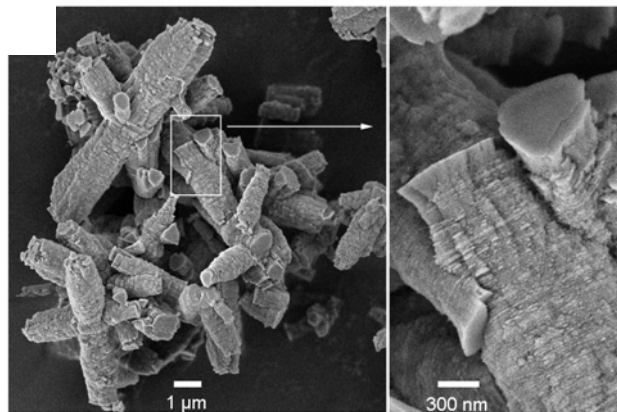


Figure 7-8 : Imagerie MEB de la bayerite (bay 3) synthétisée au laboratoire (Lefèvre, 2002). On compare la forme des cristaux de bayerite synthétisée (sorte d'empilement de plaquettes) avec celle de la bayerite qui apparaît en surface de l'alumine hydratée (fines plaquettes bien séparées) ainsi que les aires respectives des faces basales et latérales.

Dans notre cas, la morphologie des particules de bayerite formée sur les alumines hydratées visibles au MEB (**Figure 7-3**) se rapproche plus de celle de la gibbsite. L'aire des faces basales sur les fines plaquettes de bayerite (faces supposées non réactives d'après les études sur la gibbsite) dépassant largement celle des faces latérales, pourrait être à l'origine de la diminution du nombre des sites acide-base mesuré par titrage potentiométrique au fur et à mesure que la surface se recouvre de bayerite.

Dans ces conditions, il est difficile d'évaluer la réactivité de l'alumine- γ initiale car l'évolution du solide doit s'opérer dès la mise en contact avec la solution. Il serait intéressant par contre d'allonger les temps d'hydratation (au-delà d'un an) pour savoir si finalement un équilibre est atteint ou non. Et d'étudier l'effet de la température et de l'agitation des suspensions pendant l'hydratation.

Remarque : Ce mode de synthèse de la bayerite est peu courant et donne des particules de formes et de tailles semblables. Il serait intéressant d'étudier leur réactivité par rapport à d'autres bayerites dont le rapport face basale/ face latérale est différent. Il est cependant difficile de séparer les plaquettes néoformées de l'alumine- γ initiale.

Cette étude a donc permis de mettre en évidence l'apparition de bayerite lors de l'hydratation en solution de l'alumine- γ . Parallèlement au processus de dissolution-précipitation qui aboutit à la formation de bayerite, la présence d'une phase amorphe transitoire (entre 0 et 15 j voire 2 mois) a été démontrée. Enfin, compte tenu des résultats obtenus par XPS, il apparaît que les groupes de surface qui réagissent lors des titrages potentiométriques n'appartiennent pas à l'alumine- γ lorsque celle-ci est hydratée plus d'un ou deux jours, mais à la bayerite qui se forme en surface.

Il est surprenant au vu de ces résultats que ce type d'alumine puisse être considérée comme un solide de référence dans les études de réactivité de surface dont le but est de déterminer les constantes acido-basiques intrinsèques du matériau. En effet, de nombreux auteurs (Huang, 1973 ; Hohl et Stumm, 1976 ; Marmier et al., 1994) ne tiennent pas compte de la stabilité du matériau en solution, qui est pourtant primordiale dans ce type de recherche dont l'enjeu est de mieux comprendre les phénomènes de rétention ou de circulation d'espèces toxiques ou radioactives dans l'environnement sur des échelles de temps qui dépassent largement l'année (voire le millier d'années). Aussi, toute transformation des matériaux sorbants (en volume ou en surface) peut-elle fortement altérer la réactivité du solide et donc fausser totalement les prévisions.

7.1.3.2 Stabilité de la goethite et de l'hématite en solution

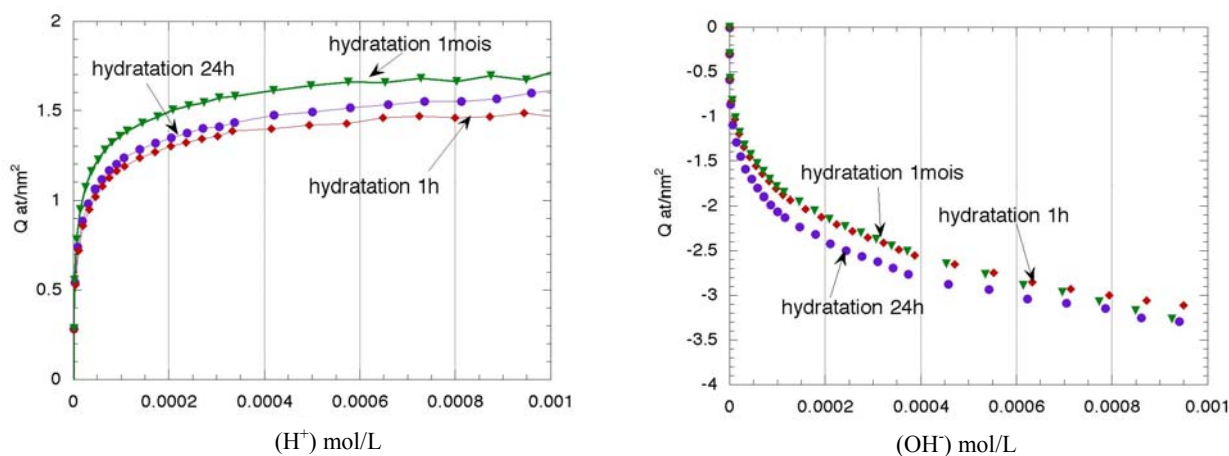


Figure 7-9 : Charge de surface Q en fonction de (H⁺) ou (OH⁻) en solution obtenue par titrage de la goethite BASF non lavée après différents temps d'agitation dans une solution NaNO₃ 0.1 M à 25°C (titrages réalisés à l'aide de la méthode C = titrages 'en deux parties')

Contrairement à l'alumine, la goethite FeOOH est stable en solution comme le montrent les courbes de saturation des sites en milieu acide et en milieu basique après des temps d'hydratation croissants (**Figure 7-9**). Concernant l'hématite, les titrages potentiométriques réalisés après 1 jour, 8 ou 15 jours (et plus) d'hydratation, ne montrent pas de différences significatives. Le pH d'équilibre des solutions au départ des titrages reste inchangé et le PZC déterminé par modélisation ne varie pratiquement pas (variations éventuellement observées imputées à des facteurs autres que la durée d'hydratation).

L'hydroxylation de la surface de l'hématite ou de la goethite est très rapide puisqu'on observe une reproductibilité des courbes de titrage à partir de deux heures d'hydratation. Pour des raisons pratiques, la période d'hydratation a été fixée à 24 h pour tous les titrages (autres que ceux qui ont servi à déterminer cette durée).

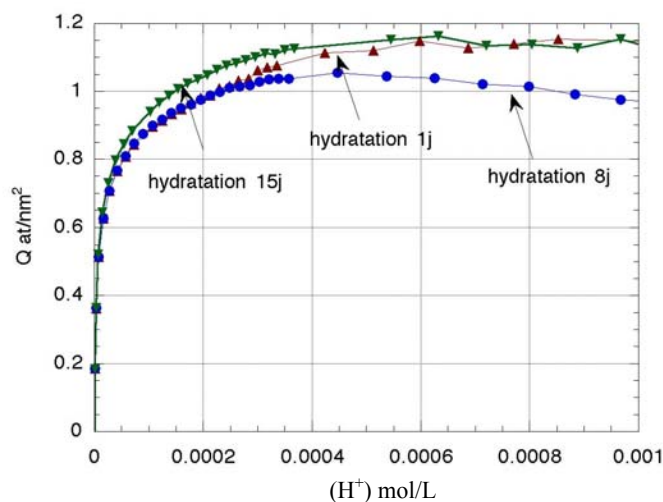


Figure 7-10 : Charge de surface Q en fonction de (H^+) en solution obtenue par titrage de l'hématite non lavée après différents temps d'agitation dans une solution $NaNO_3$ 0,1 M sous air à $25^\circ C$ (titrages réalisés à l'aide de la méthode C = titrages 'en deux parties').

Le nombre de sites détectés sur la goethite à pH 3 est de $1,7 \text{ at/nm}^2$ alors qu'à pH 11, on détecte $3,2 \text{ at/nm}^2$. Le nombre des sites 'acide' détectés sur l'hématite, soit $1,2 \text{ at/nm}^2$, est également différent du nombre de sites 'basiques' soit $2,2 \text{ at/nm}^2$. Ces observations sont en contradiction avec le modèle 2-pK qui suppose la présence de sites amphotères et donc une quantité égale de sites acides et de sites basiques. Nous verrons plus loin que ces différences sont en fait probablement liées à la présence d'impuretés sorbées. Les densités de sites déterminées sur les **Figures 7-9 et 7-10** ne sont donc que des densités de sites apparentes.

Afin de préciser la stabilité de l'hématite en solution, nous avons comparé les surfaces spécifiques mesurées par BET, les spectres IR (**Figure 7-11**), les diffractogrammes X et les courbes ATD/ATG (**Figure 3-4**) ainsi que les images MEB obtenus sur l'hématite Alpha (notée ref) et les hématites hydratées. Aucune différence n'est apparue entre l'hématite initiale et les hématites hydratées.

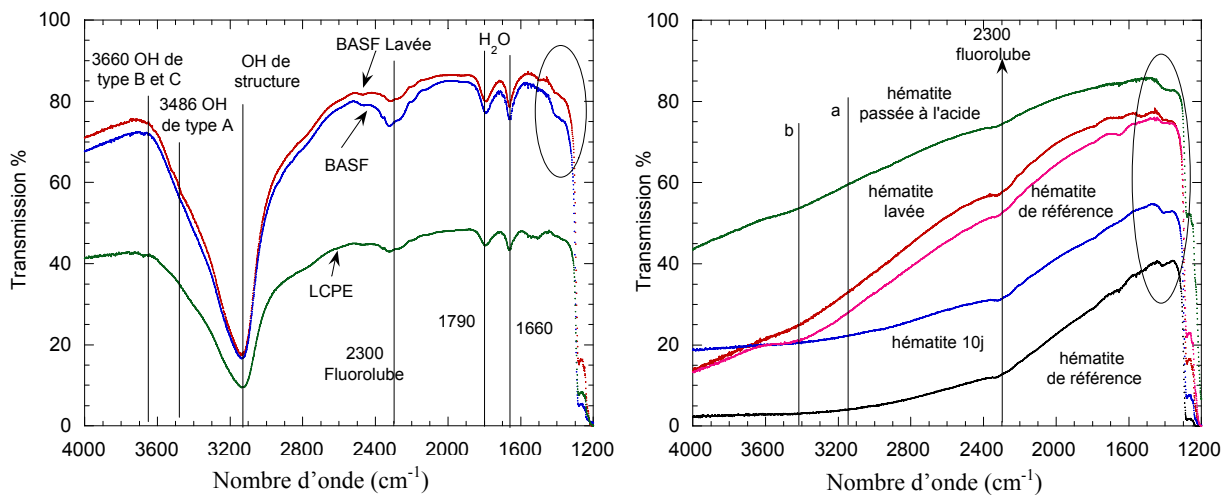


Figure 7-11: Spectres infra-rouges en transmission obtenus sur l'hématite (initiale, hydratée 10 j et lavée), la goéthite BASF (initiale et lavée) et la goéthite LCPE. Le fluorolube utilisé comme liant pour étaler les poudres est responsable de l'apparition d'une bande d'adsorption à 2300 cm^{-1} ainsi que de la forte adsorption pour les longueurs d'onde inférieures à 1300 cm^{-1} . Les ellipses signalent la position de la bande d'adsorption qui correspond aux carbonates. Le trait vertical indexé a indique la position de la bande d'adsorption due aux OH de structure d'après les observations sur la goéthite. Le trait indexé b indique la position d'une bande d'adsorption à peine visible (léger creux) attribuée aux OH de surface.

Afin d'être tout à fait sûr qu'aucune couche de goéthite ne s'est formée à la surface des particules, couche qui aurait pu échapper aux autres analyses, des mesures XPS ont été effectuées sur l'hématite ref, sur cette même hématite hydratée 1 an (pour écarter la possibilité d'une transformation lente du composé) et sur la goéthite BASF que nous avons prise comme référence en tant qu'oxy-hydroxyde.

L'hématite ref et la goéthite se distinguent parfaitement l'une de l'autre d'après la forme des bandes de valence (voir **Annexe 9**) et des pics O1s. Ces derniers sont décomposés en deux pics : un pic noté O₂ associé à l'oxyde et un pic noté OH associé à l'hydroxyde.

Par conséquent, l'apparition de goéthite sur l'hématite devrait se manifester sur le pic O1s par une augmentation de l'aire du pic OH. Or, au contraire, l'aire de ce pic semble légèrement diminuer (**Tableau 7-5**) au cours de l'hydratation. On note par ailleurs un élargissement du pic attribué à O₂ (**Figure 7-12**).

Tableau 7-5 : Décomposition des pics O1s obtenus sur la goéthite BASF (FeOOH), l'hématite Alpha (Fe_2O_3), sur cette même hématite hydratée 1 an dans NaNO_3 ($I = 0,1 \text{ M}$) à 25°C.

Pic O1s	Composante (1) >>> O ₂			Composante (2) >>> OH		
	1* (eV)	2* (eV)	3*	1* (eV)	2* (eV)	3*
Hématite ref	529,6	1,7	84%	531,6	1,7	16%
Hématite (1 an)	529,6	2,2	90,3%	532,5	2,2	9,7%
Goéthite	529,6	1,7	48%	531,1	1,7	52%

*1 représente l'énergie de liaison en eV associée au pic, 2 représente la largeur à mi-hauteur du pic et 3 représente l'aire du pic par rapport à l'aire totale de l'enveloppe spectrale.

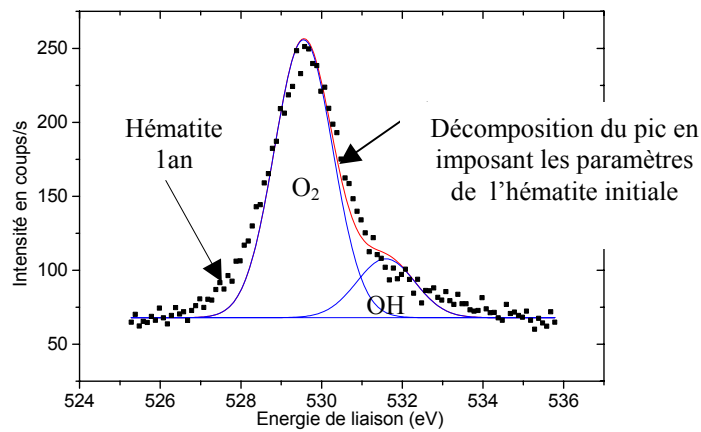


Figure 7-12 : Décomposition du pic O1s obtenu sur une poudre d'hématite agitée pendant 1 an dans un électrolyte NaNO₃ 0,1M. On a imposé comme paramètres de décomposition les paramètres déterminés pour l'hématite ref (sans hydratation). Les spectres sont corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV).

Cependant, la surface de l'hématite ref que nous avons utilisée n'est pas forcément valable en tant qu'oxyde de référence. Si pratiquement aucune différence n'est visible sur l'hématite avant et après hydratation, cela vient peut-être du fait que sa surface a déjà réagi avec l'eau contenue dans l'air. En effet, la décomposition du pic O1s sur l'hématite ref fait apparaître un pic attribué aux OH, dont l'aire est nettement plus faible que celle du pic attribué à O₂.

Si on suppose que ce second pic représente uniquement les OH de surface, il est possible d'évaluer le nombre des OH à l'aide d'un modèle en couche, similaire au modèle 2 utilisé au **Chapitre 6** pour décrire la sorption du sélénium sur FAP et ce, compte tenu de l'épaisseur de la couche analysée par XPS, soit 8 nm, et de la taille des particules d'hématite, soit 150 nm.

Pour réaliser les calculs, nous avons utilisé également les données cristallographiques de l'hématite (**Chapitre 5**) et les formules de quantification en XPS (**Chapitre 4** et **Annexe 6**)

Sachant que le rapport expérimental $I_{OH}/I_{Fe_{2p1/2}}$ est égal à **0,12**, on peut estimer d'après les valeurs simulées du **Tableau 7-6** que le pic associé aux OH sur le spectre de l'hématite ref correspondrait à **10 ± 5 OH/nm²**. Cette valeur approximative est en accord avec les densités de sites calculées d'après la structure cristallographique de l'hématite (voir **Tableau 3-4**) et correspond à une monocouche d'oxygène hydroxylée en surface. Cette densité est par contre en désaccord avec les densités de sites qui réagissent en solution soit **1,5 at/nm²**, obtenues par titrage potentiométrique. Ces données sont conformes à la théorie MUSIC appliquée à l'hématite (Venema, 1998) qui prédit par exemple que tous les sites des faces {001} sont inactifs et explique la réactivité par les sites des faces {110} et par des défauts des faces {001}.

Un tel calcul est plus difficile à réaliser sur la goéthite compte tenu de la présence d'OH de structure qui masque la contribution des OH de surface.

Tableau 7-6 : Résultats obtenus en simulant le rapport $I_{OH} / I_{Fe_{2p1/2}}$ grâce au modèle 2 et en tenant compte de l'angle d'inclinaison des couches planes (moyenne sur les angles $\varphi = 0 - 80^\circ$).

Face	Épaisseur d	Nombre de sites OH introduits arbitrairement dans la modélisation	Rapports calculés	
			z = 0	z = d***
Faces {001}*	0,34 nm	10 OH / nm ²	0,10	0,19
Faces {100}**	0,12 nm	5 OH / nm ² - 10 OH / nm ²	0,07 - 0,14	0,09 - 0,18
Faces {110}**	0,25 nm	5 OH / nm ²	0,11	0,18

* Faces qui constituent généralement la base des plaquettes hexagonales d'hématite (faces prépondérantes)

** Une des faces qui constituent les bords des plaquettes hexagonales d'hématite. Dans notre cas, les particules d'hématite (**Figure 5-6**) n'ont pas une forme ou des faces parfaitement définies.

*** Généralement, on suppose que la surface des cristaux correspond à un plan de coupe situé sur les atomes d'oxygène. Les atomes de fer doivent donc se trouver entre $z = 0$ et $z = d$ ($d =$ épaisseur d'une couche qui varie suivant la face cristallographique qui constitue la surface- voir **Chapitre 5**). On suppose enfin que l'atténuation du signal issu des ions fer par la couche superficielle des OH est nulle.

Conclusion

La goethite et l'hématite sont stables en solution à 25°C à un pH proche de la neutralité. La surface de l'hématite est hydroxylée en extrême surface, mais cette hydroxylation ne varie pas avec le temps d'hydratation tout du moins jusqu'à un an. La formation de goethite est donc à exclure dans la mesure où cette hydroxylation correspond à une couche trop mince pour être assimilée à une phase cristalline particulière.

7.1.4 Influence de la cinétique des titrages

La méthode de titrage en "batch" permet d'obtenir des mesures avec des temps d'équilibrage très longs difficilement envisageables lors de titrages potentiométriques classiques qui utilisent une burette automatique pour délivrer des quantités d'acide ou de base précises à intervalles de temps réguliers. Cette dernière méthode fournit, par contre, un grand nombre de points de mesures et contrôler que l'équilibre est bien atteint s'avère plus difficile.

Dans certaines méthodes de titrage automatique, des programmes permettent de délivrer les quantités d'acide ou de base lorsque la dérive de l'électrode de pH est inférieure à une valeur donnée. L'expérience nous a montré que de tels programmes sont difficiles à appliquer pour des réactions lentes. La méthode que nous avons choisie permet de bien contrôler le temps entre chaque injection, tout en le faisant varier. Elle consiste à imposer des ajouts de x_i mL, distribués à intervalles de temps t_i fixes, mais variant selon des zones i de pH prédéfinies. En effet, plus on se rapproche de la neutralité, plus les intervalles de temps pour atteindre l'équilibre sont longs. Les différentes zones de pH sont déterminées au cours de titrages manuels préliminaires et les temps t_i sont fixés après enregistrement

de l'évolution, sur 1 h et plus, du pH de la suspension étudiée après un ajout d'acide ou de base (**Figures 7-15 et 7-16**).

Notre étude a permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse de titrage, en "batch" et en titrage automatique, sur les courbes de saturation, sur les courbes de titrage entières ainsi que sur leur modélisation, et en observant l'évolution du pH en fonction du temps après chaque ajout d'acide ou de base.

➤ Courbes de saturation

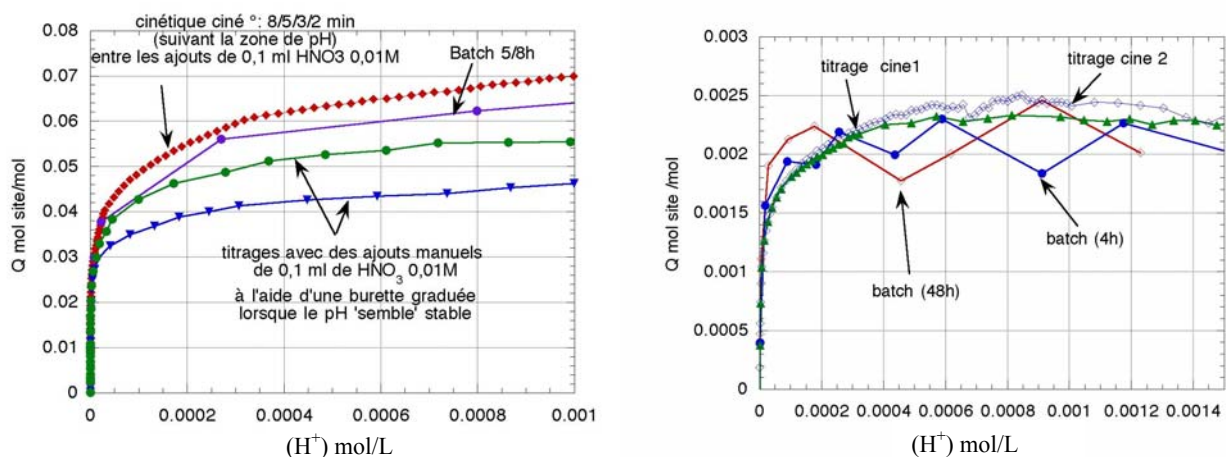


Figure 7-13: Influence de la vitesse des titrages (ou de la durée d'agitation des batchs) sur les courbes de saturation des sites en milieu acide obtenues sur l'hématite hydratée 24h (à droite) et sur l'alumine- γ hydratée 15 jours (à gauche). Cine° (voir **Tableau 7-2**) fait référence à la cinétique utilisée pour titrer les suspensions d'alumine. Cine 1 correspond à une cinétique plus rapide que cine 2 (= cinefer°) dont les paramètres sont indiqués dans le **Tableau 7-3**.

La comparaison des courbes de saturation des sites (**Figure 7-13**) met en évidence une influence de la cinétique pour l'alumine- γ , alors que les courbes de charge de l'hématite (ou de la goéthite qui ne sont pas représentées ici) restent inchangées. Dans le cas de l'alumine, l'évolution des courbes de saturation est la manifestation non seulement de la **cinétique de la réactivité du solide vis-à-vis des protons** mais également de la **solubilité du matériau**. L'alumine étant soluble en milieu modérément acide ou basique, une vitesse lente des ajouts aura pour conséquence une augmentation de l'effet de la solubilité. Plus cette vitesse est lente, plus les courbes de charge se décalent vers des densités de sites élevées, conséquence de la consommation d' H^+ par la dissolution. L'influence de la solubilité sera étudiée dans le paragraphe qui suit.

Les variations observées pour les oxy-hydroxydes de fer sont, quant à elles, probablement liées à **d'autres facteurs** (vieillesse des électrodes) ou à la précision des mesures de pH en batch.

➤ Courbes entières de titrage

Dans le cas de l'alumine, sont observés un **déplacement** des courbes de titrage ainsi qu'une **déformation** dans une zone de pH compris entre 5,5 et 7 (**Figure 7-14**). Ces effets sont attribués à la vitesse des ajouts.

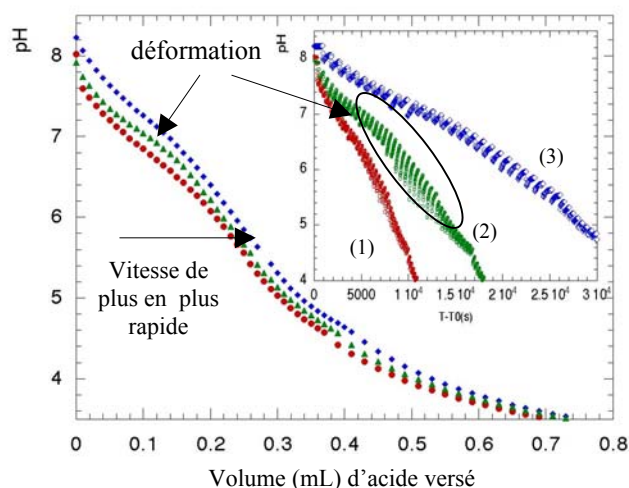


Figure 7-14: Influence de la vitesse des ajouts d'acide sur les courbes de titrage de l'alumine- γ hydratée 15 j dans NaNO_3 0,1M après 2 h de dégazage sous argon. Résultats obtenus avec trois cinétiques : ciné 1, ciné 2, ciné 3 dont les paramètres sont donnés ci-dessous (en incrustation, suivi de la valeur du pH après chaque ajout d'acide).

Cinétique des ajouts d' HNO_3 0,1M	pH 5,5 – 9 ajout 0,01 mL	pH 4,6 - 5,5 ajout 0,01 mL	pH 3,5- 4,6 ajout 0,02 mL	pH 0 - 3,5 ajout 0,02 mL
Ciné 1 (1)	5 min	3 min	3min	2 min
Ciné 2 (2)	8 min	5 min	4 min	2 min
Ciné 3 (3)	15 min	8 min	5 min	2 min

La solubilité du matériau étant négligeable dans cette zone de pH, ces effets ne peuvent être dus qu'à des processus tels que la diffusion ou la désorption lente d'une impureté. Par ailleurs, ces effets ne semblent apparaître que très légèrement dans le cas de la goéthite et de l'hématite. Ils ont néanmoins une influence marquée sur les valeurs des constantes acido-basiques obtenues par modélisation des courbes de charge (voir **Tableaux 7-9 et 7-10**).

- **Evolution du pH en fonction du temps**

Pour mieux comprendre l'origine des effets décrits ci-dessus, nous avons suivi l'évolution du pH pendant une heure après chaque ajout d'acide ou de base, en comparant alumine, goéthite, hématite et silice. Des exemples sont donnés sur les **Figures 7-15 à 7-17**.

En comparant les différentes courbes, on peut distinguer au moins **deux étapes différentes**. La première étape, qui se produit dans les premières minutes après l'ajout, correspond à une variation rapide du pH. La deuxième étape correspond à une variation plus lente qui conduit ou non à un palier horizontal dans l'intervalle de temps étudié. Les courbes relatives à l'alumine se distinguent de celles des oxydes de fer par l'existence d'un **extremum très prononcé**, bien visible sur la **Figure 7-17**, et par une durée correspondant à la première étape, plus longue. La silice présente des caractéristiques voisines de l'alumine. Le temps nécessaire pour atteindre un palier est plus long au voisinage de la

neutralité que pour des pH plus acides ou plus basiques. Ceci pourrait expliquer l'existence de la déformation signalée sur les courbes de titrage.

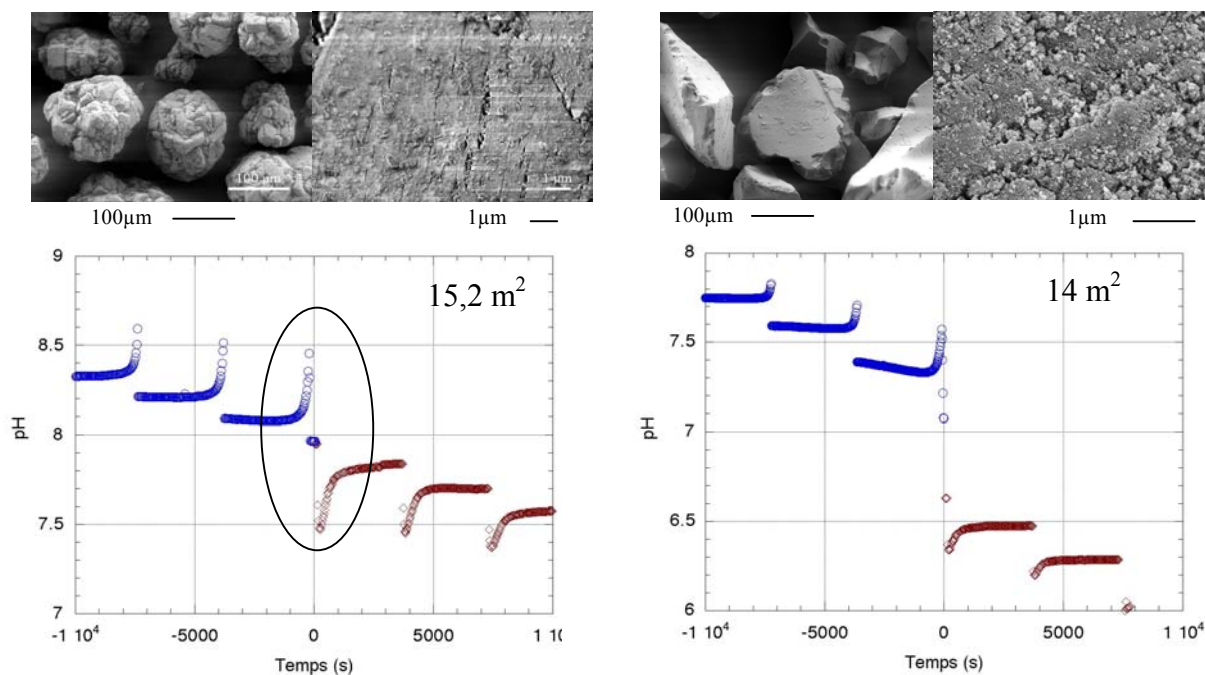


Figure 7-15: Evolution du pH de suspensions d'alumine- γ (à gauche) et de silice (à droite) hydratées 15 jours dans 50 mL de NaNO_3 0,1M à 25°C après des ajouts de 0,1 mL de HNO_3 ou de NaOH 0,01M espacés de 1 h (au-dessus des courbes d'évolution, image MEB de chacune des poudres à faible et fort grossissement). A titre de comparaison, la surface de solide dans le réacteur est indiquée.

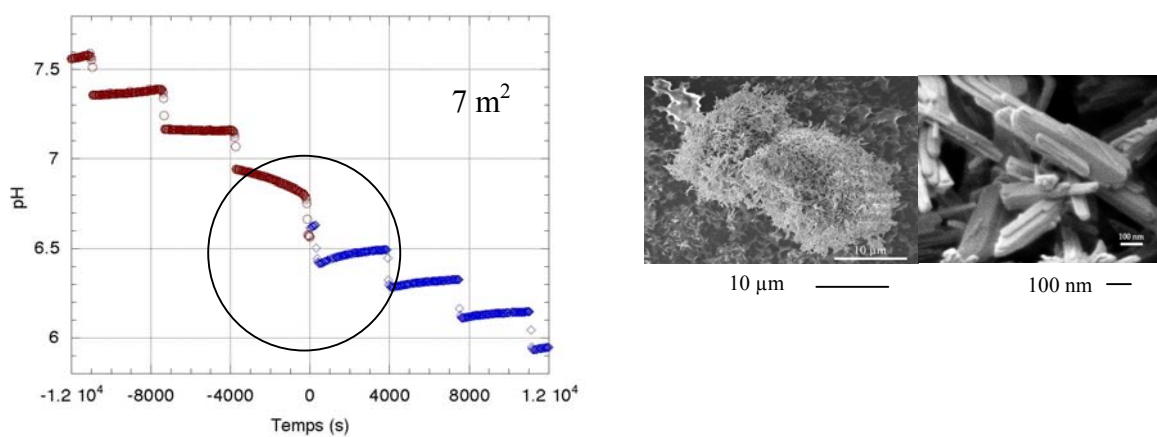


Figure 7-16: Evolution du pH d'une suspension de goéthite BASF hydratées 24 h dans 50 mL de NaNO_3 0,1M à 25°C après des ajouts de 0,1 mL de HNO_3 ou de NaOH 0,01M espacés de 1 h (au-dessus des courbes d'évolution, image MEB de la poudre à faible et fort grossissement).

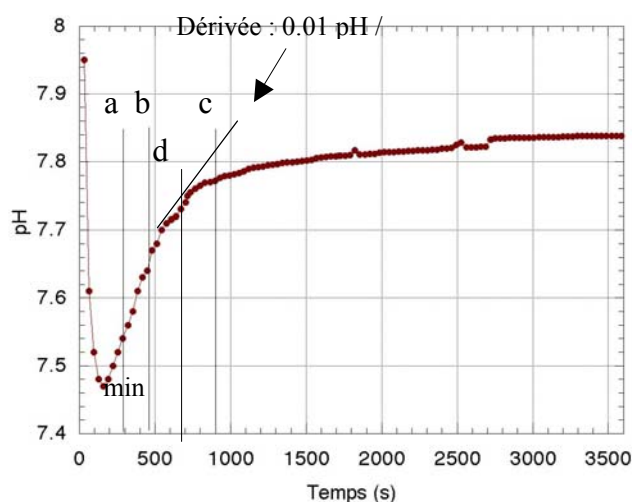


Figure 7-17: Evolution du pH de suspensions d'alumine- γ hydratées 15 jours dans 50 mL de NaNO_3 0,1M à 25°C après un ajout de 0,1 mL de HNO_3 0,01M.

Les traits verticaux notés (a) à 5 min, (b) à 8 min, (c) à 15 min indiquent l'instant où un nouvel ajout d'acide est effectué lors des titrages de l'alumine- γ représentés **Figure 7-15**. a, b, c correspondent respectivement aux cinétiques ciné 1, ciné 2 et ciné 3, d correspond à une dérive de l'électrode de 0,01 unité de pH/min.

En comparant les différentes courbes, on peut distinguer au moins **deux étapes différentes**. La première étape, qui se produit dans les premières minutes après l'ajout, correspond à une variation rapide du pH. La deuxième étape correspond à une variation plus lente qui conduit ou non à un palier horizontal dans l'intervalle de temps étudié. Les courbes relatives à l'alumine se distinguent de celles des oxydes de fer par l'existence d'un **extremum très prononcé**, bien visible sur la **Figure 7-17**, et par une durée correspondant à la première étape, plus longue. La silice présente des caractéristiques voisines de l'alumine.

Le temps nécessaire pour atteindre un palier est plus long au voisinage de la neutralité que pour des pH plus acides ou plus basiques. Ceci pourrait expliquer l'existence de la déformation signalée sur les courbes de titrage.

➤ Discussion

Les travaux publiés dans ce domaine distinguent plusieurs étapes avec des cinétiques très différentes. Dans un premier temps, on observe une adsorption rapide, qui se produit en moins d'un millième de seconde au niveau des sites, selon Sparks (1991) et Amacher (1991), cités par Grossl (1995). L'équilibre global serait atteint en quelques minutes pour les matériaux non poreux voire en 1 h pour les matériaux poreux.

Dans un deuxième temps, un processus d'adsorption plus lent apparaît, avec une évolution du pH sur plusieurs heures voire plusieurs jours selon le type de matériau. L'origine d'un tel processus est mal connue. Elle pourrait être soit un réarrangement des protons à la surface du solide (Parks, 1990), soit une diffusion dans les micropores ou dans une couche superficielle (Onoda et De Bruyn, 1966), soit une diffusion dans le réseau cristallin du solide (Trimbos et Stein, 1980 cité par Onoda et Casey, 1984), soit des réactions d'échange d'ions entre la surface et les contre-ions d'après Bérubé et al. (1967) et Block et De Bruyn (1969) sur ZnO_2 et TiO_2 . L'évolution globale du pH serait le résultat de plusieurs processus dont les cinétiques respectives varient de plusieurs ordres de grandeur.

Dans notre cas, la différence de comportement de l'alumine et de la silice, comparées aux autres oxydes, pourrait être due à une **différence de porosité**. Comme le montrent les observations au MEB (**Figures 7-15 et 7-16, Tableau 7-7**), les oxydes de fer sont constitués de petits cristallites, dont la surface est probablement directement accessible aux protons en solution. L'alumine, en revanche, est constituée de particules de 100 µm environ de diamètre, dont la surface extérieure est sans commune mesure avec la surface active réelle. Ceci est confirmé par les mesures de surface spécifique et de porosité présentées dans le **Tableau 7-7**. On voit que les "aires géométriques" des particules observées sont voisines des aires BET pour les oxydes de fer, alors qu'il existe une différence d'un facteur 10⁴ ou plus pour l'alumine et la silice. Par ailleurs, dans l'alumine, la modélisation des isothermes de sorption d'azote par la méthode BJH (Barrett, 1951), détecte une forte méso-porosité (68 % de volume pour un diamètre inférieur à nm), qui peut ralentir la diffusion vers les sites actifs. En outre, Thomas (1989) suggère pour l'alumine-γ, que les sites les plus réactifs se situent dans les pores et que la sorption sur la surface externe des particules se produit seulement lorsque les sites dans les pores ont réagi. Des pores de petit diamètre et une micro-porosité sont détectés également dans la silice. Dans le cas des oxydes de fer, le volume poreux total est plus petit, les pores ont de plus grands diamètres et correspondent à l'espace existant entre les cristallites, d'où l'origine probable de leur comportement différent.

Tableau 7-7 : Porosité et surface spécifique des poudres de goethite BASF, d'hématite Alpha, de silice et d'alumine-γ Merck

	Goethite BASF	Hématite Alpha	Alumine-γ	Silice
Surface spécifique				
BET N ₂ (m ² /g)	20	8,4	152	280
Calcul de l'aire géométrique *	21	7,6	0,015	~0,01
Densité en g/cm ³	4,28	4,28	2,53	~2
Porosité et répartition des pores suivant les tailles				
t-plot micropore surface m ² /g	0,82	0,207	0	35
t-plot micropore volume mL/g	0,0003	0,00008	0	0,0124
Volume poreux BJH (désorption) mL/g	0,054	0,032	0,211	1,06
Volume poreux BJH (adsorption) mL/g	0,055	/	0,207	1,02
Diamètres de pores (nm) déterminés avec la méthode BJH (Barrett, 1951)	11% < 8 (d) 57% < 20-80 (d) 9% < 8 (a) 39% < 20-80 (a)	6% < 8 (d) 65% < 20-80 (d)	68% < 6 (d) 9% < 20-80 (d) 51% < 6 (a) 17% < 20-80(a)	Pores les plus abondants : 10-16 (a) 12 -20 (d)
Observation MEB	Cristallites aciculaires 600*100* 30 nm en amas	Cristallites sphéroïdaux 100 –150 nm en amas	Agglomérat 50 – 100 µm	Agglomérat 100 200 µm
Taille des cristallites obtenus par XRD	22 –37 nm (a, b)	100 nm (a, b, c)	3-4 nm (a, b)	/

* aire géométrique de la surface de la poudre calculée à partir des dimensions des particules visibles au MEB et de la densité du matériau. (d) est mis pour désorption, (a) est mis pour adsorption

Une autre contribution au ralentissement de la cinétique de variation du pH, pourrait provenir de la **désorption d'impuretés** fixées sur les solides en surface ou dans leur volume. Belek et Schulthess (1997) mettent en évidence une cinétique lente de désorption des carbonates initialement fixés sur TiO_2 alors que les réactions de complexation sont habituellement très rapides (la désorption est souvent plus lente que la sorption, comme nous le verrons dans le cas du sélénium sur l'hématite). Il faut environ 2 h pour éliminer les carbonates contenus dans un électrolyte neutre. A pH 3,5, ce temps se réduit à quelques minutes. La désorption des sulfates, détectés sur les poudres d'hématite ou de goethite, pourrait également jouer un rôle. Nous montrerons, dans la partie consacrée au rôle des impuretés, que les hystérésis visibles sur les courbes de titrages pourraient être liées à une différence entre les vitesses de sorption et de désorption des sulfates et des carbonates.

De même, la **présence de la déformation** observée sur les courbes de titrage pourrait être liée à la désorption plus ou moins lente des carbonates. En effectuant un titrage de l'alumine- γ après une décarbonatation de 18 h à pH 5 sous argon (solubilité nulle pour ce pH) et en fixant un temps d'attente de 20 min entre chaque ajout d'acide, la courbe de charge ne présente plus aucune déformation et se décale vers des pH plus basiques (PZC autour de 9 au lieu de 8,6 précédemment).

7.1.5 Influence de la solubilité des matériaux

➤ Alumine- γ

Les courbes de titrage de l'alumine se caractérisent par une absence de palier horizontal pour les valeurs extrêmes de pH sur les courbes de saturation des sites comme si la densité de sites de surface n'avait pas de limite.

Nous allons montrer qu'un tel phénomène est lié à la **solubilité du matériau**.

Des courbes de titrages en 'batch' réalisées sur l'alumine- γ révèlent la présence d'ions Al^{3+} en solution pour les pH > 8,5 et pH < 5 (**Figure 7-18 A**). Cette quantité varie en fonction de la durée de l'agitation.

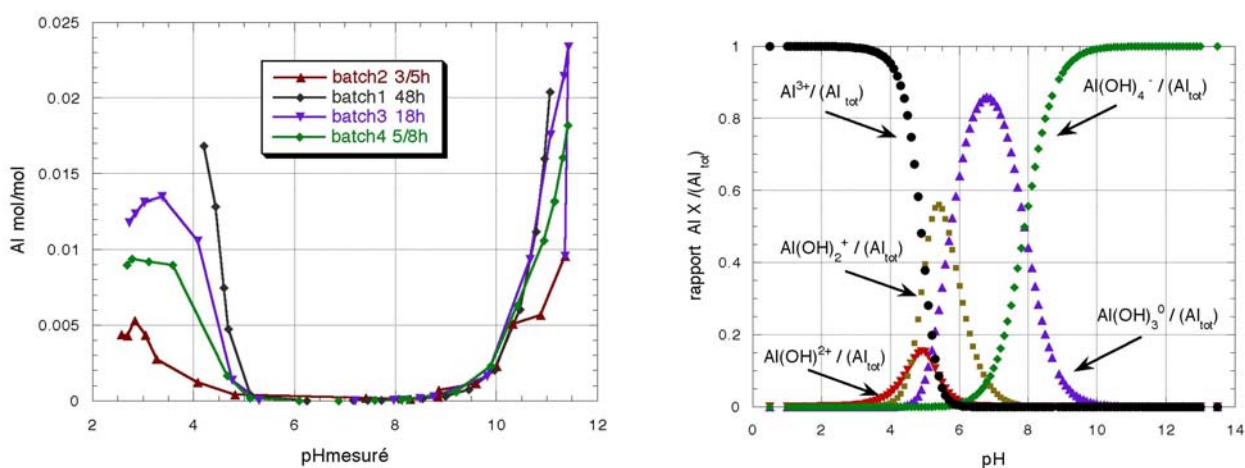
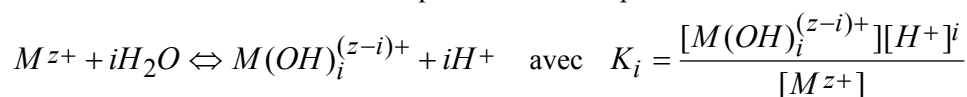


Figure 7-18: A : Courbes de solubilité de l'alumine- γ (batches : 2 g/L, NaNO_3 0,1M, 25°C) obtenues après des temps croissants d'agitation B : spéciation en solution des ions Al^{3+} calculée à partir des équilibres et des constantes de réactions mentionnés ci-après.

Equilibres et constantes de réaction utilisées pour calculer la spéciation en solution des ions Al^{3+} :



$$pK_1 = 5,4 \quad pK_2 = 9,98 \quad pK_3 = 15,7 \quad pK_4 = 23,6 \quad (\text{Kragten, 1978})$$

Compte tenu de la durée totale d'un titrage 'en deux parties', 7 h en milieu acide et 5 h en milieu basique, nous avons corrigé la valeur de la charge de surface Q, calculée par la méthode exposée au **Chapitre 4**, par la quantité d'aluminium dissous mesurée dans les batchs dont la période d'équilibre correspond à 5-8 h et en utilisant la spéciation en solution des ions Al^{3+} .

On obtient l'expression suivante :

$$Q \text{ mol/L} = \underbrace{([NO_3^-] - [Na^+])}_{\text{Quantité d'acide ou de base ajoutée}} - \underbrace{([H^+] - [OH^-])}_{\text{Quantité d'ions } H^+ \text{ et } OH^- \text{ calculées à partir du pH de la suspension et de la courbe de blanc associée}} + [Al(OH)_4^-] - 3[Al^{3+}] - 2[Al(OH)_2^+] - [Al(OH)_2^+]$$

Les courbes de saturation corrigées de l'effet de la solubilité sont représentées **Figure 7-19**. Nous avons comparé la même courbe corrigée par les quantités d' Al^{3+} mesurées dans les batchs agités 18 h, 5-8 h et 2-5 h. Cette correction fait apparaître **un palier horizontal représentant la saturation des sites à 0,06 mol de sites/mol soit 2,4 sites / nm²** (la quantité de sites détectés avant correction était de 3,6 at/nm²).

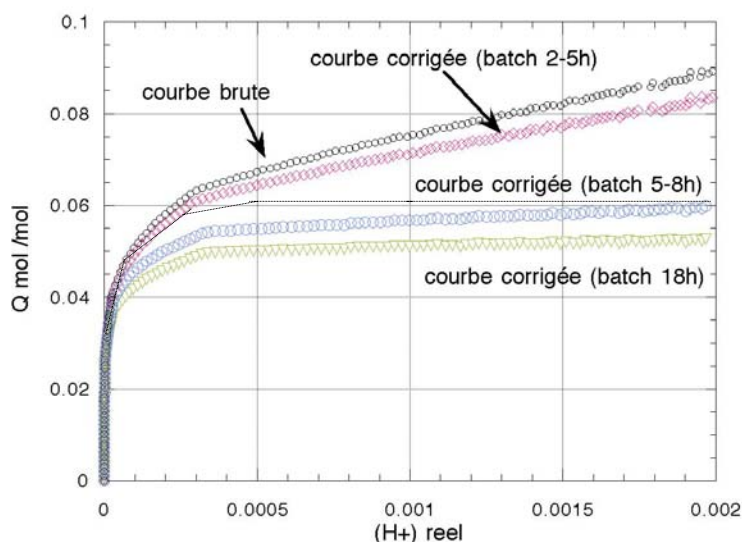


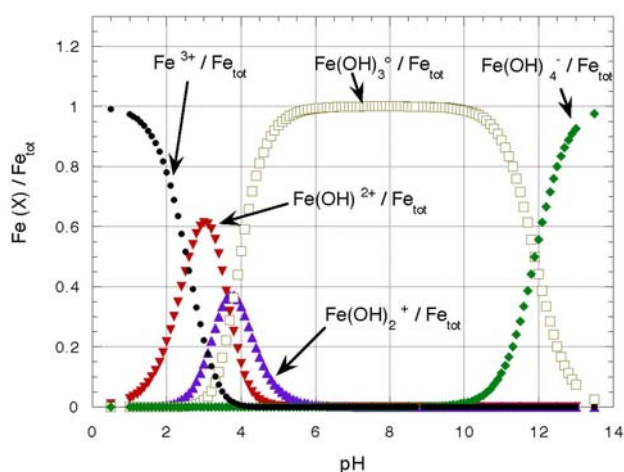
Figure 7-19 : Courbe de saturation des sites de l'alumine (hydratation 15 jours, $NaNO_3$ 0,1M) dans la partie acide des titrages. Effet de la correction de la charge Q par les produits de solubilité de l'alumine.

Cette correction est toutefois approximative car chaque point de la courbe de titrage est corrigé par la solubilité du solide après un temps t qui est le même pour tous les points. Or, au cours des titrages potentiométriques, la suspension reste à un pH donné (pH_n) pendant un temps t_n après avoir passé un temps $T = \sum_{i=0}^n t_i$ aux $\text{pH} = \text{pH}_i$. Pour avoir une idée de la courbe de saturation réelle, il faudrait passer successivement d'une courbe corrigée à l'autre (voir le tracé en pointillé).

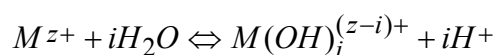
Par ailleurs, ces courbes de charge corrigées ont été comparées aux courbes obtenues en calculant les taux de dissolution de l'alumine après un temps T et au $\text{pH} = \text{pH}_n$. Dans ce cas, chaque point de la courbe est corrigé en tenant compte du temps passé au pH_n et du temps T passé en solution. En résultent des courbes de charge corrigées similaires aux courbes obtenues en utilisant les mesures en batch. Cela s'explique par le fait que si la correction réalisée à l'aide des mesures en batch surestime pour les premiers points des titrages la dissolution qui se produit réellement, l'erreur introduite est en fait peu importante compte tenu de la faible solubilité dans la zone de pH au début du titrage par rapport à la solubilité en fin de titrage où le pH est très acide ou très basique.

➤ **Les oxy-hydroxydes de fer :**

Les **quantités de fer dissous au cours des expériences en batch** ou des titrages potentiométriques sont beaucoup plus faibles (de l'ordre de 10^{-6} mol/L) que dans le cas de l'aluminium. La concentration est proche ou inférieure à la limite de détection de l'ICP/OES. De plus, compte tenu de la porosité des filtres ($0,2 \mu\text{m}$) utilisés et de la taille des cristallites, des colloïdes peuvent passer dans le filtrat et fausser le dosage. Ces colloïdes ont d'ailleurs été détectés lors des mesures de zétamétrie.



Equilibres et constantes de réaction pour $I = 0$ (Kragten, 1978):



$$K_i = \frac{[M(OH)_i^{(z-i)+}][H^+]^i}{[M^{z+}]}$$

$$\text{p}K_1 = 2,56$$

$$\text{p}K_2 = 6,19$$

$$\text{p}K_3 = 10$$

$$\text{p}K_4 = 21,9$$

Figure 7-20 : Spéciation en solution des ions Fe^{3+} en fonction du pH

Si on applique la même méthode de correction des courbes de charge que celle décrite pour l'alumine (en utilisant la spéciation en solution des ions Fe^{2+} ci-dessus), la variation de la densité de sites au niveau du palier (pH 3,5 - pH 4) est de l'ordre de **0,01 at/nm²** par rapport à une densité de sites totale de 1,7 et 1,2 at/nm² dans le cas de la goethite et de l'hématite.

La correction de l'effet de la solubilité peut donc être négligée.

Pour être sûr que cet effet, si faible soit-il, n'est pas à l'origine des hystérésis sur les courbes de titrages aller-retour de la goethite et de l'hématite, nous avons réalisé plusieurs titrages en faisant varier le temps d'attente T3 en milieu acide à pHi (T3 = 0 ou 18 h) ainsi que la valeur de pHi (= 3,5 - 4,5 et 5,5).

On constate, **Figure 7-22**, que les hystérésis sont toutes semblables. La solubilité n'est donc pas à l'origine de ce comportement.

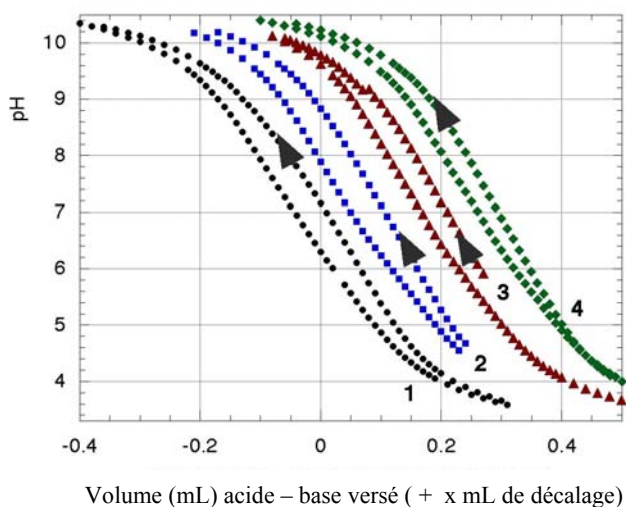


Figure 7-21 : Comparaison des différentes hystérésis obtenues sur les courbes de titrage 'aller-retour' (méthode A) de la goethite BASF non lavée dans NaNO_3 0,1M pour des pH d'attente en milieu acide égaux à (1) pH = 3,3 / (2) pH = 4,5 / (3) pH = 5,5 et une période d'attente de 18 h. Les courbes(4) sont réalisées à partir de pH 4 sans aucune attente. Pour plus de clarté, les courbes 2, 3, 4 ont été décalées de + 0,1 / + 0,2 / + 0,3 mL

7.1.6 Influence des impuretés

Compte tenu de la stabilité en solution de la goethite et de l'hématite, de l'absence de solubilité pour les $\text{pH} > 4$ et du peu d'effet de la cinétique, l'allure des courbes de titrage pourrait être liée à la présence d'impuretés en surface ou dans le solide. Ces courbes se caractérisent comme nous l'avons vu précédemment par la présence d'une hystérésis et par l'absence de croisement pour des forces ioniques différentes.

Afin de mettre en évidence l'effet des impuretés, nous avons eu recours à plusieurs méthodes :

- La zétamétrie pour comparer les valeurs de PZC et de PIE et détecter ainsi d'éventuelles sorptions spécifiques,
- L'étude de l'effet du lavage des poudres avant titrage,
- Le dosage des éléments présents dans les filtrats correspondant aux titrages 'en batch'.

7.1.6.1 Comparaison des valeurs de PZC et de PIE

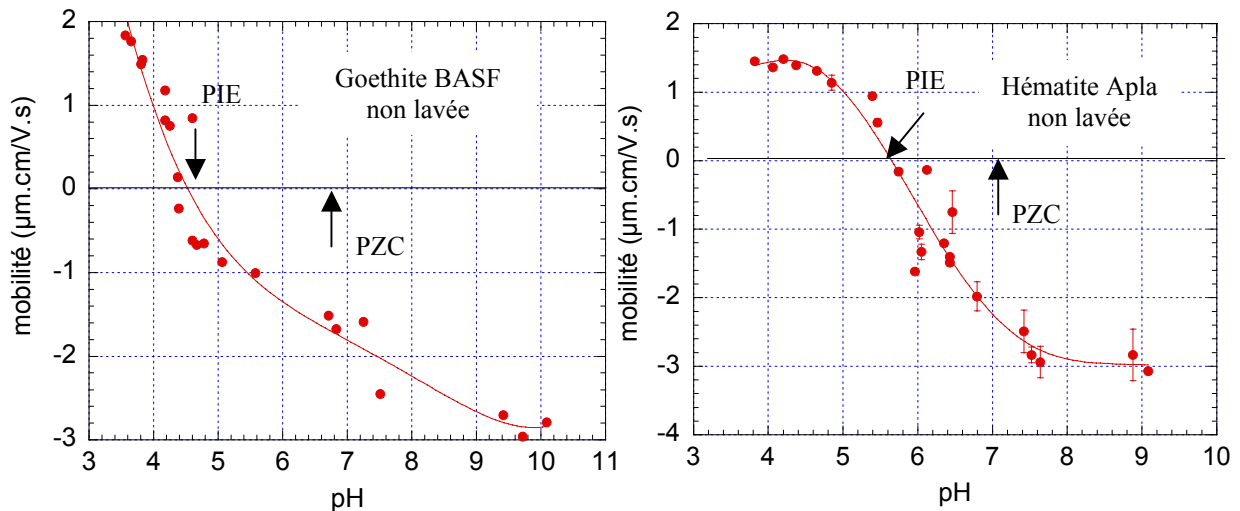


Figure 7-22 : Courbes de mobilité électrophorétique obtenues sur la fraction colloïdale de goéthite BASF non lavée (à gauche) et d'hématite non lavée (à droite) en fonction du pH.

La méthode permettant d'obtenir les courbes de mobilité électrophorétique à l'aide d'un zétamètre est décrite **Chapitre 4**.

Les mesures de mobilité ont permis de déterminer le point isoélectrique ou PIE de la goéthite BASF non lavée (PIE = 5,8 - 6) et de l'hématite non lavée (PIE = 4,5 - 4,8). En théorie, lorsqu'il ne se produit pas d'adsorption spécifique, le PIE est égal au PZC déterminé par modélisation ou au PZSE déterminé par l'intersection des courbes de titrage obtenues pour différentes forces ioniques.

Dans notre cas, le PZSE de la goéthite ou de l'hématite ne peut être déterminé puisque les courbes de charge (**Figure 7-1A**) ne se coupent pas. Si on se base sur la définition du PZC, à savoir le pH pour lequel la charge Q de surface est nulle, les PZC de la goéthite BASF et de l'hématite, déterminés respectivement sur les courbes de charge calculées à partir des titrages 'aller' **Figures 7-23** et **7-24** sont estimés à 7,2 et 7.

La différence entre les valeurs de PIE et de PZC indique la **présence d'une sorption spécifique** et donc la présence d'impuretés sur les poudres. Compte tenu du sens de variation du PIE par rapport aux PZC, cette impureté doit être de nature anionique puisqu'on note une charge effective négative au PZC.

D'après les analyses ICP/OES réalisées sur les poudres lavées et non lavées, nous savons que les principales impuretés en surface du solide sont des sulfates, du calcium et des carbonates car seule la

concentration de ces espèces varie après un lavage. Or les sulfates en tant qu'espèces anioniques, sont connus pour abaisser les valeurs de PIE. Parks (1965) mentionne entre autre les travaux de Mattson et Pugh (1934) qui observent une variation de PIE de l'ordre de $-1,6$ unités de pH en présence d'ions SO_4 (impureté de l'ordre de 1,4%). Les carbonates contribuent également à l'abaissement des PIE comme nous l'avons décrit dans le **Chapitre 3** et sont généralement à l'origine des variations de PZC les plus importantes.

7.1.6.2 Influence du lavage des poudres

La méthode de lavage des poudres que nous avons adoptée est détaillée dans le **Chapitre 5**. Elle se compose de lavages basiques pour éliminer les sulfates et d'un lavage acide pour éliminer le calcium et les carbonates.

Les analyses par ICP/OES des poudres avant et après lavage (**Tableau 7-7**) montrent que les lavages ont permis seulement de diviser par deux environ la quantité des impuretés (Ca et S). Par conséquent, les poudres, en fin de lavage, ne sont toujours pas pures.

Nous n'avons pas reporté dans ce Tableau la teneur en sodium (voir **Tableau 5-8**) compte tenu que cet élément est considéré comme indifférent par rapport à la surface de la goéthite et de l'hématite et que l'électrolyte NaNO_3 est utilisé comme électrolyte de fond pour les titrages. Les teneurs en carbone sont données dans le **Tableau 7-8**.

Tableau 7-7 : Analyse élémentaire par ICP/OES des poudres avant et après lavage.

Solide	Goéthite BASF		Goéthite LCPE		Hématite	
	Avant lavage	Après lavage	Avant lavage	Après lavage	Avant lavage	Après lavage
Ca	0,66 at/nm ² *0,00402 □0,0035	0,32 at/nm ² *0,0019	0,12 at/nm ² *0,0014	0,06 at/nm ² *0,0008	0,63 at/nm ² *0,0013 □0,0015	0,40 at/nm ² *0,00082
S	3,84 at/nm ² *0,023 □0,006	1,7 at/nm ² *0,01	0,39 at/nm ² *0,0048	0,03 at/nm ² *0,00035	1,18 at/nm ² *0,0024 □0,0014	0,68 at/nm ² *0,0014

* concentrations en mol/mol détectées par ICP/OES

□ concentrations en **mol/mol** qui représentent la quantité maximale de calcium relâché à pH 3 et de sulfate relâché à pH 11 (mesures par ICP/OES réalisées au cours des titrages potentiométriques en batch)

Les courbes de titrage réalisées sur les poudres lavées et non lavées ont des comportements différents. On observe en effet la diminution voire la disparition des hystérésis et une influence de la force ionique sur les courbes qui se croisent en un point, le PZSE (**Figures 7-23 a et 7-24**)

L'effet des lavages est plus marqué sur l'hématite que sur la goethite BASF (variation de PZC de + 1,3 et + 0,8 unité de pH respectivement) alors que :

l'hématite est le solide qui présente la plus faible concentration en sulfate soit $0,68 \text{ at/nm}^2$ contre $1,7 \text{ at/nm}^2$ pour la goethite),

- le lavage sur la goethite BASF a été plus efficace que sur l'hématite puisque le rapport des concentrations en sulfate avant/après lavage calculé pour la goethite (soit 2,3) est plus élevé que celui pour l'hématite (soit 1,65).

Etant donné que les PIE ou PZC de la goethite ou de l'hématite 'pures' se situeraient autour de 9-9,5 pour la première et autour de 8,5 - 9 pour la seconde (voir **Tableau 3-5**), les sulfates ont donc une influence plus grande sur l'hématite que sur la goethite. Ces observations donnent une indication concernant les interactions voire les réactions de complexation qui mettent en jeu les sulfates et les sites de surface de la goethite et de l'hématite (possibilité de la formation de complexes de nature différente).

En ce qui concerne les carbonates, la détection directe du dioxyde de carbone par ICP/OES a montré que les carbonates sont éliminés de la goethite BASF en moins de 10 min à pH 2 et à température ambiante. Les lavages à l'eau UHQ, réalisés à l'air ensuite ainsi que la période de 24 h d'hydratation préliminaire dans NaNO_3 , peuvent par contre être responsables de la réadsorption de carbonates compte tenu du pH des suspensions ($\sim \text{pH } 5-6,5$) et des courbes de sorption des carbonates données par Villalobos (2000). Finalement, les titrages des poudres lavées et non lavées étant réalisés dans les mêmes conditions, les quantités de carbonates présents avant ou après lavage, lors du titrage 'aller' après 18 h à pH 4,5, doivent être très proches.

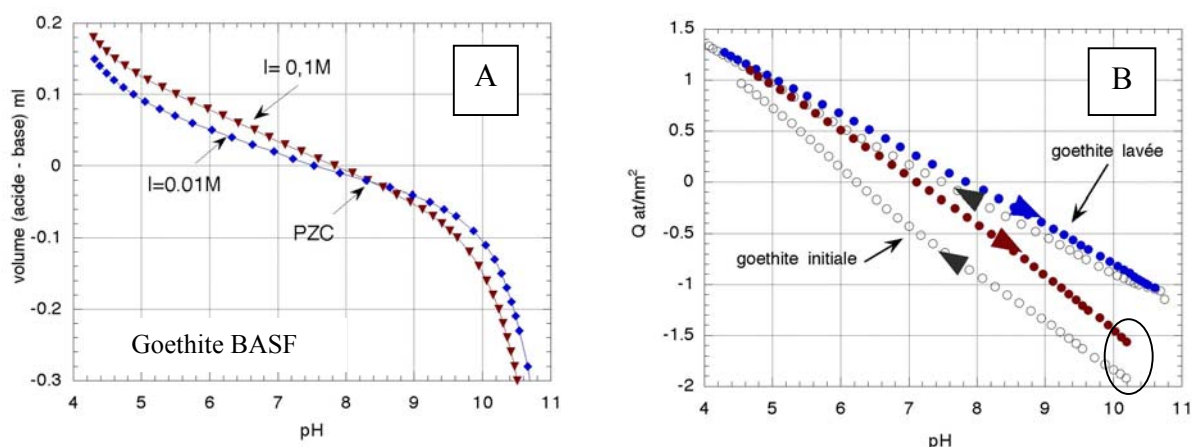


Figure 7-23 : A : Courbes brutes de titrage obtenues sur une suspension de goethite BASF (poudre lavée) dans NaNO_3 0,1 et 0,01M (méthode C : courbes 'aller' : titrage par des ajouts de base).

B : Courbes de charge calculées à partir des titrages de la goethite BASF lavée et non lavée (méthode C : NaNO_3 0,1M). Les courbes 'aller' - titrage par la base - sont représentées avec des symboles pleins et les courbes 'retour' - titrage par l'acide - avec des symboles vides. L'ellipse indique une évolution du pH qui s'est produit en 1 heure à la fin du titrage 'aller' par la base et avant le départ du titrage 'retour' par l'acide.

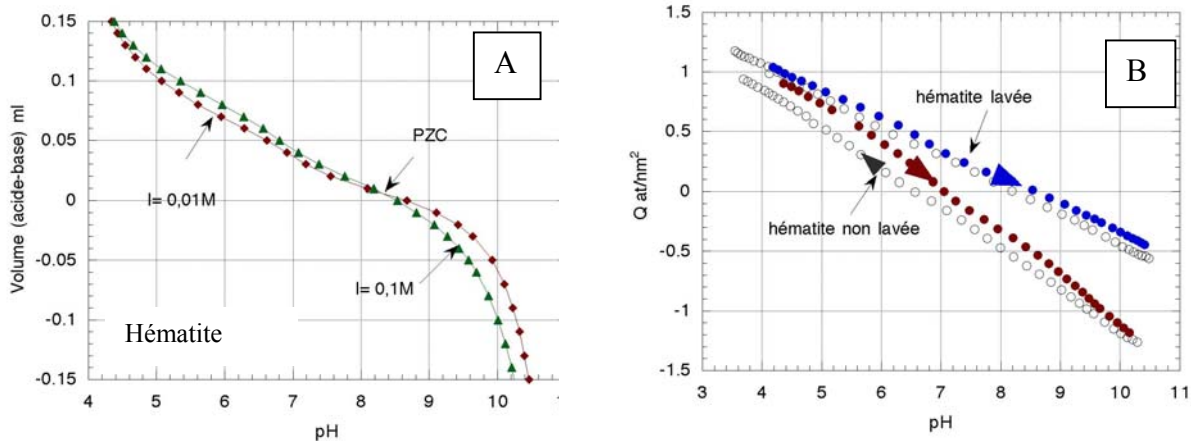


Figure 7-24: A : Courbes brutes de titrage obtenues sur une suspension d'hématite (poudre lavée) dans NaNO_3 0,1 et 0,01M (méthode C : courbes 'aller' : titrage par des ajouts de base)

B : Courbes de charge calculées à partir des titrages de l'hématite lavée et non lavée (méthode C : NaNO_3 0,1M). Les courbes 'aller' - titrage par la base - sont représentées avec des symboles pleins et les courbes 'retour' - titrage par l'acide - avec des symboles vides.

7.1.6.3 Dosage des sulfates et du calcium

Afin de mettre en évidence le comportement du calcium et des sulfates, nous avons réalisé des courbes de titrage en batch sur des suspensions de poudre de goéthite BASF et d'hématite avant lavage. L'analyse par ICP/OES des filtrats nous a permis de déterminer les quantités de calcium ou de sulfate relâchés en solution à pH donné (**Figure 7-25**).

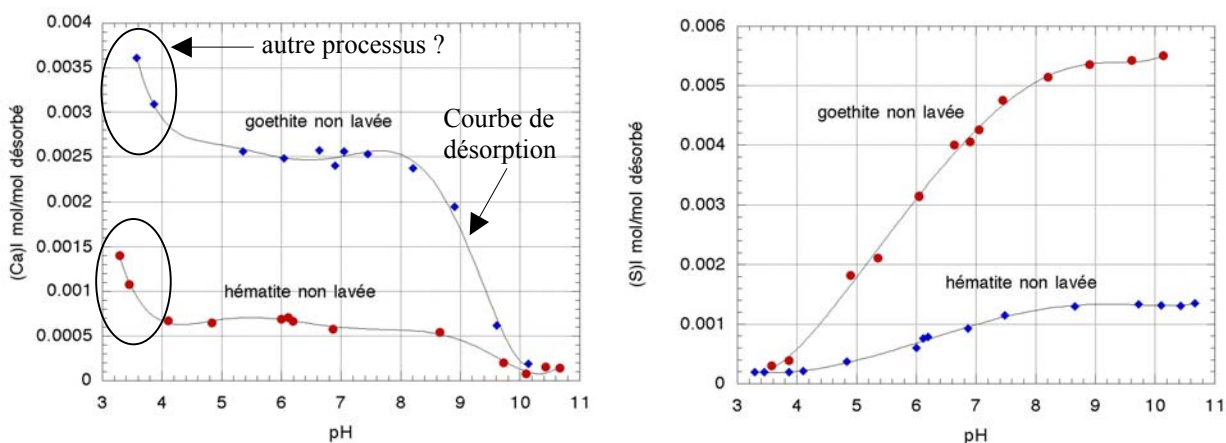


Figure 7-25 : Quantités de sulfate (à droite) et de calcium (à gauche) relâchées en solution par la goéthite BASF et l'hématite (poudres non lavées) en fonction du pH. Ces courbes sont obtenues au cours des titrages potentiométriques réalisés en batch (**Tableau 7-14**).

Comme on peut s'y attendre pour un cation, le **calcium** se désorbe à $\text{pH} < 8,5 - 9$, pH qui est le PZC présumé des goethites ou hématites 'pures'. Ce résultat est en accord avec les observations d'Ali et Dzombak (1996). Par ailleurs, des mesures spectroscopiques ont mis en évidence la formation de complexes bidentates binucléaires du calcium. Les modélisations réalisées par Ali et Dzombak à l'aide du modèle **2-pK** (modèle généralisé à deux couches de Dzombak) donnent de bons résultats en tenant compte des complexes $\equiv\text{FeOCa}^+$, $\equiv\text{FeOHCa}$ et $(\equiv\text{FeOH})_2\text{Ca}^{2+}$, le complexe bidentate permettant un meilleur ajustement des courbes pour les pH les plus acides lorsque la concentration en calcium est élevée. En fait, tout comme les sulfates, le calcium doit se sorber en formant probablement à la fois des complexes de sphère interne et externe.

La libération accrue de calcium pour les pH inférieurs à 4 (**Figure 7-25**) pourrait être la manifestation de la dissolution d'un composé à base de Ca^{2+} ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 ...) qui aurait précipité lors de la synthèse des poudres.

Les courbes de désorption des **sulfates** ont un comportement conforme à celui des anions c'est-à-dire une sorption préférentielle au pH acide et une désorption pratiquement totale au-dessus de pH 7.

Bien que la sorption des sulfates sur la goethite ou l'hématite ait été largement étudiée (Yates et Healy, 1975 ; Parfitt et Smart, 1978), leur mécanisme de sorption par complexation de sphère interne ou externe n'est pas clairement défini.

Si Hoins et al. (1993) utilisent deux complexes de sphère interne du type monodentate et deux complexes de sphère externe pour modéliser les courbes de sorption à l'aide du modèle TLM (Triple layer model), Ali et Dzombak (1996) appliquent le modèle DLM en introduisant 3 complexes de sphère externe alors que Persson et Lovgren (1996) avec le modèle CCM et Davis et Leckie (1979) avec le modèle TLM ne tiennent compte que de deux complexes de ce type. Davis et Leckie montrent également que des complexes monodentates du type $\equiv\text{FeOH}_2^+ - \text{HSO}_4^-$ et $\equiv\text{FeOH}_2^+ - \text{SO}_4^{2-}$ permettent un meilleur ajustement des courbes que des complexes bidentates $(\equiv\text{FeOH}_2^+)_2 - \text{SO}_4^{2-}$ alors que Ali et Dzombak obtiennent des résultats comparables avec des complexes mono ou bidentates.

Finalement, si l'ajustement des courbes par le **modèle 2-pK** (+ CCM DLM ou TLM) requière plusieurs types de complexes, Rietra et al. (1999) montrent, par contre, en utilisant le **modèle CD-MUSIC** qu'un seul complexe de sphère interne de type monodentate permet d'ajuster les courbes.

Les mesures spectroscopiques ne permettent pas non plus d'identifier clairement la nature du ou des complexes formés par les sulfates. Persson et Lovgren (1996) mettent en évidence par réflexion diffuse par infra-rouge ou DRIFT (mesure sur des **poudres mélangées à du KBr**) **l'absence de complexes de sphère interne** alors que les **mesures in situ** en solution par ATR/FTIR de Hug (1997) indiquent la présence prédominante d'un complexe de **sphère interne monodentate** sur l'hématite confirmée par les études d'Horanyi (2000). Peak et al. (1999) montrent également par des mesures in situ en ATR/FTIR que les ions sulfate se sorbent sur la **goethite** en formant des complexes de sphère interne (du type monodentate bisulfate ou sulfate) et des complexes de sphère externe pour les $\text{pH} < 6$. Au-dessus de ce pH , seul un complexe de sphère externe apparaîtrait.

Remarque : Selon la méthode employée (mesure in situ, mesure sur poudres sèches ou bien sur poudres séchées puis mélangées à du KBr), les résultats des mesures spectroscopiques peuvent varier. Hug montre ainsi que les spectres obtenus sur les poudres une fois sèches font apparaître une nouvelle

*bande d'adsorption interprétée comme la formation d'une **liaison bidentate binucléaire** (également observée par Parfitt et Smart (1978)) ou bien de bisulfate (HSO_4^-).*

En conclusion, les sulfates doivent se sorber à la fois en formant :

- des **complexes de sphère interne** car (i) les spectres ATR/FTIR in situ montrent clairement leur présence et (ii) les valeurs de PZC sont déplacées vers les pH basiques,
- des **complexes de sphère externe** car on observe en général : (i) une forte influence de la force ionique sur les quantités sorbées et (ii) les sulfates ne se sorbent pas en général au-dessus du PZC du substrat.

➤ **Origine de l'absence d'influence de la force ionique sur les courbes de charge**

La présence des complexes de sphère interne pourrait expliquer pourquoi les courbes de titrage de la goethite et de l'hématite non lavées ne semblent pas subir l'influence de la force ionique.

Il serait intéressant de clarifier un autre point, à savoir si les sulfates se sorbent de la même manière sur la goethite et sur l'hématite.

Peu d'études traitent de ce sujet. Sugimoto et Wang (1998), par exemple, ont utilisé les ions sulfate pour sonder les sites de surface sur plusieurs poudres d'hématite de morphologie variable. Ils mettent en évidence une sorption préférentielle des sulfates sur les faces parallèles à l'axe c (dans le système hexagonal) avec apparition d'un complexe bidentate. En supposant que les complexes formés dépendent de la nature du site et de son environnement, les quantités de sulfates sorbés vont dépendre de la proportion de chaque type de face. Faire varier la morphologie des particules ou comparer la sorption d'oxy-hydroxydes de différentes natures est un bon moyen pour déterminer quel type de complexe se forme sur quel type de face.

La formation de **complexes de sphère interne**, en majorité, sur l'**hématite** (interactions fortes) et d'un mélange de **complexes de sphère interne et externe** sur la **goethite** (liaison plus faible) pourrait expliquer les différences de comportement des courbes de zétamétrie et de titrages potentiométriques obtenues pour ces deux matériaux.

En effet, nous avons observé que :

- l'effet de la force ionique sur les courbes de charge après lavage des poudres (il reste encore des sulfates) est plus important dans le cas de la goethite que de l'hématite alors que la quantité de sulfates en at/nm^2 sur la goethite est beaucoup plus importante,
- une contamination en sulfate 3 fois plus élevée sur la goethite que sur l'hématite entraîne une variation de PZC du même ordre (par rapport au PZC théorique des poudres sans impuretés),
- la valeur du PIE de l'hématite non lavée mesurée par zétamétrie est bien inférieure au PIE de la goethite.

D'autre part, compte tenu des **similitudes entre les ions sulfate et les ions sélénate** dont les sorptions

sont pratiquement identiques (Davis et Leckie, 1980), les résultats EXAFS obtenus par Peak et al. (2002), concernant la sorption d'ions **sélénate** sur la goethite et l'hématite, pourraient s'appliquer au cas des sulfates. Ces auteurs montrent, en effet, que le substrat influence la nature des complexes formés. Selon leur étude, les ions **sélénate** formeraient des complexes de sphère interne sur l'hématite, alors que ces ions se sorberaient sur la goethite et la ferrihydrite en formant un mélange de complexe de sphère interne et externe, confirmant ainsi nos propres conclusions relatives aux sulfates.

➤ Origine des hystérésis

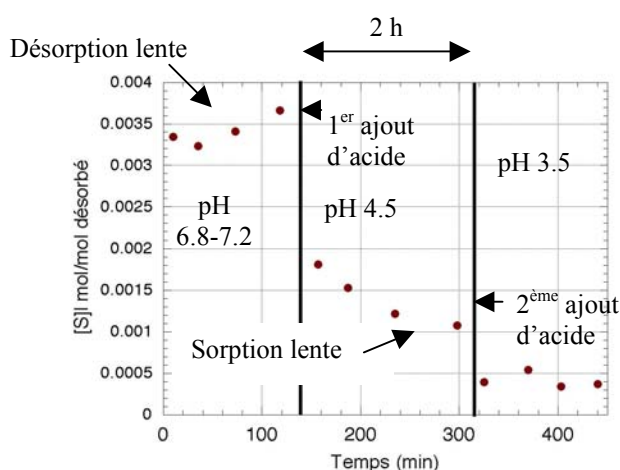


Figure 7-26 : Concentration des sulfates relâchés en solution en fonction du temps d'agitation d'une suspension de goethite BASF (poudre non lavée, NaNO_3 0,01M), avant et après un premier puis un second ajout d'acide HNO_3 0,1M. (observations similaires sur l'hématite Alpha)

Les hystérésis observées sur les courbes de charges disparaissent après lavage (voir **Figures 7-23 et 7-24**). Elles pourraient être liées à la différence de cinétique entre la sorption et la désorption des impuretés, notamment des sulfates qui restent en solution contrairement aux carbonates en principe éliminés au cours de la période de décarbonatation de 18 h à pH 4,5 ou 3,5.

Afin de mettre en évidence cette cinétique, nous avons utilisé une méthode semblable à celle décrite lors de la mesure des vitesses d'écoulement des ions K^+ relâchés par l'électrode de référence (voir **Figures 4-6 et 4-7**). Cette méthode consiste à prélever à intervalles de temps régulier après un ajout d'acide des aliquotes de 1,5 mL dans une suspension de goethite ou d'hématite. La concentration des sulfates désorbés augmente légèrement à pH 6,8 - 7,2 (**Figure 7-26**). Par contre, une réadsorption rapide des sulfates se produit au moment de l'ajout d'acide, puis une désorption plus lente par la suite.

➤ Origine de la différence du nombre de sites en milieu acide et basique

L'origine de la dissymétrie du nombre de site observé sur les courbes de saturation des sites en milieu acide et en milieu basique (voir **Figure 7-9**) reste par contre encore confuse. Nous avons remarqué que le lavage des poudres contribuait à abaisser fortement le nombre de sites en milieu basique alors que les densités de sites en milieu acide restent relativement constantes.

Or, les sulfates en tant qu'espèce anionique entraînent en principe une augmentation de la densité de sites en milieu acide alors qu'en milieu basique, ils ne devraient pas y avoir de changement.

Afin d'accentuer la variation de la densité de sites et du décalage du PZC, nous avons réalisé des titrages de suspensions de goéthite BASF non lavée dans Na_2SO_4 0,001M + NaNO_3 0,1M.

Nous observons bien **Figure 7-30** les effets escomptés c'est-à-dire une augmentation des sites détectés en milieu acide et un décalage du PZC vers les pH basiques. Sigg et Stumm (1981) obtiennent des résultats similaires, tout comme Yates et Healy (1975) qui ont réalisé des titrages dans KNO_3 puis dans K_2SO_4 . Ils observent alors une variation du PZC de 7,5 à 8,1. Cela prouve bien que les sulfates comme les espèces anioniques en général conduisent à une augmentation des valeurs de PZC.

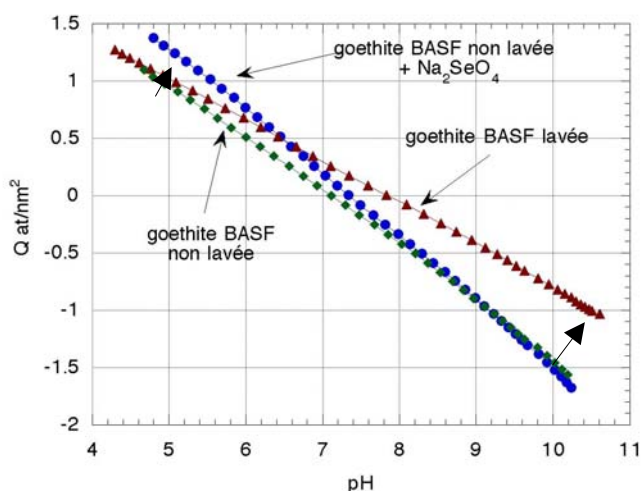


Figure 7-27 : Variation de la courbe de charge calculée à partir des titrages 'aller' (titrage par des ajouts de NaOH 0,1M après un ajout d'acide au préalable) de suspensions de goéthite BASF, poudres non lavée et lavée dans NaNO_3 0,1M et poudre non lavée dans Na_2SO_4 0,001M + NaNO_3 0,1M.

La présence de sulfates ne pouvant expliquer l'augmentation du nombre de sites détectés en milieu basique, nous supposons que ce phénomène est lié à la présence de carbonates, d'autant que l'absence de décarbonatation en milieu acide accroît cette augmentation.

7.1.6.4 Influence des carbonates

Les PZC issus de la modélisation des courbes de charge obtenues par titrage des poudres de goéthite et d'hématite non lavées et les PZSE obtenus sur les poudres lavées sont inférieurs aux valeurs couramment obtenues sur des solides préservés de toute contamination par le CO_2 (voir **Tableau 3-5**).

Les carbonates, espèces répandues dans tous les milieux naturels, sont difficiles à éliminer au cours des expériences en laboratoire. Leur concentration habituelle en solution varie de 0,01 à 6-8 mM suivant la pression partielle de CO_2 qui est de 0,35 matm (condition atmosphérique) mais qui peut atteindre 1 à 10% en milieu confiné, par exemple sous terre (Villalobos, 2001).

De nombreux travaux ont montré que les carbonates étaient **responsables de l'abaissement des valeurs de PZC (voir Chapitre 3)** et de la modification de la **mobilité électrophorétique** des particules d'oxy-hydroxydes de fer. Dans le cas de la goéthite, Zeltner et al. (1988) relie

l'abaissement des valeurs de PZC, en présence de carbonates, à la structure particulière des faces {100} prépondérantes sur la goethite.

Villalobos (2000) a montré, par ailleurs, que la sorption des carbonates dépendait de la **force ionique** des solutions. Plus la force ionique est faible, plus la quantité sorbée est élevée. Elle atteint un **maximum entre pH 6 et 7** pour les systèmes fermés (où est introduit initialement une quantité de CO₂ bien définie) alors que dans un système ouvert (où la pression en CO₂ est maintenue constante), le **maximum n'est atteint qu'à pH > 9**. Les quantités maximales de carbonates sorbés sur la goethite seraient de l'ordre de **0,6 at/nm²** à pression atmosphérique et de **1,8 at/nm²** pour P_{CO₂} = 10%. Kohler (1999) montre par ailleurs, en comparant ses résultats de sorption sur l'hématite à ceux obtenus par Van Geen (1994) sur la goethite, que l'hématite est capable de sorber plus de carbonates que la goethite.

Les expériences en ATR-FTIR de Villalobos et Leckie (2001), combinées à des modélisations (modèle TLM tenant compte de la distribution des charges) ont montré que les carbonates formaient en surface des **complexes de sphère interne de type monodentate** (complexe le plus probable : ≡Fe-O-COO⁻). La formation d'un **complexe ternaire** ≡Fe-O-COONa pourrait expliquer l'augmentation de la sorption des carbonates à pH et à force ionique élevés. Kohler (1999) montre également en utilisant le modèle **2-pK** (TLM) que les courbes de sorption sont aussi bien ajustées à l'aide de 2 complexes de sphère interne (≡Fe-O-COOH et ≡Fe-O-COO⁻) que de 2 complexes de sphère externe (≡Fe OH₂- CO₃⁻ et ≡Fe OH₂- HCO₃) ce qui indique que la formation de complexes de sphère externe n'est pas à exclure.

Dans notre cas, si les analyses par XPS n'ont pas révélé la présence de carbonates (ou de sulfates) à la surface des poudres lavées ou non lavées, les analyses par infra-rouge en transmission sur tous les oxyhydroxydes de fer étudiés ont mis en évidence une bande d'adsorption attribuée à cette espèce. Le pic des carbonates, repéré par une ellipse sur la **Figure 7-11**, se réduit en fait à un **épaulement** car il se superpose à une bande d'adsorption du fluorolube qu'on mélange aux poudres afin de les étaler sur les plaques de CaF₂.

Une méthode de dosage, spécifique au carbone, utilisant l'ICP/OES (méthode décrite au **Chapitre 4**) a été mise au point au laboratoire. Les résultats obtenus (voir **Tableau 7-9**) montrent que la goethite LCPE possède par unité de surface environ 8,5 fois plus de carbonates que la goethite BASF et 2,8 fois plus que l'hématite.

Dans le cas de la goethite BASF, nous avons remarqué une mauvaise reproductibilité des résultats des dosages effectués sur des prélèvements de poudre de 20 mg. Cet effet disparaît à partir de 150 mg ce qui indique une hétérogénéité de composition, avec, par exemple, la présence dans la poudre de grains de carbonates tels que FeCO₃ ou CaCO₃. La présence de ce dernier composé pourrait expliquer la libération accrue de calcium pour les poudres non lavées aux pH inférieurs à 4 (voir **Figure 7-25**).

Tableau 7-8 : Dosage du carbone dans les échantillons de poudres.

Goethite BASF	Goethite LCPE	Hématite
Dosage des carbonates par ICP/OES*		
Dosage sur 20 mg : 60, 180 ou 400 µg/g Dosage sur 150 mg : 147-150 µg/g 0,0023 mol/mol 0,4 at/nm² Poudre lavée (24 h pH 2) 47 µg/g	2700 µg/g 0,042 mol/mol 3,4 at/nm²	150 µg/g 0,002 mol/mol 1,2 at/nm²
Quantités de carbonates détectés en pHmétrie au cours des titrages suspension de poudre hydratée 24 h dans NaNO ₃ à 25°C à l'air (pH 6,8-7,2)		
0,00036 mol/mol ***	0,02 mol/mol ** 0,0012 mol/mol***	0,00014 mol/mol***
H ⁺ consommé par les réactions de solubilité à pH 4,5 – 3,5 évalués à ≈10 ⁻⁶ mol/L soit 2.10⁻⁵ mol/mol		

* dissolution du solide par HCl 6 M à chaud ou traitement du matériau par HNO₃ à pH 2 à température ambiante : résultats similaires.

** évaluation de la quantité de carbonates qui ont réagi après 5 min lors d'un ajout de 0,4 mL de HNO₃ 0,1 M (les carbonates seraient responsables de la consommation approximative de la moitié de ce volume d'acide)

*** évaluation de la quantité de carbonates qui ont réagi au cours de l'évolution des suspensions pendant 18 h à pH 4,5 – 3,5 après un titrage par ajouts successifs de 0,01 mL d'HNO₃ 0,1M échelonnés sur 3 h

Les **quantités de carbonates qui réagissent lors des titrages potentiométriques** sont difficiles à évaluer, car elles dépendent non seulement de la cinétique et des pK des réactions en solution des carbonates, mais également des réactions de désorption de ces espèces fixées sur le solide ainsi que de leur cinétique.

Les courbes, représentées sur la **Figure 7-28 A**, montrent une différence nette entre les titrages en deux parties (a) et le titrage avec un ajout d'acide au départ et une période d'attente de 18 h à pH 3,5 - 4,5 (b). Le titrage réalisé avec un ajout d'acide au départ mais sans la période d'attente (c) présente un comportement similaire aux titrages en deux parties (a). La différence entre la courbe (b), d'une part et les courbes (a) et (c), d'autre part, apparaît comme une augmentation du nombre de sites en milieu acide. En fait, si on corrige la courbe de charge (b) par la quantité d'H⁺ consommés pendant les 18 h d'attente (**Figure 7-29**), en supposant que ces H⁺ correspondent uniquement aux carbonates qui ont quitté la solution, on observe **Figure 7-28 B** que les différences entre la courbe corrigée (b'), d'une part, et les courbes (a) et (c), d'autre part, apparaissent en fait en **milieu basique**.

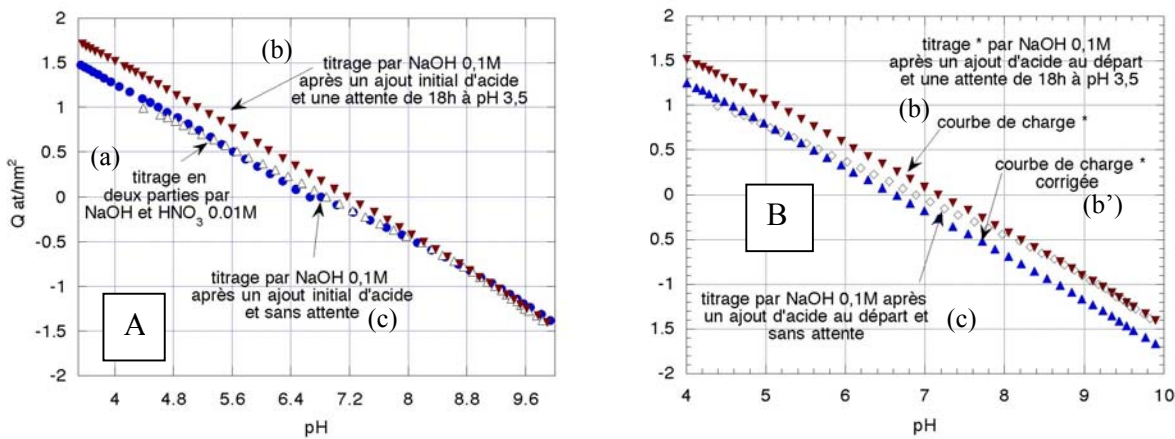


Figure 7-28: **A** : Comparaison des courbes de charge de la goéthite BASF ($I = 0,1M$) calculée à partir des titrages réalisés en deux parties (a) (pH initial = 6,8-7,2, 2 h sous argon avant le titrage) et des titrages réalisés à l'aide de la méthode A. Les symboles vides correspondent au titrage 'aller' sans la période d'attente de 18 h à pH 4,5 (c) et les triangles pleins au titrage 'aller' avec cette période (b). **B** : Effet de la correction par la quantité d' H^+ consommés au cours des 18 h d'attente à pH acide sur la courbe de charge (b) de la goéthite BASF obtenue après une période d'attente de 18 h à pH 4,5.

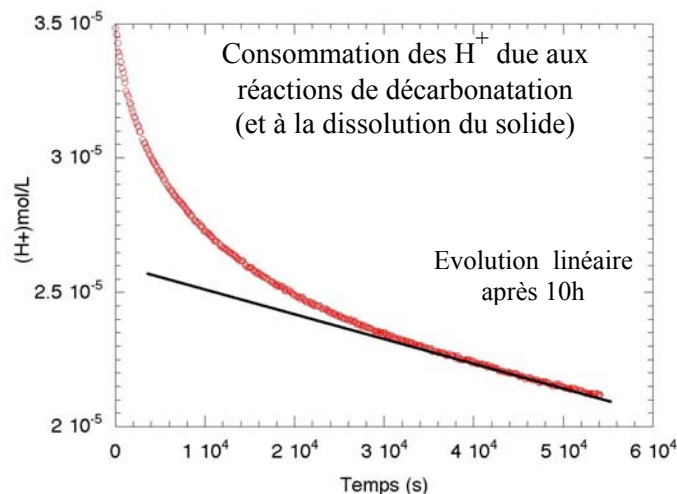


Figure 7-29 : Evolution pendant 18 h de la concentration des H^+ dans une suspension de goéthite BASF (poudre non lavée, 7g/L, $I = 0,1 M$) placée sous argon à pH 4,5.

Lorsqu'on procède à des titrages en deux parties à partir de pH 6,8 – 7,2 (pH ne permettant pas la décarbonatation), le départ des carbonates se fait progressivement lors du titrage par l'acide ce qui explique que la courbe (a) en milieu acide finit par se confondre avec la courbe (b'). Par contre, en milieu basique, où les carbonates ne sont pas éliminés, le nombre de sites mesuré sur (b') est supérieur au nombre de sites sur (a) ou (c)

Par ailleurs, compte tenu de l'écart entre les quantités de carbonates qui ont réagi au cours des 18 h d'attente à pH 4,5 – 3,5 (calcul à partir des courbes d'évolution du pH en fonction du temps telles que celle représentée **Figure 7-29**) et la quantité totale de carbonates détectés par ICP/OES, on conclut que :

- soit la désorption des carbonates est partielle,
- soit les carbonates ont quitté la suspension au cours des 3 h de titrage en milieu acide avant le début des 18 h d'attente.

En faisant des expériences complémentaires en ajoutant une certaine quantité de carbonate de sodium en solution avant titrage (**Figure 7-30**), on observe une hystérésis (courbes a1 et a2) correspondant au titrage des carbonates et à leur départ en milieu acide. Le même type de comportement apparaît pour la goéthite LCPE (courbes b1 et b2), qui contient beaucoup de carbone (**Tableau 7-8**). Par contre la goéthite LCPE lavée et la goéthite BASF ou l'hématite non lavées, ne présentent pas un comportement aussi marqué.

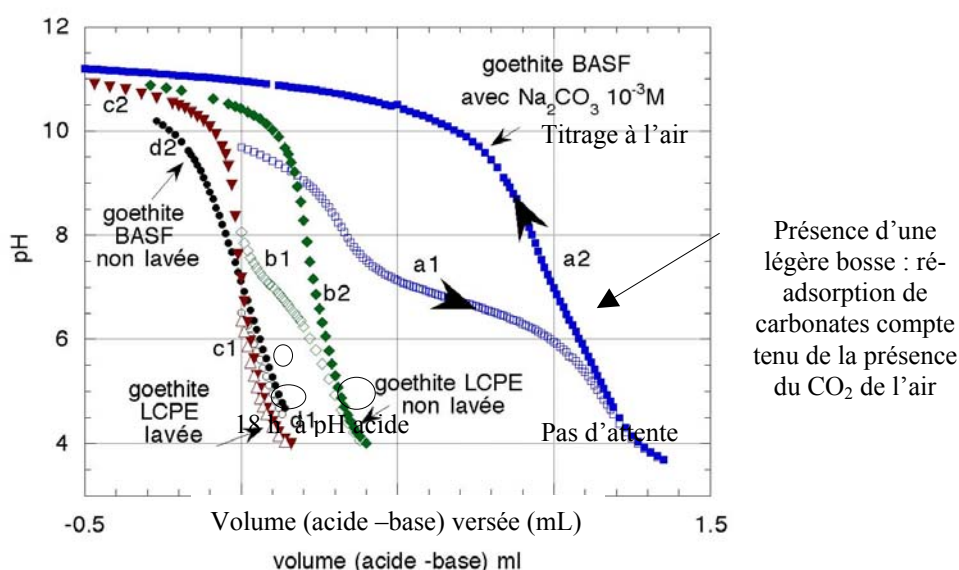


Figure 7-30: Effets des carbonates sur les courbes de titrages réalisés à l'aide d'ajouts d'acide HNO_3 0,1M (descente acide) à partir du pH d'équilibre des suspensions (courbes notées a1, b1, c1 et d1) et sur les courbes de titrages réalisés à l'aide d'ajouts de base NaOH 0,1M (titrages 'aller') (notées a2, b2, c2 et d2) à la suite des précédents titrages. Les titrages (a) correspondent à des suspensions de goéthite BASF non lavée dans NaNO_3 0,1M + Na_2CO_3 0,001M (titrage réalisé à l'air sans attente entre les parties a1 et a2). Les titrages (b) et (c) correspondent à la goéthite LCPE non lavée et lavée (NaNO_3 0,1M) et les titrages (d) à la goéthite BASF non lavée.

Finalement, le rôle des carbonates sur le comportement de la goéthite BASF et de l'hématite est difficile à déterminer à cause de la combinaison de plusieurs facteurs :

- nous avons indiqué précédemment que la solubilité à $\text{pH} > 3,5$ est très faible, inférieure à 10^{-6} mol/L, soit inférieure à $2 \cdot 10^{-5}$ mol/mol. Ces valeurs sont inférieures aux quantités de protons consommées pendant la décarbonatation à pH 4,5 (**Figure 7-29**). L'effet de la solubilité est sans doute négligeable lors de l'évolution des H^+ pendant la phase de décarbonatation,
- les sulfates, étudiés précédemment, ne doivent pas intervenir car leur teneur ne varie pas au cours des expériences menées sur les poudres non lavées ou lavées. Cependant, une compétition entre la sorption des sulfates et des carbonates n'est pas exclue,

-
- le facteur qui nous paraît le plus important et le plus difficile à cerner est la cinétique de décarbonatation, comprenant la désorption, la dissolution éventuelle de carbonates piégés dans le solide et le départ du dioxyde de carbone de la solution. Cette cinétique dépend du pH.

Nos résultats montrent qu'il y aurait, au moins deux cinétiques différentes. Une cinétique rapide est observée lors de l'élimination des quantités importantes de carbonates présents sur la goéthite LCPE (la majorité des carbonates est enlevée en moins de 5 min à pH 4). Par contre, l'élimination des dernières traces de carbonates est beaucoup plus lente (**Figure 7-29**) et semble partielle. Ce résultat est à comparer à celui de Beleck et Schulthess (1997) qui ont mis en évidence, à l'aide d'un piège à CO₂ à base de soude, l'existence d'une **cinétique lente de libération des carbonates** fixés initialement sur une poudre de TiO₂.

Compte-tenu de ces résultats, il est impossible de corriger de manière exacte les courbes de charge par la quantité de protons consommés au cours du processus de décarbonatation.

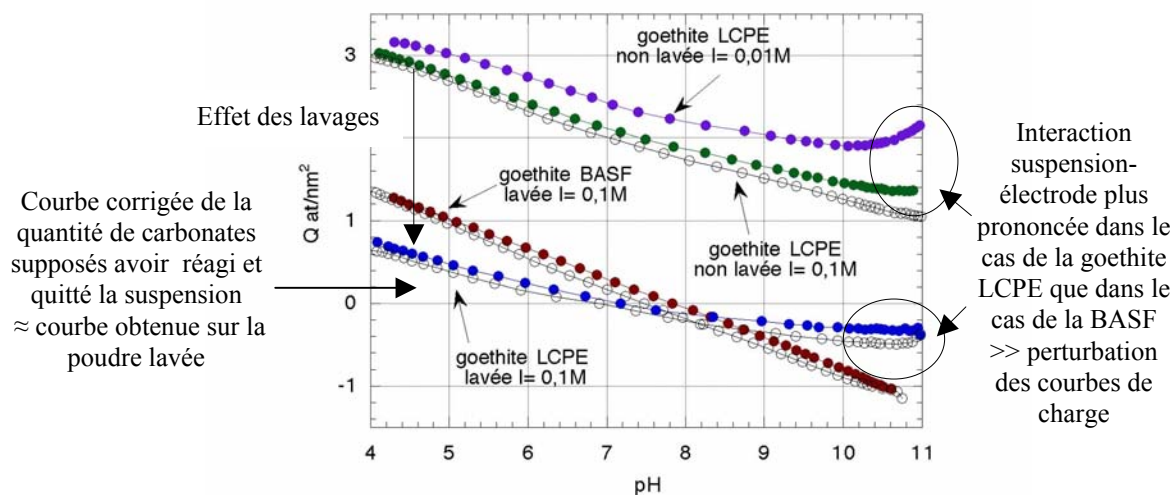


Figure 7-31: Comparaison des courbes de charge et des hystérésis obtenues à partir des titrages 'aller' (symboles pleins) et 'retour' (symboles vides) de la goéthite BASF lavées et de la goéthite LCPE lavée et non lavée (3,5 g/L, NaNO₃ I = 0,1M). Courbes non corrigées des quantités de carbonates désorbés.

Par exemple, si on ne tient pas compte du départ des carbonates, les courbes de charge calculées à partir des titrages de goéthite LCPE (**Figure 7-31**) indiquent que la charge est positive sur toute la gamme de pH. Si on corrige cette courbe en enlevant 0,02 mol H⁺/mol (quantité évaluée à partir des mesures de pH avant et après un ajout de 0,4 mL d'acide), on obtient une courbe de charge proche de celle obtenue sur la poudre une fois lavée. Cette correction reste cependant très approximative.

En conclusion

La méthode pour diminuer au maximum l'influence des carbonates doit comporter un lavage préalable à pH 2, puis un lavage à l'eau qui ramène le pH de la suspension vers 5. Au cours du titrage, il faut

prévoir une attente assez longue sous argon à pH 3,5 – 4,5 pour éliminer au maximum les carbonates qui auraient à nouveau contaminé le solide. Une solution, meilleure encore mais beaucoup plus coûteuse, consisterait à effectuer toutes les opérations en boîte-à-gants.

De plus, si le lavage préalable modifie fortement les courbes de titrage, son utilité vis-à-vis des carbonates reste limitée. Dans le cas de la goethite LCPE, qui contient beaucoup de carbonate au départ, ce lavage en élimine une grande partie. Dans le cas de la goethite BASF et de l'hématite Alfa, qui en contiennent moins, les effets du lavage sont plutôt attribués à l'élimination des impuretés autres que les carbonates.

7.1.7 Résultats de modélisation des courbes de titrage

Nous développerons dans cette partie, les effets de la cinétique, de la solubilité, de l'évolution du solide et des impuretés sur les paramètres caractérisant les propriétés acido-basiques de surface calculées par modélisation.

7.1.7.1 *Modélisation des courbes de titrage de l'alumine*

Les méthodes de modélisation utilisées sont toutes basées sur le modèle 2-pK. Nous avons employé la méthode graphique (notée MG) sur $\log(K)$ et le logiciel FITEQL (voir **Annexe 2**). La correction électrostatique choisie, du type CCM (modèle à capacitance constante), est la plus simple qu'on puisse envisager. Son avantage réside dans le nombre restreint de paramètres ajustables ce qui permet de se focaliser non pas sur les paramètres de modélisation mais sur leur variation compte tenu des propriétés des solides

Tableau 7-9: Résultats de modélisation des courbes de titrages de l'alumine- γ . Toutes les courbes sont corrigées de l'effet de la solubilité (sauf mention contraire).

T1*	Cinétique des titrages	pK-	pK+	$\equiv\text{SO}_{\text{tot}}$ C/m ²	$\equiv\text{SO}_{\text{tot}}$ at/nm ²	Ca F /m ²	PZC $\frac{1}{2}(\text{pK}^+ + \text{pK}^-)$
Titrages en deux parties (méthode MG) des suspensions d'alumine- γ (I = 0,1M)							
1 j	Ciné 2**	9,45	6,29	1,1	6,4	7,09	7,87
8 j	Ciné 2	9,65	7,23	0,6	3,5	4	8,44
15 j	Ciné 2	9,76	7,35	0,5	2,9	3,69	8,55
1 mois	Ciné 2	/	7,31	0,45	2,6	3,72	/
6 mois	Ciné 2	9,43	7,63	0,35	2	3,68	8,53
15 j	Ciné 1 rapide	/	7,31	0,6	3,5	3,4	/
15 j	Ciné 2 moyenne	/	7,44	0,6	3,5	3,45	/
15 j	Ciné 3 lente	/	7,59	0,6	3,5	3,2	/
15 j	Ciné 2 I = 0,1M	9,76	7,35	0,35 / 0,5	2/ 2,9	14,26/ 3,69	8,55
15 j	Ciné 2 I = 0,1M			0,35 / 0,6			
15 j	Non corrigé de la solubilité	9,67	7,26	absence de plateau	2/ 3,5	14,05 / 3,49	8,46
15 j	Ciné 2 I = 0,01M	9,90	7,01	0,25 / 0,4	1,45/ 2,3	12,85 / 3,02	8,45
Titrages en deux parties (logiciel FITEQL) des suspensions d'alumine- γ (I= 0,1M)							
15 j	Ciné 2 I = 0,1M	9,4	6,9	0,21	1,2***	5	8,15
Titration des suspensions d'alumine- γ (I= 0,1M) avec ajout d'acide au départ et une période de décarbonatation à pH 5 pendant 8 h							
15 j	Ciné 4* ⁴	8,5	9,8	0,17***	1***	1	9,15

MG : méthode de modélisation graphique sur log (K) sur les zones

$0,12 < Q < 0,22 \text{ C/m}^2$ soit $5,6 < \text{pH} < 6,9$ et $-0,13 < Q < -0,08 \text{ C/m}^2$ soit $9,3 < \text{pH} < 10$

FITEQL : modélisation sur la zone $6 < \text{pH} < 10$

* temps d'hydratation en solution avant les titrages ** le détail des cinétiques est donné **Figure 7-14**.

*** la densité de sites est un paramètre libre dans la modélisation contrairement à la méthode graphique (MG) où la densité de sites est fixée *⁴ : décarbonatation pendant 8 h à pH 4,2-5, puis titrage très lent (intervalles de 20, 10 et 5 minutes suivant les zones de pH)

I. Effet de la solubilité

La modélisation des courbes de charge, corrigées et non corrigées de la solubilité (**Tableau 7-9**), sont légèrement différentes alors que les courbes de titrages dans les zones de pH où s'effectue la modélisation sont identiques. Ces zones de modélisation correspondent aux zones de pH où une linéarité de log K en fonction de Q (C/m²) est observée. Cette zone, en milieu acide, est illustrée

Figure 7-32. Y sont représentés les courbes de charge $Q \text{ C/m}^2$ en fonction de (H^+) calculées à partir d'une même courbe de titrage, non corrigée de la solubilité et corrigée par les quantités d'aluminium dissous mesurées dans des batchs après une agitation de 5 – 8 h ou de 18 h.

Le peu de différence observée entre les courbes s'explique par le fait que la solubilité de l'alumine est faible dans les zones pH où s'effectue la modélisation c'est-à-dire entre $5,6 < \text{pH} < 6,9$ et $9,3 < \text{pH} < 10$. La variation des constantes acide-base provient également de la variation du nombre de sites introduits en tant que paramètres fixes dans le modèle graphique.

En effet, les courbes de saturation des sites calculées à partir des courbes de titrages non corrigées de la solubilité ne présentant aucun plateau horizontal, il est difficile de choisir la valeur qui doit être prise comme capacité d'échange $\equiv \text{SO}_{\text{tot}}$. Les densités de sites détectés sur les courbes de charge non corrigées sont toujours supérieures aux densités déterminées sur les courbes corrigées (**Figure 7-19**).

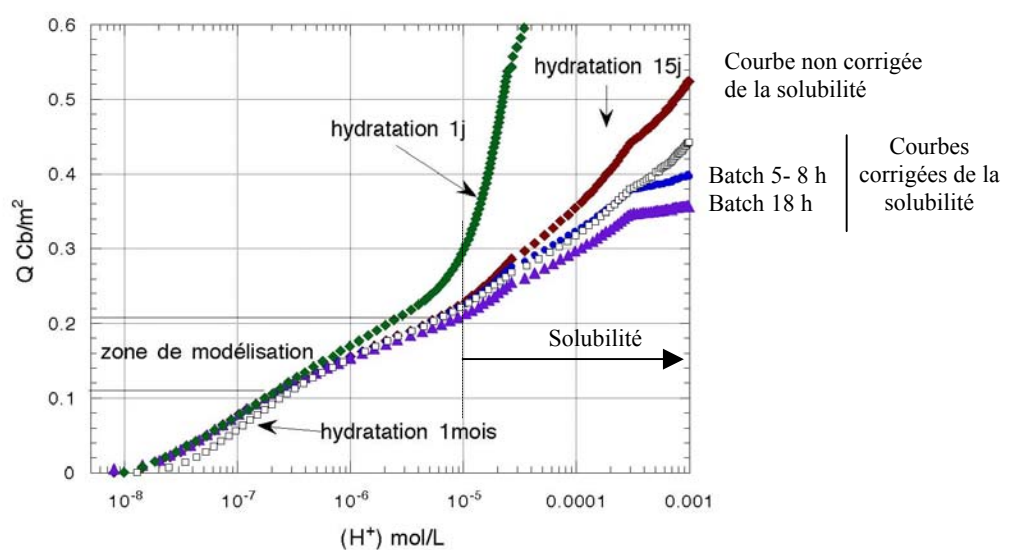
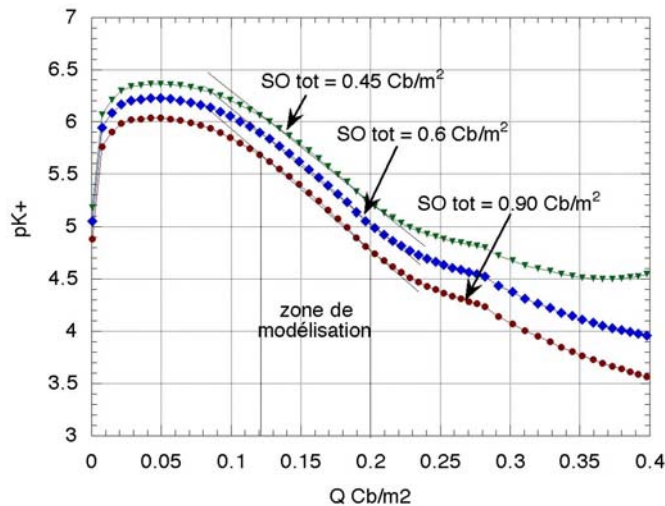


Figure 7-32 : Représentation de la zone de pH en milieu acide où s'effectuent les modélisations des courbes de titrage de l'alumine- γ hydratée 1 j, 15 j et 1 mois, corrigées et non corrigées de la solubilité (la solubilité se manifeste en dessous de pH 5 et au-dessus de pH 9).

En modifiant de manière arbitraire les densités de sites introduites dans la modélisation des courbes de charge, on obtient une évolution telle que celle représentée **Figure 7-33** (la courbe de charge utilisée correspond au titrage par des ajouts d'acide avec la cinétique ciné 2 de l'alumine hydratée 15 j).

On note que :

- la **zone linéaire** qui permet de déterminer le pK (ordonnée à l'origine de la droite de linéarisation) et la capacitance (pente de cette droite) devient de plus en plus étendue. De manière générale, les densités de sites élevées facilitent l'ajustement des courbes expérimentales,
- l'augmentation de la densité de sites s'accompagne d'une diminution des valeurs de pK^+ et des valeurs de capacitance.



$\equiv\text{SO}_{\text{tot}}$ C/m^2	SO_{tot} at/nm^2	pK^+	Ca F/m^2
0,9	5,2	7,09	3,38
0,6	3,5	7,20	3,63
0,5	2,9	7,35	3,69
0,4	2,3	7,37	3,85
0,3	1,7	7,42	4,31

Figure 7-33 : Influence de la densité de sites introduite dans le modèle graphique sur la détermination des constantes acido-basiques (pK^+) et sur la valeur de la capacitance (C_1 , modèle CCM). Les trois courbes représentées sont calculées à partir d'un même titrage en introduisant des densités de sites arbitraires. La valeur 0,5 correspond au plateau sur la courbe de saturation des sites corrigée par la solubilité (batch 5-8 h \approx 7 h durée d'un titrage).

II. Evolution du solide en solution

Une évolution nette de l'alumine- γ en solution a été mise en évidence et caractérisée dans la première partie de ce **Chapitre**. Une diminution importante du nombre de sites se produit avec formation de bayerite. On peut estimer qu'après 2 mois d'hydratation, on ne caractérise plus la réactivité de l'alumine de départ, mais celle de la bayerite. Considérant que la réactivité de la bayerite est gouvernée par les faces latérales des plaquettes (les moins importantes en surface par rapport aux faces basales non réactives), on s'attend à voir une évolution des constantes de réactions acide-base au fur et à mesure de l'hydratation. Or, les pH initiaux des suspensions d'alumine hydratée, tout comme les valeurs de PZC, ne varient pratiquement pas. On note toutefois dans le **Tableau 7-9** une augmentation de pK^+ .

III. Cinétique des titrages (effet de la vitesse et des impuretés)

Des exemples de résultats de modélisation par le logiciel FITEQL sont rassemblés dans le **Tableau 7-10**. Nous avons voulu mettre en évidence, en particulier, l'effet de la déformation observée sur les courbes de titrage entre pH 5,5 et pH 7.

Tableau 7-10: Exemples de calculs de modélisation de courbes de titrage de l'alumine γ

Protocole	Ca F/m ²	pK ⁺	pK ⁻	≡SO _{tot} at/nm ²	PZC	S
Ciné2 Zone pH 4 -10	5	6,9	9,4	1,2	8,2	10
Ciné2 Zones pH 5 -5,5 et 7,2 -10*	2	7,3	9,2	1,4	8,3	2
Ciné4** Zone pH 5 -10	0,9	8,6	9,8	1,4	9,2	2

S : somme des carrés des écarts pondérés divisée par le nombre de degrés de liberté

* : même titrage que la ligne précédente, mais on a exclu la zone déformée (pH 5,5-7,2) de la modélisation

** : décarbonatation pendant 8 h à pH 4,2-5, puis titrage très lent (intervalles de 20, 10 et 5 minutes suivant les zones de pH)

Dans les exemples donnés, nous avons effectué les calculs en laissant libres les pK, la densité de sites et la capacitance. A chaque fois, nous indiquons les valeurs conduisant aux écarts minimaux (facteur S). On voit que les pK et le PZC augmentent quand la vitesse de titrage est diminuée (voir également le **Tableau 7-9** et la comparaison des cinétiques ciné 1, 2 et 3). La densité de sites varie peu, mais elle est très différente de celle trouvée à partir des courbes de saturation (2,5 at/nm²). La capacitance et les écarts trouvés (facteur S) varient beaucoup. Avec une vitesse rapide et en prenant la courbe totale, on obtient les plus grands écarts et une valeur très élevée pour la capacitance. Le fait d'exclure la partie centrale "déformée" de la courbe, abaisse les écarts et la capacitance. L'utilisation d'une procédure avec des vitesses d'ajout très lentes et une décarbonatation poussée, abaisse encore plus la capacitance et élève les pK.

IV. Conclusion

Les différents facteurs, dont nous venons de discuter, ont une influence variable sur les paramètres calculés. Les variations de pK observées sont de l'ordre de $\pm 0,4$ unité de pH et les variations de PZC de l'ordre de $\pm 0,1$ unité de pH. En particulier, la transformation de l'alumine- γ en bayerite au cours de l'hydratation n'apparaît pas clairement à partir des valeurs de PZC, ce qui peut s'expliquer par le fait que l'alumine et la bayerite possèdent des PZC relativement proches. Par contre, cette transformation entraîne une forte variation de la densité de sites, à condition de calculer celle-ci à partir des parties extrêmes des courbes de titrage.

Par ailleurs, même si la méthode de titrage en deux parties (titrages séparés de la partie acide et de la partie basique) nous a permis de mettre en évidence l'effet de plusieurs paramètres, cette méthode n'est cependant pas la plus adaptée dans le cas de l'alumine. En effet, ce mode de titrage introduit une 'cassure' sur les courbes de titrage. Cette cassure gêne la modélisation. Cette méthode choisie initialement pour éviter que les effets de la solubilité ne soient trop importants, a aussi pour inconvénient de ne pas permettre la désorption des carbonates fixés initialement sur l'alumine. Leur présence pourrait être également à l'origine de la déformation des courbes de charge observée au pH compris entre 5,5 et 7.

Le protocole de titrage optimal semble être le suivant : un ajout d'acide au départ des titrages d'alumine- γ permet d'atteindre un pH acide (pH 5) pour lequel les carbonates peuvent se désorber alors que la solubilité de l'alumine est négligeable. On constate, grâce à ce second protocole, que le PZC se décale nettement vers les pH basiques, sans doute en relation avec l'élimination d'une partie des carbonates sorbés. Dans le paragraphe suivant, nous allons voir, en effet, que les impuretés sont généralement à l'origine des variations de PZC les plus fortes.

7.1.7.2 *Modélisation des courbes de titrage de la goethite et de l'hématite*

I. Influence de la méthode de modélisation

Dans la littérature, la plupart des résultats de modélisation sont obtenus à l'aide du logiciel de calcul FITEQL (Herbelin, 1999). Facile d'accès et d'utilisation, ce logiciel tout comme n'importe quel logiciel commercial présente néanmoins un effet 'boîte noire', ce qui signifie qu'on ne contrôle pas réellement les différentes étapes du calcul.

C'est pourquoi nous avons élaboré nos propres méthodes de modélisation en utilisant le logiciel kaleidagraph et en introduisant les expressions mathématiques, que nous avons établies, dans les procédures d'ajustement par les moindres carrés. Ceci nous permet de mieux comprendre les effets des différents facteurs sur la modélisation.

Plusieurs méthodes ont été développées (voir en **Annexe 2**) :

- calcul de K^+ ou K^- et de la capacitance à partir des courbes $\log(K) = f(Q)$ avec densité de sites imposée, respectivement dans la zone acide ou basique ("**méthode graphique**" ou "**MG**"),
- calcul de K^+ ou K^- , de la capacitance et de la densité de sites, respectivement dans la zone acide ou basique ("**méthode à 3 paramètres**"),
- calcul de K^+ , K^- , de la capacitance et de la densité de sites sur toute la courbe de titration. ("**méthode à 4 paramètres**").

De plus, plusieurs méthodes différentes d'ajustement ont été utilisées et comparées : ajustement par rapport à (H^+) ou part rapport à pH, ajustement par moindres carrés pondérés (MCP) ou non (MCNP). Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par FITEQL.

Afin de comparer les résultats de modélisation, le modèle de correction électrostatique le plus simple c'est-à-dire le modèle CCM, a été choisi. Nous avons noté que, dans beaucoup de cas, le modèle DLM ne converge pas.

La courbe de titrage modélisée est toujours celle réalisée par ajouts de base (**titrage "aller"**).

Tableau 7-11: Comparaison des résultats de modélisation de la courbe de charge de la goethite BASF non lavée (7g/L, milieu : NaNO₃ 0,1 M + 0,5 mL HNO₃ 0,1 M, attente 18 h à pH 3,5, puis titrage par NaOH 0,1 M). Il s'agit de la même courbe de charge modélisée de différentes manières.

	pK ⁺	pK ⁻	≡SO _{tot} at/nm ²	≡SO _{tot} C/m ²	Ca F/m ²	PZC ½(pK ⁺ +pK ⁻)
Modélisation séparée soit sur -0,19 < Q < -0,07 C/m² et 8,2 < pH < 9,5 soit sur 0,12 < Q < 0,25 C/m² et 3,8 < pH < 5,6						
"Méthode graphique MG" MCNP sur log(K ⁻) ou log(K ⁺)	6,31	8,17	2,0 imposé	0,32** imposé	5,29 / 6,25	7,24
	5,73	8,77	10 imposé	1,6** imposé	3,93 / 4,63	7,25
"Méthode 3 paramètres" MCNP* sur pH MCNP sur H ⁺ MCP sur H ⁺ σpH = 0,01	6,31	8,17	2 / 1,67***	0,32 / 0,27	2,28 / 3,26	7,24
	6,39	8,15	2,1 / 1,81	0,34 / 0,29	2,07 / 2,92	7,27
	6,31	8,17	1,99 / 1,93	0,32 / 0,31	2,28 / 2,78	7,24
Modélisation sur -0,19 < Q < 0,25 C/m² et 4 < pH < 9,5						
"Méthode 4 paramètres" MCNP sur pH MCNP sur H ⁺ MCP sur H ⁺ σpH = 0,01	6,38	7,94	1,91	0,31	2,29	7,16
	6,84	7,43	2,24	0,36	1,70	7,14
	6,38	7,93	1,92	0,31	2,28	7,16
Modélisation à l'aide de FITEQL sur -0,19 < Q < 0,25 C/m² et 4 < pH < 9,5						
FITEQL	6,36	7,99	2,22	0,36 imposé	2,3 imposé	7,18
FITEQL	6,3	8	2 imposé	0,32 imposé	3 imposé	7,2
FITEQL	6,6	7,8	3 imposé	0,32 imposé	2 imposé	7,2

* MCNP: méthode des moindres carrés non pondérés MCP: méthode des moindres carrés pondérés

** 2 at/nm² correspond à la valeur du palier sur les courbes de saturation des sites en milieu acide et basique et 10 at/nm² se rapproche du nombre de sites réactifs déterminé à l'aide du modèle MUSIC et des données cristallographiques.

*** pour les méthodes séparant les parties acide et basique, nous indiquons les densités de sites et la capacitance pour chacune des deux parties

Discussion

En premier lieu, notons que le **logiciel FITEQL** ne tient pas compte des courbes de blancs expérimentaux mais des **courbes de blancs théoriques**. Les coefficients d'activité dont il tient compte sont les valeurs calculées à partir des formules de Debye et Hückel. Or, nous avons montré au **Chapitre 4** que les coefficients gamma apparents calculés à partir des courbes de blancs expérimentales sont souvent différents des coefficients théoriques et que la variation de ces coefficients pouvait entraîner une modification de la courbe de charge pour les pH < 4 et > 10. Cet effet est moindre sur la zone de pH où sont réalisées habituellement les modélisations. Le choix de cette zone de pH, de même que le nombre de points introduits dans le logiciel, entraîne également de

légères variations des constantes acide-base ou du PZC.

Le principal problème, rencontré avec la méthode graphique, tient au fait que l'on doit **insérer une densité de sites comme paramètre fixe**, les résultats variant en fonction de cette densité de sites. Si on compare les résultats obtenus avec une densité proche de celle calculée d'après les données cristallographiques ou les dosages au tritium (soit 10 at/nm²), et une densité correspondant à la valeur du palier de saturation des sites sur les courbes de titrage (soit 2 at/nm²), on note que la modélisation est possible dans les deux cas. La valeur de PZC ne change pas mais $\Delta pK (= pK^- - pK^+)$ varie. Or ce sont les paramètres pK^+ et pK^- qui sont introduits dans la modélisation des courbes de sorption des autres espèces ioniques, par exemple les ions sélénate et sélénite qui nous intéressent dans notre cas. Notons également que la méthode graphique conduit à des valeurs de capacitance plus élevées que toutes les autres méthodes.

Globalement, suivant la méthode, des variations apparaissent jusqu'à environ 0,5 unité de pK. Les variations de la densité de sites sont plus petites quand on compare entre elles les méthodes à 4 paramètres libres, mais ne correspondent pas toujours aux valeurs trouvées par les méthodes à 3 paramètres, plus proches des valeurs déterminées à partir des courbes de saturation. Ceci est lié au fait que les densités de sites, déterminées respectivement sur les branches acide et basique des courbes de titrage, ne sont pas identiques. Dans le cas de la goéthite non lavée, les 1,7 at/nm² déterminés en milieu acide sont très proches des 2,3 at/nm² déterminés en milieu basique. Il en va tout autrement sur l'hématite non lavée où la densité de sites en milieu basique est de 3,5 at/nm² alors qu'en milieu acide, elle est de 1,2 at/nm². Ces différences de densités peuvent être attribuées à la présence d'impuretés à la surface des poudres.

II. Effet des impuretés

Nous avons comparé la modélisation de la goéthite BASF et de l'hématite Alfa lavées, d'une part, et lavées puis décarbonatées à pH 4, d'autre part. Dans le **Tableau 7-12**, nous donnons les résultats obtenus par la méthode graphique "MG", la méthode à 4 paramètres (**Annexe 2**) et le logiciel FITEQL, appliqués à des courbes de charge obtenues avec la même procédure de titrage.

Comme nous l'avons vu, le lavage des oxydes permet une élimination des sulfates alors que l'élimination des carbonates n'est que partielle (re-carbonatation des poudres après lavage). Le lavage diminue fortement l'hystérésis et déplace notablement les courbes de charge (**Figures 7-23 et 7-24**), ce qui a pour conséquence, en modélisation, une augmentation des pK et du PZC. Les courbes de l'hématite non lavée sont difficiles à ajuster ce qui aboutit à des valeurs de pK et de densités de site pas toujours réalistes.

Les courbes de charge de la goéthite LCPE ne peuvent pas être modélisées avant lavage (voir la courbe de charge **Figure 7-31**). Le lavage provoque une élimination massive des carbonates et le comportement de la goéthite LCPE devient alors analogue à celui de la goéthite BASF. On retrouve bien l'absence d'hystérésis sur les courbes aller et retour cependant le point d'intersection des courbes de titrage obtenues pour plusieurs forces ioniques est difficile à déterminer compte tenu du

comportement des courbes à partir de pH 9,5 (possibilité d'une interaction suspension - électrode).

Tableau 7-12: Comparaison de la modélisation des courbes de charge de la goéthite BASF et de l'hématite Alfa lavées et non lavées (milieu : NaNO₃ 0,1 M) modèle à capacitance constante.

Solide	Méthode	pK +	pK -	≡SO _{tot} at/nm ²	≡SO _{tot} C/m ²	Ca F/m ²	PZC $\frac{1}{2}(pK^+ + pK^-)$
Goéthite BASF non lavée	MG sur log(K)*	6,28	8,2	1,7 / 2***	0,24 / 0,28	5,65 / 6,29	7,15
	4 P MCNP pH**	6,38	7,94	1,91	0,31	2,29	7,16
	FITEQL	6,36	7,99	2,2 Imp@	0,36	2,3	7,18
Goéthite BASF lavée	MG sur log(K)	6,96	8,86	1,7 / 1,2	0,24 / 0,16	3,89 / 8,51	7,91
	4 P MNCP pH	6,92	8,68	1,52	0,24	1,76	7,80
	FITEQL	6,96	8,85	1,8 Imp	0,29	1,5	7,91
Hématite non lavée	MG sur log(K)	6,52	8,33	1,1 / 1,3	0,17 / 0,20	4,71 / 5,93	7,42
	4 P MCNP pH**	6,36	9,23	14,3	2,3	1,14	7,79
	FITEQL	6,80	7,80	1,10 Imp	0,18	1,5	7,30
Hématite lavée	MG sur log(K)	7,57	9,58	1,1 / 0,65	0,17 / 0,1	5,13 / 4,06	8,57
	4 P MCNP pH**	7,53	9,54	1,17	0,19	1,1	8,53
	FITEQL	7,32	10,13	1,58 Imp	0,25	1,0	8,73

* : méthode graphique sur log(K) (voir **Annexe 2**)

** : méthode à 4 paramètres avec moindres carrés non pondérés sur pH (voir **Annexe 2**)

*** : pour la méthode graphique, séparant les parties acide et basique, nous indiquons les densités de site et la capacitance pour chacune des deux parties

@ le nombre de sites imposé dans la modélisation correspond au plateau sur les courbes de saturation des sites en milieu basique ou en milieu acide.

Pour mieux suivre l'influence des carbonates, nous avons fait des comparaisons de modélisation sur la goéthite BASF et l'hématite Alfa non lavées, ayant subi différentes procédures de titrage enlevant des quantités croissantes de carbonate : titrage en deux parties à partir de la neutralité (méthode A voir Chapitre 7.1.1), méthode consistant à ajouter initialement un volume d'acide puis à effectuer un titrage par la base (méthode C), méthode décrite précédemment (méthode C) avec une attente de 18 h à pH 3,5 avant le titrage par la base.

Dans le **Tableau 7-13**, nous donnons les résultats de modélisation obtenus par la "méthode graphique MG". On constate que la décarbonatation tend à élever les pK et le PZC. On note également la différence de densité de sites sur les courbes de saturation en milieu et en milieu basique, notamment pour l'hématite.

Tableau 7-13 : Effet des carbonates sur la modélisation des courbes de charge de la goethite BASF et de l'hématite obtenues par différents modes opératoires (titrage en deux parties à partir de pH 6,8-7,2, titrage avec ajout d'acide avec ou sans attente à pH acide avant les titrages aller-retour). La méthode de modélisation est la méthode graphique "MG" sur log(K).

Solide	Méthode de titrage	pK ⁺	pK ⁻	≡SOtot* at/nm ²	≡SOtot* C/m ²	Ca F/m ²	PZC ½(pK ⁺ +pK ⁻)
Goethite BASF non lavée	Méthode C Titrage en 2 parties	5,75	7,25	1,7/2,3**	0,24/0,32	5,02 / 4,61	6,5
	Méthode A sans attente	6,07	7,96	1,7/2	0,24/0,28	5,95 / 5,63	7,01
	Méthode A 18 h d'attente pH 3,5	6,31	8,17	2,0	0,32	5,29 / 6,26	7,24
Hématite non lavée	Méthode C Titrage en 2 parties	5,66	6,93	1,2/2,25	0,17/0,10	5,13 / 4,06	6,29
	Méthode A 18 h d'attente pH 4,5	6,52	8,33	1,1/1,3	0,17/0,2	4,71 / 5,93	7,42

* le nombre de sites imposé dans la modélisation correspond au plateau sur les courbes de saturation des sites en milieu basique et en milieu acide.

** la méthode graphique consistant à modéliser séparément les parties acide et basique, nous indiquons les densités de site et la capacitance dans chacune des deux parties.

7.1.8 Conclusion sur les propriétés acido-basiques des oxydes

Si les carbonates ont fait l'objet d'une attention particulière dans un certain nombre de travaux antérieurs, les paramètres tels que la solubilité, la présence d'impuretés autres que les carbonates, la cinétique ou la stabilité du matériau en solution, dont nous venons de mettre en évidence les effets sur la modélisation des constantes acido-basiques, sont rarement pris en compte dans ce type d'étude.

La dispersion des résultats obtenus dans la littérature pourrait être due non seulement, à ces différents paramètres mais également, à la méthode de modélisation utilisée pour déterminer les constantes acido-basiques. Nous avons montré qu'une même courbe pouvait être ajustée par plusieurs jeux de paramètres et qu'un nombre élevé de sites, différent du nombre de sites déterminé sur les courbes de saturation obtenues par titrage potentiométrique, permet d'ajuster les courbes. N'oublions pas également que des variations de pK, du nombre de sites ou du PZC pour un même matériau peuvent provenir des caractéristiques propres à ce solide (morphologie des particules).

En prenant un modèle simple, nous avons réduit le nombre de paramètres à ajuster. Augmenter leur nombre permet de modéliser encore plus facilement les courbes de titrage. Dans ce cas, il est nécessaire de savoir si ces valeurs ont réellement un sens physique. Si on conçoit aisément l'ordre de grandeur de la **densité de sites** de surface grâce aux calculs d'après la cristallographie, la détermination du nombre exact de sites réactifs est plus difficile de même que la détermination de l'ordre de grandeur de la ou des capacitances, qu'il est impossible de mesurer expérimentalement.

Nous avons mis en évidence également l'importance de la pureté du solide lors de la détermination des

propriétés acido-basiques des matériaux. Les constantes issues de la modélisation ne sont que des constantes apparentes et non les constantes intrinsèques du solide. En effet, les poudres analysées, même après lavage, sont loin d'être 'propres'. Les impuretés modifiant fortement la charge de surface des particules, on comprend aisément qu'elles puissent, par la suite, modifier la sorption des autres espèces ioniques en introduisant des problèmes de compétition entre espèces en solution.

Enfin, d'autres méthodes sont employées dans la littérature pour déterminer les propriétés acido-basiques des surfaces. Nous avons tenté d'appliquer la méthode de **Simmons et Béard** (1987) utilisant l'XPS à nos poudres d'hématite et de goethite. Cette méthode, décrite précédemment au **Chapitre 2**, consiste à suivre le taux de recouvrement d'une surface métallique (dans notre cas d'un oxyde ou d'un oxy-hydroxyde) par des ions du type PO_4^{3-} ou K^+ en fonction du pH de la suspension et donc de la charge de surface. Ces mesures qui permettraient de déterminer directement les pK n'ont pu aboutir à cause de multiples problèmes, notamment par manque de sensibilité. Ces essais mériteraient néanmoins d'être poursuivis.

7.2 Sorption du sélénium sur la goethite et l'hématite.

Après avoir déterminé les caractéristiques acido-basiques de l'hématite et de la goethite BASF, nous nous sommes intéressés à la sorption des ions **sélénite** SeO_3^{2-} (Se^{IV}) et **sélénate** SeO_4^{2-} (Se^{VI}) sur ces matériaux.

Aucune étude complète concernant la sorption du sélénium sur l'hématite n'a été menée jusqu'à présent. Aussi, nous avons choisi d'étudier l'influence sur la sorption de différents facteurs tels que le degré d'oxydation du sélénium, le pH, la cinétique, la concentration en sélénium, la force ionique, la réversibilité ou la compétition avec les impuretés éventuellement présentes sur l'hématite. Une caractérisation du sélénium sorbé sur ce solide a également été effectuée par XPS. Une étude comparative sur un nombre plus limité de facteurs a été menée parallèlement sur la goethite, matériau qui a fait l'objet de plusieurs publications. Nous terminerons par une discussion portant sur les sites et le mode de sorption, ainsi que sur la modélisation des courbes de sorption.

7.2.1 Influence de différents paramètres sur la sorption du sélénium sur hématite

Le **Tableau 7-14** résume les conditions des sorptions de sélénium effectuées sur l'hématite et la goethite. La méthode employée correspond à la méthode en "batch", décrite au **Chapitre 4**. Toutes les préparations ont été réalisées, sous argon, sans période d'hydratation avant la mise en contact de la poudre avec la solution de sélénite ou de sélénate de sodium. La durée d'agitation est de 24 h (sauf dans le cas des cinétiques de sorption) à 25°C (sauf indication contraire). L'électrolyte assurant une force ionique constante est NaNO_3 . Le pH est ajusté par ajout de HNO_3 ou de NaOH

Tableau 7-14: Récapitulatif des différentes méthodes de sorption du sélénium en batch.

Nom		Se ^{IV} ou Se ^{VI}	[Se] initial mol/L	[Se] initial at/nm ² *	Force ionique	m/V** g/L (He)	m/V** g/L (Go)
1Go, 1He (titrage en batch)	NL	0	0		0,1	8	7
1HeSe 4HeSe – 2GoSe	NL	Se ^{IV}	C1 = 4,06 10 ⁻⁴	2	0,1 0,01	16	6,1
6-12HeSe 7-121HeSe	NL	Se ^{IV}	C3 = 8,03.10 ⁻⁵ C2 = 2.10 ⁻⁵	0,4 0,1	0,01	16	6,1
8HeSe – 1GoSe	NL	Se ^{IV}	C2 = 2.10 ⁻⁵	0,46	0,01	3,4	1,3
9HeSe	L	Se ^{IV}	C1 = 4.10 ⁻⁴	2	0,01	16	6,1
13HeSe	NL	Se ^{IV}	C5 = 10 ⁻³	4,9	0,01	16	6,1
2HeSe 5HeSe	NL	Se ^{VI}	C1 = 3.7 10 ⁻⁴	1,8	0,1 0,01	16	6,1
10HeSe 3GoSe	L	Se ^{VI}	C1 = 3.7 10 ⁻⁴ C1 = 4.10 ⁻⁴	1,8 2	0,1 / 0,01	16	6,1
Iso HeSe IsoGoSe isotherme pH 2,5 – 4	NL	Se ^{IV}	C5 = 10 ⁻³ C6 = 3.10 ⁻³ C7 = 6.10 ⁻⁴ C8 = 8.10 ⁻⁴ C9 = 3.10 ⁻⁴ C10 = 5.10 ⁻⁴	4,9 14,8 2,95 4 1,5 2,45	0,01	16	6,1
Cinétique 25°C –50°C	NL	Se ^{IV}	C1 = 4,06 10 ⁻⁴	2	0,1	16	6,1

NL : poudres non lavées, L : poudres lavées au préalable par la procédure décrite au Chapitre 5

He fait référence aux sorptions sur l'hématite Alpha, Go fait référence aux sorptions sur la goethite BASF

* concentration initiale du sélénium rapportée à l'aire du solide à comparer à la densité de sites déterminée à partir des courbes de saturation en milieu acide ou basique de l'hématite, soit 1,2 at/nm² et de la goethite BASF, soit 1,7 at/nm² ** rapport masse de solide sur volume de solution

- **Cinétique et réversibilité**

La première étape de notre travail a consisté à établir la cinétique de sorption du sélénium Se^{IV} (principale forme chimique étudiée) à pH 7 et 3,5 afin de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre.

La cinétique de désorption de Se^{IV} a été mesurée sur l'hématite mise en contact au préalable avec une solution de sélénite de sodium à 4.10⁻⁴ M pendant 24 h (durée nettement supérieure au temps de contact minimum pour atteindre l'équilibre). Une fois filtrée et séchée, cette poudre est placée au contact d'une solution de NaNO₃ 0,1M dont le pH est ajusté à 12 (pH pour lequel la sorption est

quasiment nulle). Nous avons mesuré alors, en fonction du temps, la quantité de sélénium désorbé. On observe (**Figure 7-34**) que la cinétique de sorption du sélénium est extrêmement rapide dans un premier temps, puisqu'en moins d'une minute près de 90% de la quantité fixée en 24 h à pH 3,5 est fixée et près de 80% à pH 7. Parida et al. (1997) observent un fait similaire de même que Pierce (1982) pour la sorption des ions arsenate AsO_4^{3-} (As^{V}) sur un oxyde de fer amorphe. L'effet de la température est, par contre, peu visible compte tenu de la rapidité de la sorption.

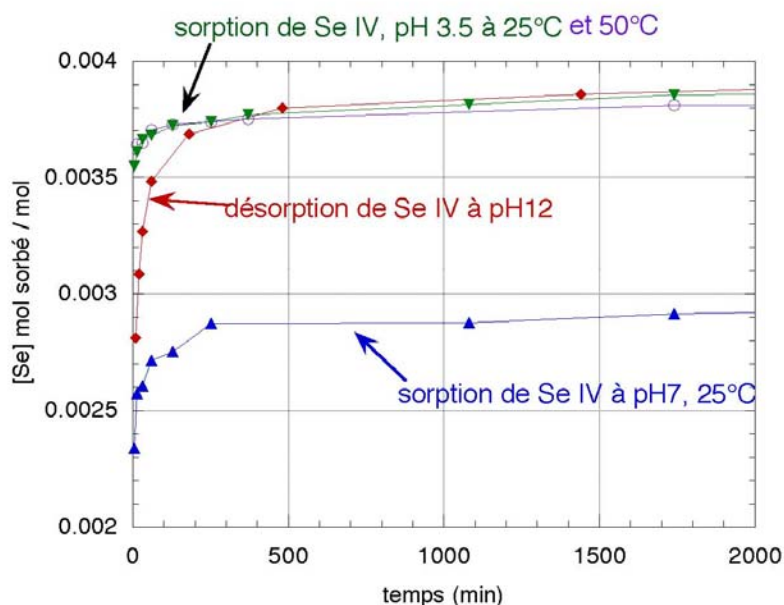


Figure 7-34: Cinétique de sorption de Se^{IV} sur l'hématite à pH 7 et 3,5 / à 25°C et à pH 3,5 à 50°C (quantité de sélénium sorbé sur le solide). Cinétique de désorption de Se^{IV} à pH 12 et 25°C (représentation de la quantité de sélénium relâché en solution en fonction du temps par une poudre d'hématite sur laquelle Se^{IV} a été préalablement sorbé à pH 3).

Au-delà de quelques minutes intervient une fixation beaucoup plus lente. Selon les observations de Barrow (1981) portant sur l'adsorption des phosphates, ce processus lent serait lié au phénomène de désorption qui est plus lent que l'adsorption. Hingston (1968) observe également que l'échange de la totalité des ions sélénite sorbés sur la goethite avec des espèces sélénite radioactives prend environ 7 jours. Nos propres résultats montrent effectivement que la désorption est plus lente que la sorption (courbe de "désorption" sur la **Figure 7-34**).

Pour compléter ces mesures, nous avons étudié la réversibilité de la sorption sur des échantillons après fixation de Se^{IV} pendant 24 h à différents pH (méthode 4HeSe). Ces échantillons ont été mis en contact pendant 24 h avec la solution NaNO_3 0,01M + NaOH à pH 12. On observe (**Figure 7-35**) une désorption quasiment totale, quel que soit le pH de la sorption, contrairement à Hingston et al. (1974) qui observent une désorption partielle des ions sélénite et totale des ions **sélénate** et à Su et Suarez (2000) qui observent une désorption partielle de Se^{IV} et Se^{VI} . Notre résultat serait donc en accord avec la description du mécanisme de complexation de surface.

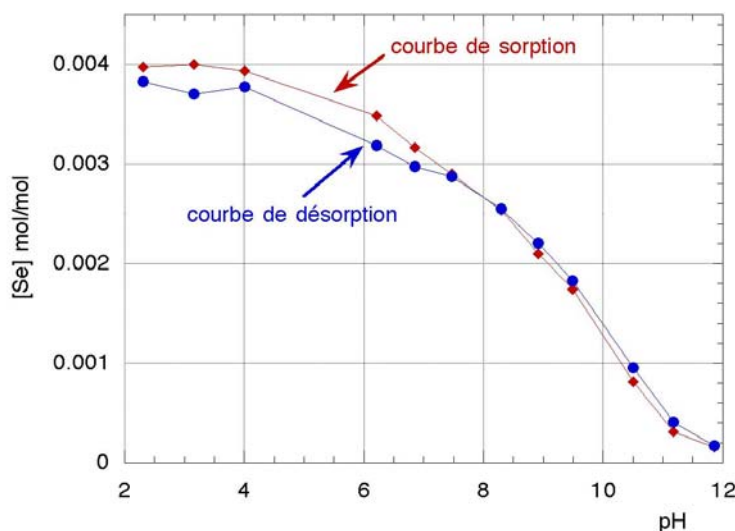


Figure 7-35 : Courbes de sorption/désorption de Se^{IV} sur l'hématite non lavée ($[\text{Se}]_i = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $I = 0,1 \text{ M}$). Quantité de sélénium dans le solide (sorption) ou dans la solution (désorption) en mol par mol d'hématite en fonction du pH de la sorption.

Finalement, cette propriété de sorption des oxy-hydroxydes de fer, c'est-à-dire une cinétique de sorption extrêmement rapide, est un atout pour ce qui est de réduire la circulation des éléments toxiques dans l'environnement. Il suffirait, en effet, d'un simple contact, par exemple, entre l'eau d'une rivière qui s'écoule et des particules d'oxydes de fer présents dans presque tous les milieux, pour capter une grande partie du sélénium potentiellement toxique à forte concentration.

Même si la désorption de Se^{IV} est plus lente que l'adsorption, la désorption totale du sélénium initialement fixé est en revanche un inconvénient lorsque le but recherché est l'immobilisation durable des éléments toxiques ou radioactifs pour éviter leur migration dans le milieu naturel jusqu'à l'homme.

- **Influence de la force ionique et de l'état d'oxydation du sélénium**

Les résultats reportés sur la **Figure 7-36** montrent que :

- ✓ les quantités de Se^{IV} sorbées sont plus élevées que Se^{VI} pour une même concentration et un même pH. Dans le cas de Se^{IV} , la saturation des sites, dont le nombre correspond approximativement au nombre de sites acide-base, est atteinte alors que dans le cas de Se^{VI} , on reste loin de la saturation.,
- ✓ la quantité sorbée augmente progressivement quand le pH diminue, ce qui est conforme à un mécanisme de complexation de surface, pour des espèces anioniques. La sorption de Se^{VI} se produit uniquement au-dessous du PZC, alors celle de Se^{IV} reste non négligeable même au-dessus de ce point,
- ✓ la force ionique n'a aucune influence sur la sorption de Se^{IV} alors qu'on observe une baisse de la quantité de Se^{VI} sorbé lorsque I augmente.

Ces observations suggèrent que les liaisons mises en jeu entre les ions sélénite et les sites de surface sont plus fortes que les liaisons mises en jeu avec les ions **sélénate**. Compte tenu de l'influence ou non de la force ionique, les ions Se^{VI} se sorberaient plutôt par complexation de sphère externe et Se^{IV} par complexation de sphère interne.

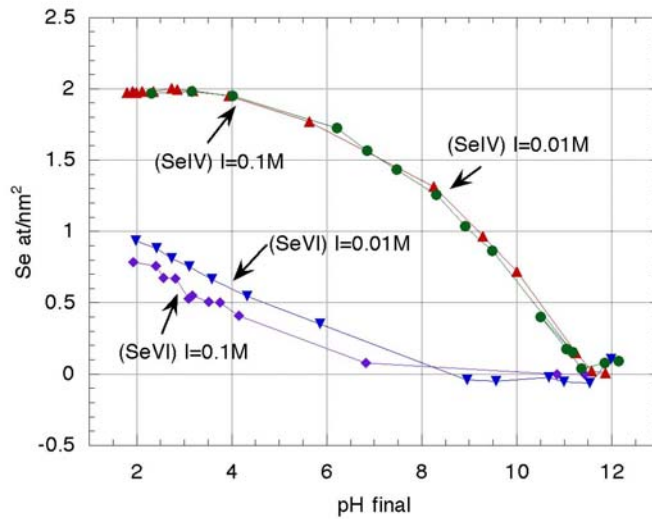


Figure 7-36: Comparaison de la quantité de Se^{IV} et Se^{VI} sorbée sur l'hématite en fonction du pH pour deux forces ioniques et pour une même concentration initiale en sélénium : $[\text{Se}] = 4.10^{-4}$ mol/L.

7.2.2 Comparaison de la sorption du sélénium sur goethite et hématite

- Influence du pH et de la concentration en sélénium (IV)**

L'influence de la concentration initiale en sélénium a été étudiée en choisissant des concentrations situées de part et d'autre de $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, soit 2 at/nm^2 , correspondant approximativement à la densité de sites acide-base déterminée lors des titrages potentiométriques. Le but était de comparer cette densité de sites à la concentration maximale de Se^{IV} que le solide est capable de fixer.

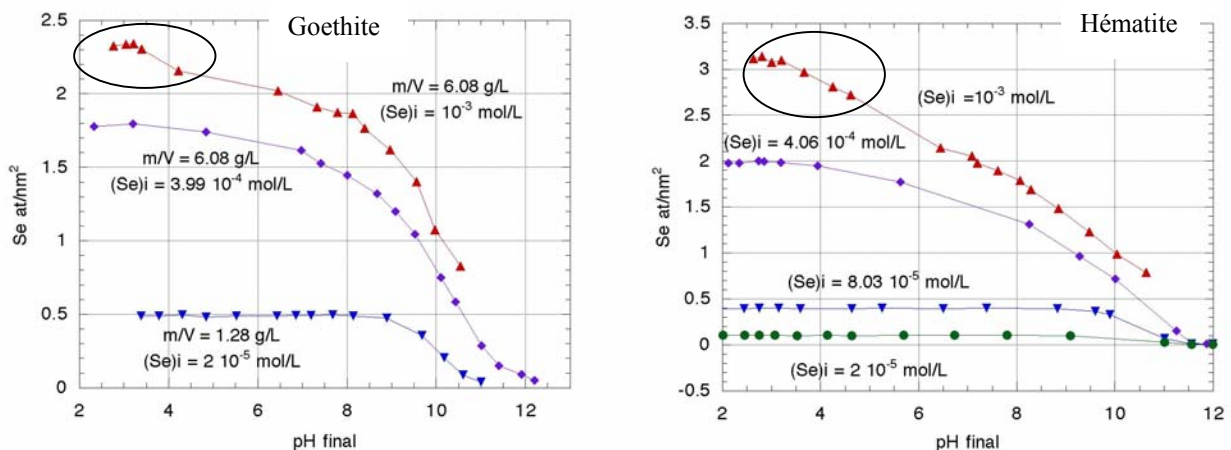


Figure 7-37 : Comparaison de la quantité de Se^{IV} sorbée sur la goethite BASF (à gauche) et sur l'hématite Alfa (à droite) non lavées en fonction du pH pour plusieurs concentrations initiales de sélénium (NaNO_3 0,01M). Les rapports masse sur volume sont indiqués pour la goethite et sont de 16 g/L pour l'hématite. Compte tenu des surfaces spécifiques de la goethite et de l'hématite, 16 g/L et 6,08 g/L correspondent tout deux à $121 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le comportement de la goéthite et de l'hématite pour les concentrations inférieures ou égales à $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L s'avère très proche. Des différences apparaissent à forte concentration et pH acide, où les quantités de sélénium sorbé sont plus élevées sur l'hématite que sur la goéthite, avec respectivement 3,1 et 2,4 at/nm². Une sorption non négligeable est observée même au-dessus du PZC.

- **Influence des impuretés et compétitions**

L'influence d'un lavage préalable, suivant la procédure décrite pour les titrages acide-base au Chapitre 5, est très faible, alors qu'elle était très marquée sur les courbes de titrage et les paramètres acido-basiques (**Figures 7-23 et 7-24 et Tableau 7-12**). Pour la sorption du sélénium, l'effet semble un plus marqué sur la goéthite, notamment entre pH 6 et 9, que sur l'hématite.

Nous avons attribué la forte influence du lavage sur les courbes de titrage essentiellement à la présence des sulfates. Ceux-ci pourraient intervenir également lors de la sorption du sélénium. L'effet est sans doute moins important sur l'hématite, car la quantité de sulfates y est plus faible. Brown et Carter (1969) observent, par contre, une différence de sorption de Se^{IV} lorsque la concentration en sulfate est élevée. Si cet effet est moins visible sur l'hématite, c'est aussi peut-être parce que les ions sulfate y sont sorbés plus fortement.

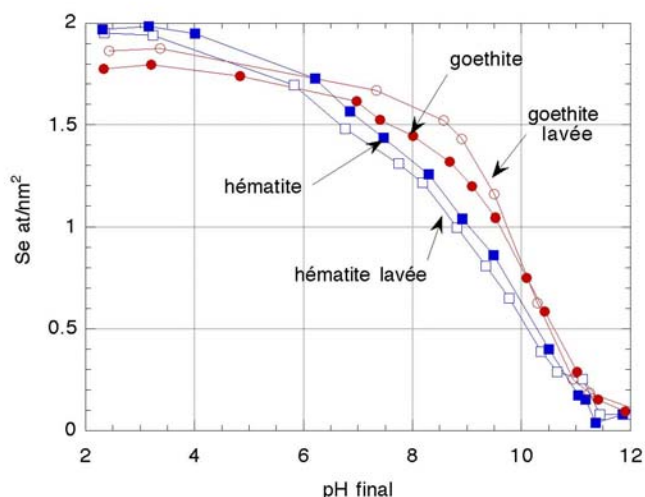


Figure 7-38 : Influence du lavage des poudres sur la quantité de Se^{IV} sorbé ($[Se]_{initial} = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $I = 0,01M$) en fonction du pH pour la goéthite et l'hématite lavées ou non lavées.

Pour étudier plus en détail la compétition sulfate-sélénite, nous avons mesuré l'influence de la sorption du sélénium sur la désorption du sulfate présent initialement sur les poudres de goéthite et d'hématite (**Figure 7-39**). Si la présence des sulfates influence peu la sorption de Se^{IV}, en revanche, la présence de ce dernier élément a un effet marquant sur la désorption des ions **sulfate**. Il existe bien une compétition entre les sulfates et les ions sélénite, et cette compétition semble être en faveur du sélénium. On note également que pour la goéthite BASF lavée (de même que pour l'hématite lavée qui n'est pas pas représentée ici), les sulfates ont pratiquement disparu en solution, ceux-ci ayant été presque totalement éliminés par le lavage préalable.

De plus, la désorption des sulfates à pH 2 -2,5 semble plus faible sur l'hématite (66% au maximum) que sur la goethite (80% au maximum) pour $[Se^{IV}]_i = 4 \cdot 10^{-4}$ M, ce qui confirme l'hypothèse d'une sorption plus forte des sulfates sur l'hématite que sur la goethite.

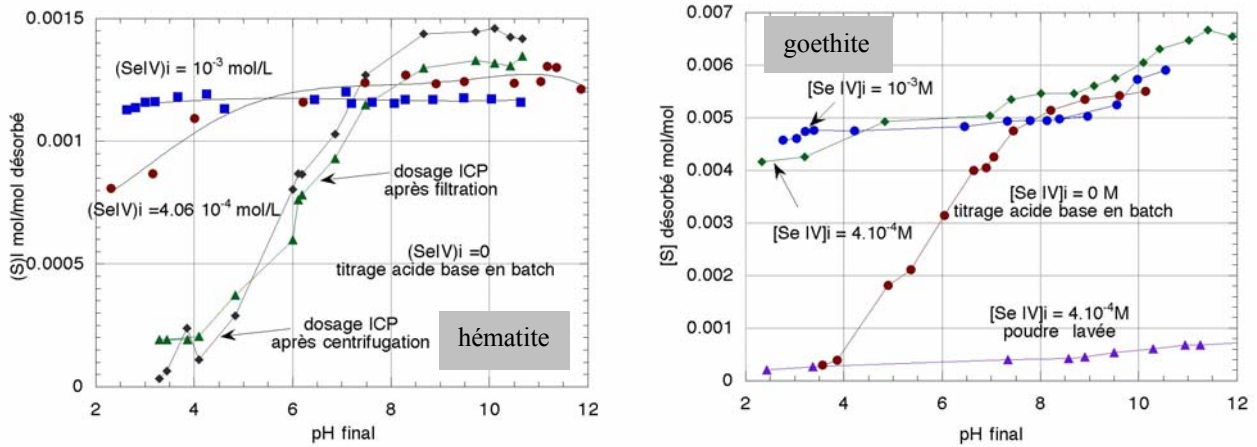


Figure 7-39: Influence de la concentration initiale en sélénium dans la solution sur la désorption des sulfates présents sur l'hématite et la goethite non lavées. Représentation de la quantité de sulfate désorbé lorsque $[Se^{IV}]_i = 0, 4 \cdot 10^{-4}$ et 10^{-3} M ($NaNO_3$ 0,01M et 24 h d'agitation) en fonction du pH. Comparaison avec une goethite lavée.

Par ailleurs, l'augmentation de la force ionique favorise la désorption des sulfates en présence de Se^{IV} (**Figure 7-40**). Ce comportement renforce l'idée que des interactions du type électrostatique gouvernent la sorption des sulfates sur l'hématite. Les complexes formés par les sulfates sur l'hématite ne seraient donc uniquement du type sphère interne (voir la Partie 7.1, l'influence des impuretés sur les titrages potentiométriques).

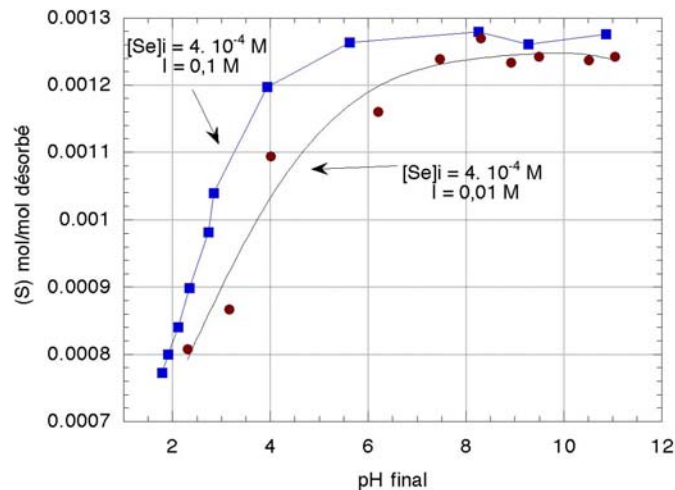


Figure 7-40: Influence de la force ionique de la suspension d'hématite sur la désorption des sulfates en présence de sélénium ($[Se^{IV}]_i = 4 \cdot 10^{-4}$ M, $I = 0,1$ et $0,01$ M).

Nous avons étudié, de la même manière, l'influence du sélénium sur la désorption du calcium. Par rapport aux sulfates, l'effet est inverse : la présence de sélénium abaisse la désorption du calcium présent sur la poudre (**Figure 7-41**). Rappelons que nous avons expliqué la forte désorption à pH acide sans sélénium par la dissolution de composés tels que $CaCO_3$.

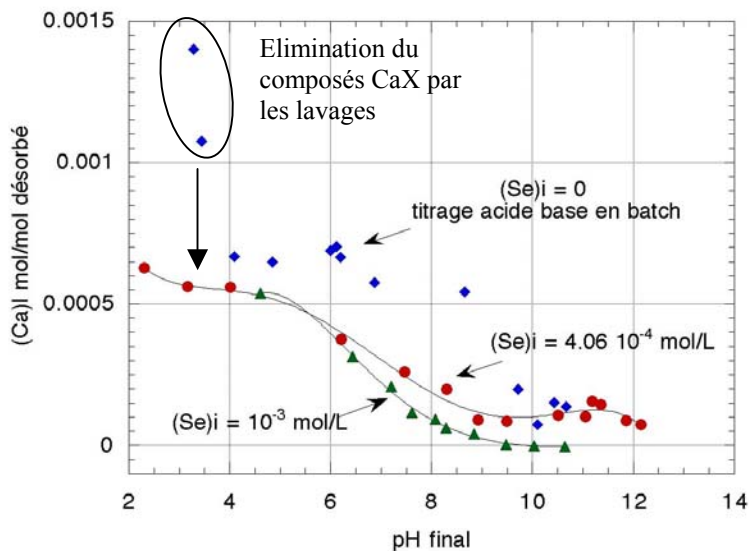


Figure 7-41 : Influence du sélénium sur la désorption du calcium présent sur l'hématite Alpha non lavée pour $[Se]_i = 0, 4.10^{-4}$ et 10^{-3} M ($NaNO_3$ 0,01M et 24 h d'agitation).

La désorption plus faible de Ca^{2+} pourrait être expliquée, en fait, par l'augmentation de la charge négative de la surface une fois le sélénium sorbé.

Nous avons voulu également connaître l'influence de l'état d'oxydation du sélénium sur la désorption du calcium et des sulfates (**Figure 7-42**).

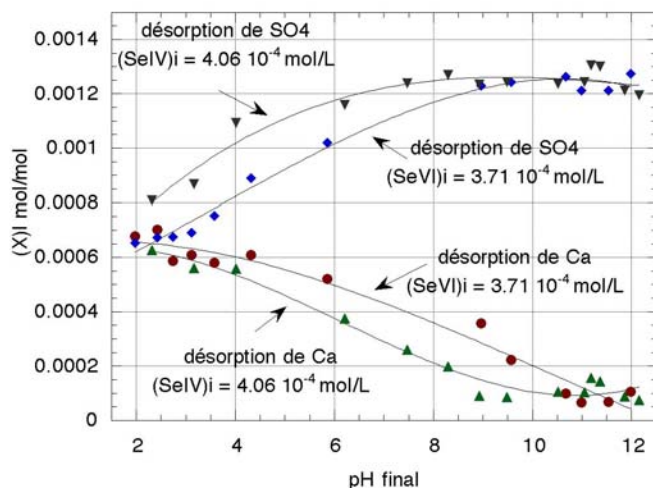


Figure 7-42 : Influence de la forme chimique du sélénium (état d'oxydation Se^{IV} ou Se^{VI}) sur la désorption du calcium et des sulfates présents sur l'hématite Alpha non lavée ($NaNO_3$ 0,01M et 24 h d'agitation).

Se^{VI} a une plus forte influence que Se^{IV} sur la désorption du calcium, probablement parce qu'il se sorbe en moins grande quantité. Par conséquent, il rend la surface moins négative. Pour les sulfates, l'effet est inverse, car Se^{IV} a un effet de compétition plus élevé que Se^{VI} . Cependant, l'effet relativement voisin de ces deux espèces, alors que les quantités sorbées sont très différentes ainsi que l'effet de la force ionique, nous donne à penser que les processus de sorption sont différents : interactions plutôt électrostatiques pour Ca^{2+} , SO_4^{2-} et Se^{VI} , moins électrostatiques pour Se^{IV} . Pour les anions, l'ordre d'affinité serait :

sélénite > sélénate > sulfate

Nous n'avons pas étudié la compétition avec les carbonates, qui sont plus difficiles à doser en solution. Notons, cependant, que, d'après les études de titrage acide-base, ils jouent un rôle moins importants que les sulfates, notamment pour la goéthite BASF. De plus, la réalisation des expériences en batch s'est faite en sac à gants ce qui a permis de minimiser leur impact lors des sorptions. Néanmoins une compétition entre les sulfates, les carbonates et les ions sélénite, n'est pas à exclure. Seuls Balistreri et Chao (1987) ont montré l'influence des carbonates sur la sorption des ions sélénite sur la goéthite (à pH 7,8 et pour de forte concentration en carbonate $[\text{CO}_3] > 10^{-3} - 10^{-2} \text{ M}$). Une compétition cations-carbonates a également été mise en évidence plusieurs fois. Ostergren (2000) pour la sorption de Pb^{2+} sur la goéthite et Kohler (1999) pour la sorption de Np^{V} ont montré par exemple la formation d'un complexe ternaire $\text{Fe-O-NpO}_2(\text{OOCOH})_2^{2-}$.

7.2.3 Apport de l'XPS dans l'étude des sorptions

L'XPS a été utilisée, comme pour les apatites, pour préciser la forme chimique du sélénium et pour le localiser dans les couches superficielles du solide. Les spectres XPS sur les poudres d'hématite après sorption de sélénium Se^{IV} (poudres correspondant au batch HeSe1) ont permis de suivre l'évolution de la concentration superficielle du sélénium (voir **Figure 7-43**). De la même manière que pour l'apatite, une relation linéaire existe entre les aires des pics photoélectriques Se3p et les pics Auger SeL3M45M45. De plus, le degré d'oxydation du sélénium sorbé à partir d'une solution de Se^{IV} , n'est pas modifié, et ne se réduit pas sous faisceau, contrairement au cas de l'apatite. Aucune mesure XPS n'a été réalisée sur Se^{VI} .

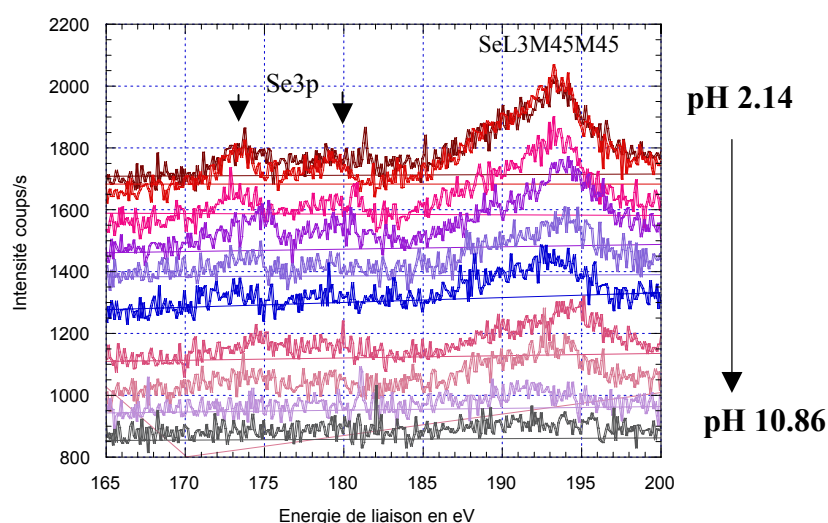


Figure 7-43: Evolution des spectres XPS du sélénium Se^{IV} (pic SeL3M45M45 et Se3p) obtenus sur différents échantillons d'hématite Alpha (non lavée) en fonction du pH de la solution de sélénite de sodium mise en contact avec la poudre (sorption HeSe1 dans le **Tableau 7-14**)

Nous avons représenté sur la **Figure 7-44**, parallèlement à la courbe de sorption obtenue par ICP/OES, la courbe de sorption obtenue à partir des rapports des intensités $I(\text{SeL3M45M45}) / I(\text{Fe2p})$. Diviser par l'aire du pic Fe2p, qui en principe doit rester constant d'un échantillon à l'autre, permet de normaliser l'aire du pic attribué au sélénium. La valeur brute du rapport ainsi calculé n'a pas de sens physique, mais son évolution est semblable à la courbe de sorption déterminée par ICP/OES.

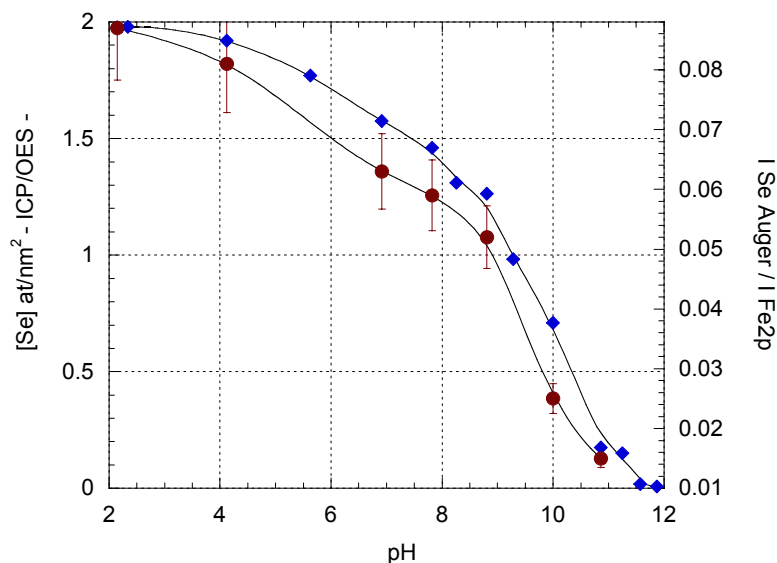
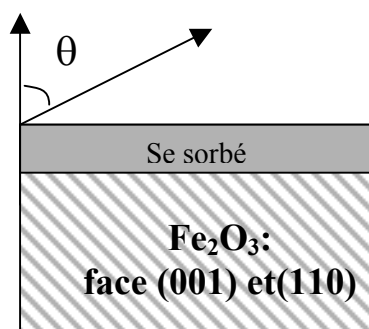


Figure 7-44 : Comparaison de la quantité de Se^{IV} sorbé sur l'hématite obtenue en analysant les filtrats des batchs par ICP/OES (échelle de gauche) et du rapport ISe/IFe mesuré par XPS sur les poudres après filtration et séchage (échelle de droite) en fonction du pH. Les barres d'erreur correspondent à une erreur de 10 % sur l'aire des pics Se Auger. Nous avons fait correspondre arbitrairement les maxima des deux courbes.

Pour localiser les ions sélénite, sorbés sur l'hématite, nous avons modélisé, comme dans le cas de l'apatite, à l'aide des formules de quantification développées au **Chapitre 4**, le rapport $I(\text{Se}3p)/I(\text{Fe}2p)$, compte tenu de la quantité de sélénium sorbé mesurée par ICP/OES, de la structure cristallographique de l'hématite et de la morphologie des particules.



Les cristallites d'hématite ont un diamètre moyen de 150 nm. Or le libre parcours moyen des photoélectrons Fe2p dans l'hématite est de l'ordre de 1,7 nm (voir **Annexe 6**). On peut assimiler dans ce cas la surface des particules à un plan (voir schéma ci - contre). Par conséquent, nous avons choisi un modèle du type 'modèle en couche' pour simuler le rapport $I(\text{Se})/I(\text{Fe})$. Ce modèle est décrit en **Annexe 8**.

Les particules d'hématite ne présentant pas de faces cristallographiques bien définies, nous avons fait un calcul séparé pour chacune des faces $\{001\}$, $\{100\}$ et $\{110\}$, puis comparé les résultats. La structure cristallographique ainsi que la description en terme de couche d'épaisseur d contenant une densité x de Fe par nm^2 est donnée au **Chapitre 5**.

Tableau 7-15: Comparaison des rapports I (Se3p)/ I (Fe2p) simulés à l'aide du modèle 2 et du rapport expérimental obtenu sur un échantillon d'hématite Alpha avec du sélénium sorbé.

Type de face	[Se] sorbé mesure par ICP/OES	Rapport expérimental : $\frac{I_{Se3p}}{I_{Fe2p1/2}} = 0.025 \pm 0.005$	
Rapport simulé :			
Faces {001}	1,98 at Se / nm² (sorption maximale)	Cas(1)	0,027
		Cas(2)	0,051
Faces {100}		Cas(1)	0,037
		Cas(2)	0,047
Faces {110}		Cas(1)	0,059
		Cas(2)	0,094

Cas (1) : calcul en positionnant les premiers atomes de fer en surface ($z = 0$)

Cas (2) : calcul en positionnant les atomes de fer à une distance d de la surface
($d =$ épaisseur d'une couche).

Si on suppose que les atomes de sélénium sont situés en extrême surface (c'est-à-dire que son signal n'est pas atténué par le matériau) et que les faces parallèles aux plans {001}, {100} ou {110} qui constituent la surface sont orientées de manière aléatoire par rapport au détecteur (calcul en faisant une moyenne sur les angles d'inclinaison $\varphi = 0 - 80^\circ$), on trouve les valeurs données dans le **Tableau 7-15**, à comparer au rapport expérimental, qui est égal à 0,025 pour un échantillon de poudre où la sorption du sélénium est maximale. Le **Tableau 7-15** comporte deux valeurs pour chaque face : le cas (1) suppose que les premiers atomes en surface sont constitués de fer, alors que le cas (2) suppose que les premiers atomes en surface sont constitués d'oxygène. C'est le cas (2) qui est le plus réaliste, compte-tenu de la structure de surface de l'hématite (Koretski, 1998) et que, de toute façon, les atomes de fer superficiels sont en principe hydratés en surface (Jones, 2000).

Les rapports simulés correspondant au cas le plus réaliste sont plus élevés que le rapport expérimental. Ceci signifie que le sélénium serait en majorité **en extrême surface**, mais que des atomes auraient légèrement migré vers le volume du solide. Par contre, une distribution de sélénium sur des plans internes au cristal, donne des rapports beaucoup plus petits que le rapport expérimental et doit être exclue.

Cette modélisation est toutefois très approximative car nous ne connaissons pas la nature exacte des faces cristallographiques à la surface des particules d'hématite. De plus, les impuretés présentes éventuellement en surface peuvent être responsables d'une atténuation du signal. Nous pouvons donc conclure que le sélénium est soit totalement, soit majoritairement, en extrême surface, ce qui est en accord avec une complexation de sphère interne ou externe. Le résultat est différent de celui obtenu pour les apatites, où une pénétration dans le volume avait été détectée. Cette comparaison valide d'ailleurs le modèle que nous avons élaboré.

Il serait intéressant de poursuivre ce type de calcul en effectuant des mesures sur la goethite, poudre dont les faces sont beaucoup mieux définies, ainsi que sur des cristaux d'hématite dont la taille atteint le centimètre

7.2.4 Mécanisme de sorption du sélénium

• Mécanisme et sites de sorption

Les courbes de sorption en fonction du pH (**Figure 7-36**) semblaient montrer que la quantité de Se^{IV} sorbé pouvait dépasser la densité de sites déterminée par titrage acide-base. Nous avons complété ces mesures en augmentant la concentration initiale de sélénium dans les solutions, dans le domaine des pH acides (**Figure 7-45**). La quantité sorbée augmente encore, sans qu'on ait atteint une limite. Un tel phénomène pourrait indiquer la présence d'un mécanisme de sorption à forte concentration, différent de la complexation de surface sur les sites acido-basiques. Ces observations sont communes à la goethite et à l'hématite, avec toutefois, une concentration fixée plus élevée sur cette dernière. Cet autre processus pourrait correspondre à une sorption sur d'autres sites ou à une précipitation.

En ce qui concerne une précipitation éventuelle, la solubilité de l'oxyde augmentant à pH acide, Fe^{3+} pourrait précipiter pour donner par exemple $\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($K_s = 10^{-20}$ à 10^{-31} d'après Danpat, 1995). Toutefois, la quantité fixée reste encore très élevée, même pour des pH proches de la neutralité, où la solubilité est négligeable.

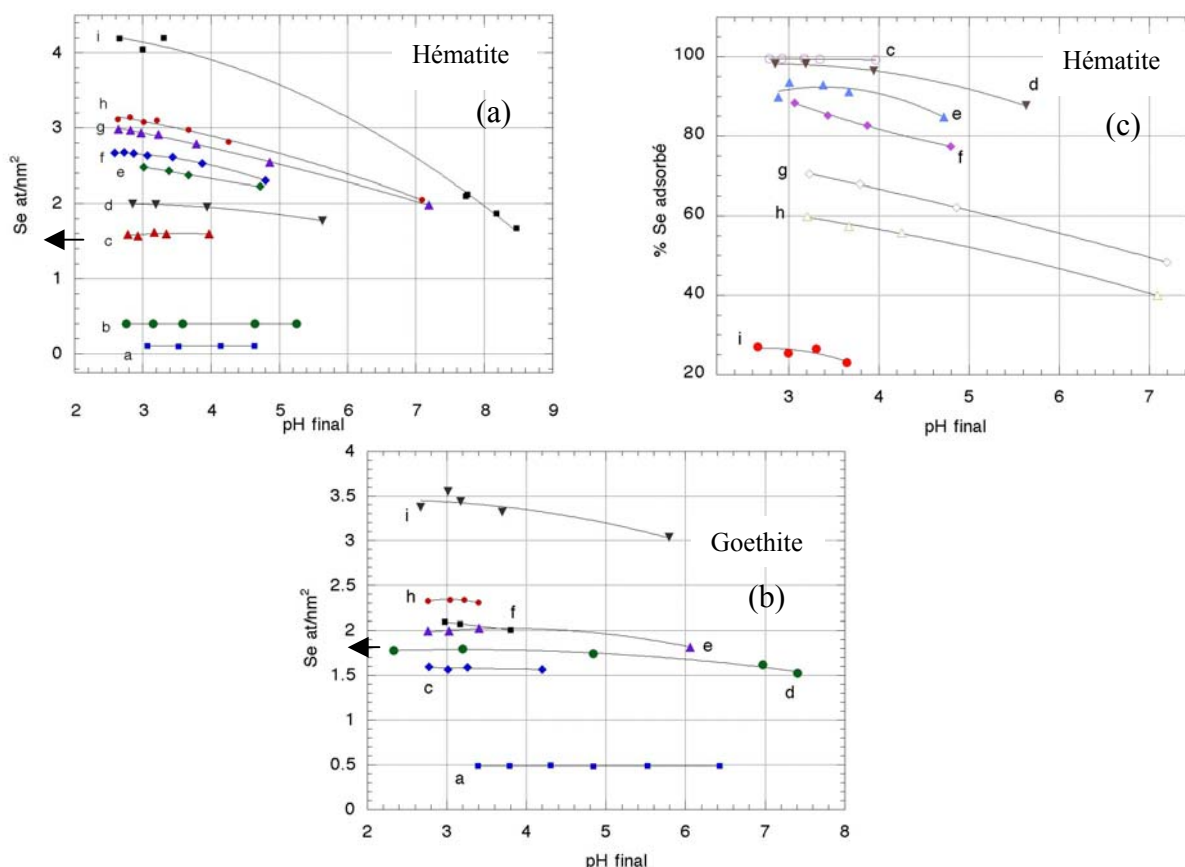


Figure 7-45: Quantité de sélénium sorbé sur l'hématite Alpha (a), (et pourcentage fixé (c)) et sur la goethite BASF (b) (poudres non lavées) en fonction du pH. Les concentrations a, b, c, d, e, f, g, h, i étudiées correspondent respectivement à $2 \cdot 10^{-5}$ M, $8 \cdot 10^{-5}$ M, $3 \cdot 10^{-4}$ M, $4 \cdot 10^{-4}$ M, $5 \cdot 10^{-4}$ M, $6 \cdot 10^{-4}$ M, $8 \cdot 10^{-4}$ M, 10^{-3} M, $3 \cdot 10^{-3}$ M. Les flèches indiquent la densité de sites déterminée par titrage acide-base.

L'autre mécanisme pourrait faire intervenir des sites OH non réactifs pour les protons. En effet, la densité de sites déterminée par titrage potentiométrique est très inférieure à celle résultant des données cristallographiques (5 à 16 at/nm² pour l'hématite, **Tableau 3-4** du **Chapitre 3**) ou bien mesurée par XPS (5 à 10 at/nm² pour l'hématite, **Tableau 7-6** du **Chapitre 7**).

Une telle hypothèse remet en cause, cependant, les bases même des méthodes de modélisation où la densité des sites qui participent aux réactions de complexation de surface est prise égale à la densité des sites déterminée à partir des réactions acide-base. On peut résoudre le problème en augmentant arbitrairement la densité de sites acide-base ou en introduisant deux types de sites. Ainsi, Dzombak (1990) introduit des sites forts notés $\equiv\text{Fe}(\text{s})\text{OH}$ et des sites faibles notés $\equiv\text{Fe}(\text{w})\text{OH}$.

- **Types de complexes formés par les ions sélénite (et les ions sélénate) en surface de la goethite et de l'hématite**

Nous avons montré, d'une part, grâce aux analyses XPS que les ions sélénite se situaient en extrême surface et que, d'autre part, la cinétique de sorption ou de désorption est extrêmement rapide. Ces observations vont dans le sens d'une complexation de surface. De plus, comme pour toutes les espèces anioniques, les courbes de sorption du sélénium montrent une lente diminution des quantités fixées lorsque le pH augmente plutôt qu'une chute abrupte comme c'est le cas pour les cations (Sigg et Stumm, 1980, Nilsson, 1992).

Reste à déterminer la nature des complexes formés, complexe de sphère interne ou externe, de type monodentate, bidentate binucléaire ou bidentate mononucléaire. L'illustration de ces différentes possibilités avec les ions sélénate et sélénite est donnée en **Annexe 10**.

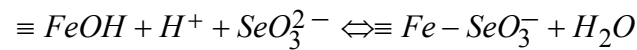
Plusieurs méthodes nous apportent des indications pour orienter notre choix parmi les différents complexes possibles :

- Le tracé des courbes de Kurbatov,
- L'influence de la force ionique,
- La cinétique des réactions de sorption varie également en fonction du type de complexe formé,
- Les mesures spectroscopiques (EXAFS et ATR-FTIR in situ) nous apportent de précieuses indications. N'ayant pas procédé à ce type de mesure dans le cadre de ce travail, nous nous référerons à la bibliographie,
- Enfin les résultats de modélisations contribuent également à préciser le type de complexe.

➤ **Tracé des courbes de Kurbatov dans le cas de l'hématite**

Les courbes de Kurbatov, établies d'après le modèle de sorption par échange d'ions (voir 2), permettent d'accéder à la stoechiométrie de la réaction. Cette approche est valable pour un faible taux de recouvrement.

Si on suppose que les ions SeO_3^{2-} s'échangent avec les groupements OH de surface en faisant intervenir $1 \equiv \text{FeOH}$ et un sélénite :



$$K_{app} = \frac{[\equiv \text{Fe} - \text{SeO}_3^-]_s}{[\equiv \text{FeOH}]_s [\text{SeO}_3^{2-}] (\text{H}^+)}$$

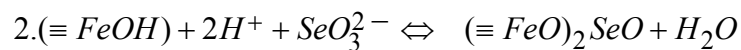
$$(K_d) = \frac{[\equiv \text{Fe} - \text{SeO}_3^-]_s}{[\text{SeO}_3^{2-}]} = K_{app} (\text{H}^+) [\equiv \text{FeOH}]_{tot}$$

A faible taux de recouvrement :

$$[\equiv \text{FeOH}]_s = [\equiv \text{FeOH}]_{tot}$$

$$\log(K_d) = \log K_{app} + \log [\equiv \text{FeOH}]_{tot} \quad (-pH)$$

Si on suppose maintenant que l'échange fait intervenir $2 \equiv \text{FeOH}$ et un sélénite, on obtient :



$$\log(K_d) = \log K_{app} + 2 \log [\text{FeOH}]_{tot} \quad (-2pH)$$

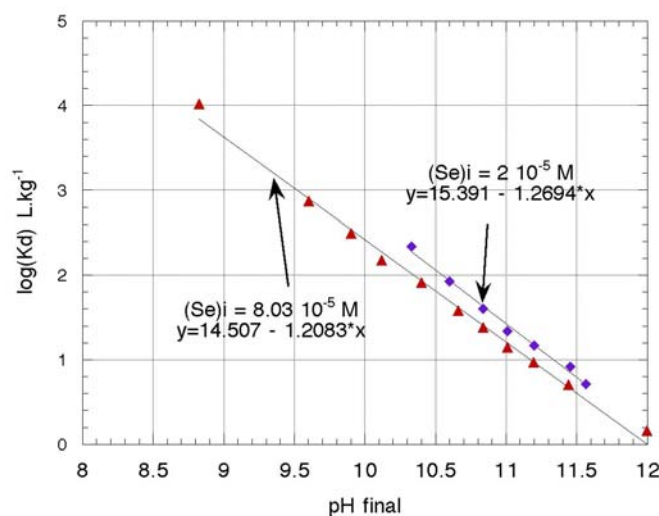


Figure 7-46 : Courbes de Kurbatov représentant la variation du coefficient de distribution de Se^{IV} en fonction du pH sur l'hématite Alpha non lavée avec $[\text{Se}]_i = 2 \cdot 10^{-5}$ et $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Compte tenu de la spéciation de Se^{IV} dans le domaine de pH considéré, le coefficient de distribution K_d correspond au sélénium total en solution. Les droites représentées sur la **Figure 7-46** ont une pente de 1,2, ce qui serait en faveur d'un complexe de type monodentate sur l'hématite, dans le domaine des faibles taux de recouvrement en Se^{IV} .

➤ **Influence de la force ionique**

La non dépendance ou la dépendance par rapport à la force ionique sont en faveur de complexes de sphère interne pour Se^{IV} et de complexes de sphère externe pour Se^{VI} . Ces résultats sont conformes aux travaux précédents réalisés sur la goethite (Hingston, 1971, Balistrieri, 1987, Su, 2000).

Cependant, l'influence ou non de la force ionique sur les courbes de sorption ne peut pas être considérée comme un critère réellement déterminant pour distinguer un complexe de sphère interne d'un complexe de sphère externe d'après Su et Suarez (2000) ou Charlet et Manceau (1994).

➤ **Mesures cinétiques**

Les résultats obtenus par Zhang et Sparks (1990), sur la goethite, en utilisant une méthode de relaxation de pression ("pressure jump relaxation") confirment les hypothèses émises à partir des observations sur l'effet de la force ionique. Ils montrent que la sorption des ions sélénate se caractérise par un seul temps de relaxation associé à la formation d'un complexe de sphère externe et à la protonation des sites, phénomènes qui se produiraient simultanément. La sorption des sélénites se caractérise, par contre, par deux temps de relaxation, le premier associé à la formation d'un complexe de sphère externe et le second à l'échange de ligand.

➤ **Résultats des mesures spectroscopiques**

Hayes et al. (1987) sont les premiers à donner des indications concernant le type de complexe formé par les sélénates ou les sélénites en surface de la goethite à partir des mesures EXAFS réalisées in situ. Afin d'obtenir des signaux EXAFS exploitables, le taux de recouvrement de la poudre doit être élevé. Hayes et al., de même que Brown et al. (1989) montrent ainsi que Se^{VI} forme des liaisons faibles qui s'apparentent à des **complexes de sphère externe** alors que les ions sélénite Se^{IV} se sorbent en surface en formant un **complexes bidentates binucléaires**. Charlet et Manceau (1994) mettent en évidence dans le cas de la sorption de Se^{VI} des complexes de sphère interne de type bidentate mononucléaire et bidentate binucléaire. Plus récemment, Peak et Sparks (2002) montrent que les complexes formés par Se^{VI} sur la goethite et l'hématite sont de nature différente. Dans le premier cas, les complexes seraient un mélange de type sphère interne et externe alors que, dans le second cas, les complexes seraient de type sphère interne ce qui est contraire aux hypothèses émises à partir de l'influence de la force ionique.

Une étude par ATR/FTIR (Attenuated Total Reflectance/ Fourier Transform InfraRed) menée par Su et Suarez (2000) a permis de mettre en évidence un **complexe bidentate pour Se^{VI}** sorbé sur un oxyde de fer amorphe (résultats similaires obtenus lors de l'analyse des poudres humides ou sèches). Les analyses par DRIFT (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform) révèlent l'existence d'un **complexe bidentate binucléaire de Se^{IV}** sur la goethite et les oxydes de fer amorphes. Wijnja (2000) en comparant les résultats obtenus par ATR/FTIR et Raman sur des oxydes de fer montre que les ions sulfate et sélénate se sorbent préférentiellement un ou des complexes monodentates à $\text{pH} < 6$ et des complexes de sphère externe à $\text{pH} > 6$.

Cette comparaison bibliographique montre que la nature des complexes est encore l'objet de discussions. Il n'est même pas certain que les ions sélénate se sorbent uniquement par complexe de sphère externe. Ces divergences pourraient être dues à des différences dans les taux de recouvrement utilisés dans les différentes études.

7.2.5 Modélisation de la sorption du sélénium

La modélisation des courbes de sorption apporte des indications complémentaires concernant le type de complexe formé selon les possibilités d'ajustement ou non des courbes expérimentales.

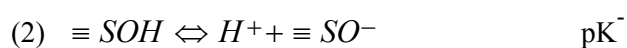
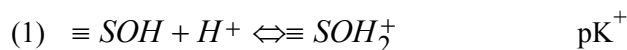
Davis et Leckie (1980) montrent que les courbes de sorption des ions sélénate et sulfate sur $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sont identiques pour une concentration initiale égale à 10^{-5}M . Ces deux espèces ont des comportements similaires et l'ajustement des courbes de sorption à l'aide du modèle **2-pK** (TLM) est réalisé en utilisant un complexe de sphère interne **monodentate chargé** ($\equiv\text{Fe-O-XO}_2^-$) et **non chargé** (Fe-O-HXO_2) – $X = \text{S}$ ou Se .

Hayes et al. (1988) utilisent le même modèle pour ajuster des courbes de sorption de Se^{IV} et Se^{VI} . Ils trouvent que les meilleurs ajustements sont obtenus par des complexes de sphère externe avec SeO_4^{2-} et HSeO_4^- pour Se^{VI} et par des complexes de sphère interne du type $-\text{SeO}_3^-$ et $-\text{SeO}_3^-$ formant des paires d'ions avec Na^+ , pour Se^{IV} .

Il n'entrait pas dans le cadre de ce travail d'effectuer une modélisation exhaustive, en comparant un grand nombre de modèles. Nous avons choisi d'utiliser le modèle **2-pK** et le modèle électrostatique à capacitance constante (CCM), à l'aide du logiciel FITEQL, en se limitant à Se^{IV} sorbé sur hématite.

➤ **Choix des paramètres**

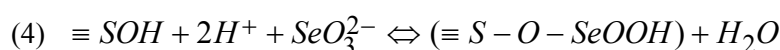
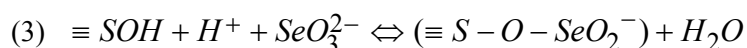
- La capacitance C1 est un paramètre à ajuster
- On tient compte des réactions acido-basiques (1) et (2) en introduisant les constantes K^+ et K^- dans le modèle en tant que paramètres fixes.



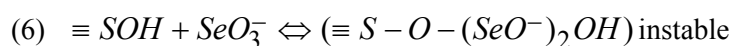
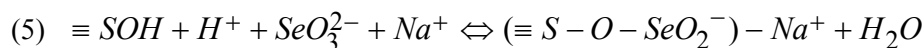
Pour l'hématite non lavée, les valeurs K^+ et K^- introduites correspondent à 6,80 et 7,80.

- Les complexes de sphère internes suivants peuvent être considérés :

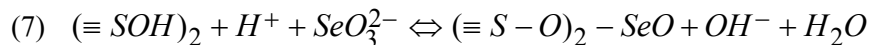
Monodentates :



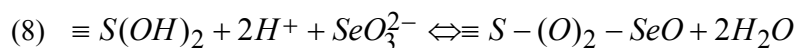
éventuellement :



Bidentate binucléaire :



Bidentate mononucléaire :



Dans les ajustements, nous avons considéré les complexes correspondants aux réactions (3), (4), (7).

- **La densité de sites réactifs N_s est un paramètre imposé dans la modélisation**

Nous avons mentionné le problème qui apparaît lors des sorptions à forte concentration en ions sélénite, c'est-à-dire la sorption d'une quantité de sélénium supérieure à la densité de sites protonables déterminés par titrage acide-base. Or, pour que la modélisation puisse se faire, la quantité maximale d'éléments sorbés $[X]_{MAX}$ doit être inférieure ou égale à la densité des sites protonables, sous peine de non convergence du programme d'ajustement.

Dans le cas des modélisations pour $[Se]_{init} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L (0,1 at/nm²) et $[Se]_i = 8 \cdot 10^{-5}$ mol/L (0,4 at/nm²), nous avons introduit les valeurs trouvées précédemment par titrage potentiométrique soit 1,2 at/nm² pour l'hématite.

Dans le cas des modélisations pour $[Se]_{init}$ supérieure ou égale à $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L (2 at/nm²), nous avons utilisé, selon le modèle décrit par Dzombak (1990), des sites acide fort ($K_{(S)}$) et des sites acide faible ($K_{(W)}$) avec des densités très différentes. Leurs constantes acido-basiques sont identiques ($K_{(S)} = K_{(W)}$), mais leurs constantes de complexation pour des espèces anioniques ou cationiques autres que H^+ et OH^- sont différentes. N^s est fixé à 1,2 et N^w à 2,7 at/nm².

- **Résultats de modélisation sur l'hématite:**

Les **Figures 7-47 et 7-48** donnent des exemples de comparaisons entre des mesures expérimentales de la quantité sorbée et les courbes obtenues par modélisation.

A - Concentration faible ($[Se]_{init} < 10^{-4}$ mol/L)

La modélisation avec un complexes de sphère interne monodentate chargé - équations (3) - permet l'ajustement des courbes (**Figure 7-47-1**) obtenues pour la concentration $[Se]_{init} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L et $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L avec $m/V = 16$ g/L et $[Se]_{init} = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour $m/V = 3,4$ g/L. Si on laisse les pK libres, un jeu de paramètres différents est obtenu pour chaque courbe ajustée. On obtient une contante de

complexation $pKc(\text{Fe}_{(s)}\text{OSeO}_2^-) = 17 (+/-) 0,3$ et une capacitance optimisée égale à $1,2 \text{ F/m}^2$.

Par ailleurs, la modélisation avec un complexe de sphère interne de type bidentate - équation (7) - permet également l'ajustement de ces mêmes courbes (**Figure 7-47-2**) avec une capacitance C_1 égale à $0,5 \text{ F/m}^2$ et une constante de réaction $pKc(\text{Fe}_{(s)}\text{O})_2\text{SeO} = 29,4$.

L'ajustement semble presque aussi bon en utilisant soit un complexe de type monodentate, soit un complexe de type bidentate.

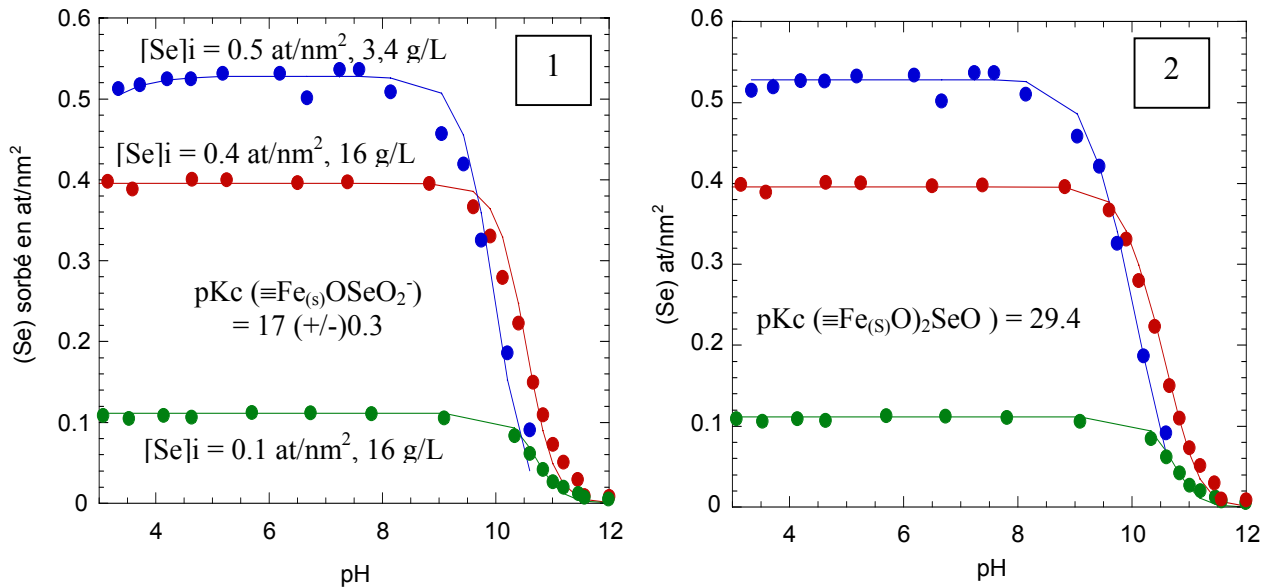


Figure 7-47 : Comparaison des points expérimentaux de sorption de Se^{IV} sur hématisite à "faible concentration" de sélénium et les courbes simulées en supposant un complexe monodentate chargé (1) et un bidentate (2). Les points représentent les points expérimentaux, les lignes représentent les résultats de modélisation.

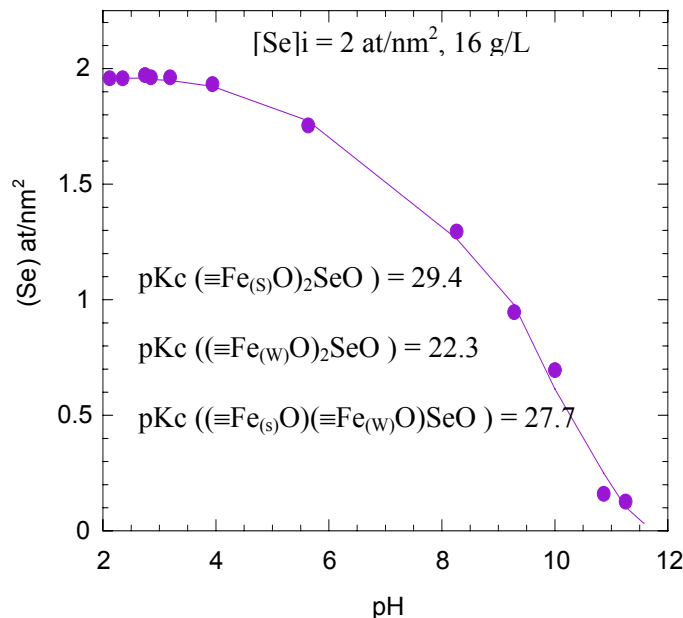


Figure 7-48 : Comparaison des points expérimentaux de sorption de Se^{IV} sur l'hématisite à "concentration intermédiaire" en sélénium soit $[\text{Se}]_i = 4 \cdot 10^{-4}$ Met les courbes simulées en supposant un complexe bidentate, en utilisant un site faible et un site fort. Les points représentent les points expérimentaux, les lignes représentent les résultats de modélisation

B- Concentration intermédiaire ($[Se]_{init} = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/L proche de la valeur de saturation des sites)

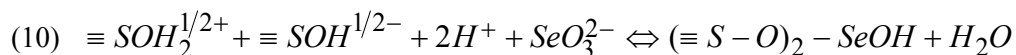
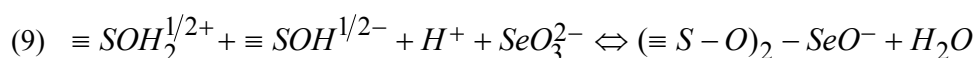
En utilisant des sites acide fort N^S et des sites acide faible N^W et en supposant que des complexes bidentates du type $(\equiv Fe_{(S)} O)_2 SeO$, $(\equiv Fe_{(W)} O)_2 SeO$ et $(\equiv Fe_{(S)} O \equiv Fe_{(W)} O) SeO$ se forment, on obtient respectivement pour chacun de ces complexes des constantes pK_c égales à 29,4 - 22,3 - 27,7 (voir **Figure 7-48**).

C- Concentration forte ($[Se]_{init} = 10^{-3}$ mol/L)

La modélisation s'avère impossible quels que soient les paramètres envisagés, ce qui laisserait supposer la présence d'un processus de sorption différent d'une complexation.

Les complexes de sphère interne de type bidentate seraient capables de modéliser les courbes de sorption de Se^{IV} aussi bien à faible qu'à moyenne concentration. Ce type de complexe est en accord avec les mesures EXAFS. A faible concentration, un complexe monodentate pourrait être cependant prépondérant, ce qui expliquerait la valeur de 1,2, proche de 1, trouvée lors du tracé des courbes de Kurbatov.

Si on utilise le **modèle 1-pK** qui introduit des charges fractionnaires (Hiemstra,1999), la formation d'un complexe bidentate non protoné (équation (9)) ne nécessite l'échange que d'un seul H^+ , ce qui est compatible avec une pente de 1 :



Ces résultats, ainsi que ceux publiés dans la littérature, donnent à penser que la question de la nature des complexes de surface et de leurs constantes de formation, est loin d'être élucidée, d'autant plus que plusieurs hypothèses différentes permettent d'ajuster les points expérimentaux. Pour poursuivre ces investigations, il serait intéressant de :

- comparer les paramètres obtenues par modélisation sur l'hématite et sur la goethite,
- mettre en évidence les effets du lavage, qui a une forte influence sur pK^+ et pK^- ,
- modéliser la compétition entre les ions sulfate et les ions sélénite,
- modéliser les courbes de sorption de Se^{IV} à l'aide du logiciel ECOSAT (modèle MUSIC) en tenant compte des données cristallographiques,
- modéliser les courbes de sorptions du sélénium Se^{VI} ,
- utiliser des méthodes spectroscopiques de spéciation, en étudiant notamment l'effet de la concentration en sélénium.

Enfin, il serait intéressant de comparer les mécanismes ainsi que les sites de sorption des espèces anioniques du sélénium avec ceux identifiés pour d'autres espèces comme PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} ou CrO_4^{2-} .

CONCLUSION GENERALE

Bilan

Notre objectif était d'acquérir une meilleure connaissance des processus aux interfaces solide-liquide et des mécanismes de sorption mis en jeu lors de la fixation du sélénium sur les matériaux de type apatitique et oxy-hydroxyde de fer. Grâce à notre approche fondée sur le croisement des résultats de différentes méthodes expérimentales, ainsi qu'à un examen minutieux des différents effets qui ont une influence sur les mesures, nous pensons avoir contribué à cette connaissance, notamment dans le cadre du GdR PRACTIS, tout en ayant conscience d'avoir soulevé de nouveaux problèmes. Cette contribution ne concerne pas seulement le cas du sélénium, mais apporte des données nouvelles sur la physico-chimie des interfaces et sur les méthodologies à mettre en oeuvre.

Dans le domaine des apatites, notre travail a permis d'achever les recherches entreprises au CECM sur la sorption du sélénium et du cadmium. Nous avons développé une méthode de simulation numérique appliquée à la spectrométrie des photoélectrons (XPS), qui, pour la première fois à notre connaissance, permet d'estimer la profondeur de distribution d'un élément dans des échantillons de poudre, en tenant compte de la morphologie des particules. Cette méthode a confirmé que la sorption de Cd^{II} et de Se^{IV} , à partir d'une solution aqueuse, ne se limite pas à l'extrême surface, mais s'accompagne d'une pénétration dans le solide sur une profondeur plus grande pour le premier élément que pour le deuxième, avec substitution aux groupements du réseau apatitique. Cette même méthode, appliquée à l'oxyde de fer hématite, a montré que, dans ce cas, la sorption de Se^{IV} est superficielle.

Une grande part de notre travail a été consacrée aux oxy-hydroxydes métalliques, goethite à l'origine, puis hématite, alumine et silice, l'introduction de ces dernières ayant résulté de la nécessité de comparer les comportements pour mieux comprendre les phénomènes. La caractérisation des propriétés superficielles de ces oxydes est effectuée traditionnellement par titrage acide-base. Ayant voulu effectuer une interprétation approfondie et rigoureuse des courbes de titrage, nous avons mis en évidence plusieurs paramètres qui ont souvent une influence déterminante sur les courbes de titrage et, par conséquent, sur les constantes qui caractérisent les propriétés acido-basiques de ces solides. Ceci explique sans doute les divergences observées dans les valeurs publiées.

Nous avons alors été amenés à étudier en détail l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux et de mettre en avant quatre effets essentiels, qui ont été assez peu pris en compte dans les études antérieures : la cinétique des titrages, l'évolution du solide, la solubilité des solides, l'influence des impuretés. Quand cela est possible, nous proposons des méthodes pour corriger les effets de ces facteurs. On peut ainsi commencer à approcher les propriétés acido-basiques "intrinsèques" des solides.

Les constantes calculées dépendent aussi de la méthode de modélisation. Pour cela, nous avons aussi comparé plusieurs de ces méthodes, qui donnent chacune des valeurs différentes pour une même expérience. On voit là la difficulté qu'il y a à associer une grandeur physique réelle aux valeurs

trouvées par ajustement des données expérimentales, malgré les progrès réalisés dans la physico-chimie des interfaces.

Or, une évaluation correcte des constantes relatives à l'acido-basicité des solides est très importante, car celles-ci servent ensuite à calculer les constantes de sorption des éléments, qui sont, ensuite utilisées pour évaluer la migration des éléments toxiques ou radioactifs dans les barrières artificielles et naturelles, et prévoir ainsi la sûreté des stockages de déchets.

Peu de données étaient connues sur la sorption de Se^{IV} et Se^{VI} sur hématite. Nous avons donc étudié celle-ci en détail puis nous avons comparé les résultats à ceux obtenus sur la goethite, matériau qui a fait l'objet de nombreuses publications. Des différences, faibles mais significatives, apparaissent entre les deux oxydes vis-à-vis du sélénium. L'un des principaux résultats est la non cohérence entre la densité des sites réactifs pour les protons et ceux réactifs vis à vis du sélénium. Des explications sont proposées. La modélisation ne permet pas de trancher entre la nature des complexes de surface. Là encore, plusieurs ajustements avec des complexes différents sont possibles.

Nous résumons les principaux résultats dans les Tableaux qui suivent.

Nous avons regroupé sur une seule Figure les principaux résultats concernant le pouvoir sorbant des apatites et des oxy-hydroxydes de fer vis-à-vis du sélénium. Finalement, ces deux types de solide fixent Se^{IV} avec un K_d élevé dans le domaine de pH des eaux naturelles, avec des valeurs plus élevées de K_d et une gamme de pH plus large pour les oxydes. Cependant, à cause du mécanisme de fixation, l'immobilisation pourrait être plus efficace à long terme sur les apatites.

Perspectives

Il serait intéressant de poursuivre les études d'acido-basicité et de sorption sur des solides de pureté et de morphologie parfaitement contrôlées. On pourrait comparer par exemple la réactivité d'échantillons d'hématite dont la taille s'échelonne depuis celle des colloïdes jusqu'à celle de cristaux à larges surfaces planes, en passant par des poudres. Sur des surfaces planes on pourrait utiliser, pour comparaison, des méthodes telles que celle de la goutte posée, du potentiel d'abandon ou de la méthode de Simmons et Béard utilisant l'XPS. Des mesures sur des poudres avec des particules cristallines à faces orientées sont à développer.

La revue réalisée au **Chapitre 2** montre, à travers la diversité des approches, que les mécanismes élémentaires qui se produisent au niveau des interfaces sont loin d'être parfaitement définis ou entièrement pris en compte. Nos résultats vont dans le même sens.

Plusieurs "pistes" peuvent être proposées :

- Comparer plusieurs méthodes de modélisation, notamment celles faisant intervenir des charges entières ou fractionnaires, et minimiser le nombre de paramètres libres à partir des résultats issus de

méthodes spectroscopiques ou autres.

- Améliorer la description de la structure de l'eau au voisinage de la surface et de celle de la répartition des charges électrostatiques, pour éviter de faire varier librement les paramètres décrivant cette répartition.
- Développer des modèles qui tiennent compte de façon plus réaliste des densités électroniques et des reconstructions de surface. Une collaboration dans ce sens a été entamée au CECM et financée par le GdR PRACTIS, afin de développer une modélisation quantique.

Plus généralement, il serait utile de mettre en commun l'expérience des physiciens, des chimistes, des électrochimistes et des modélisateurs.

Enfin, ce type d'étude revêt une importance capitale dans le cadre du stockage des déchets nucléaires et de la prévision de la sûreté des sites de stockage.

D'un côté, il faut élargir le nombre des systèmes étudiés et multiplier le nombre de paramètres pris en compte, notamment la température, les effets de la cinétique, les compétition entre espèces en solution, les modifications sous irradiation ou encore la stabilité à long terme des matériaux, la présence de colloïdes ou de substances humiques, ou bien de microorganismes. Ces paramètres, s'ils conjuguent leurs effets, rendent les systèmes extrêmement complexes. Les prévisions réalisées peuvent s'avérer fausses si un paramètre a été oublié et s'il s'avère qu'il joue un rôle clé dans la migration.

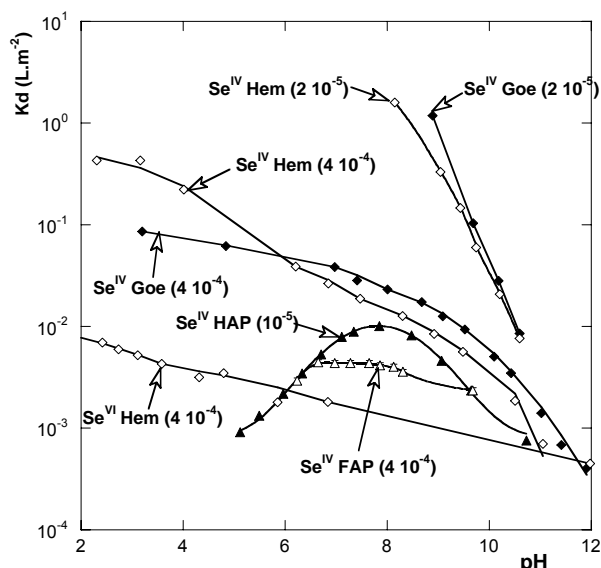
D'un autre côté, des études fondamentales sur les processus aux interfaces doivent être poursuivies, car une simulation numérique à très long terme ne peut être crédible que si elle repose sur une bonne connaissance des phénomènes à la base des modèles utilisés.

Principaux paramètres influençant le titrage acide-base des solides et propositions pour corriger leurs effets

Paramètres	Effet sur les titrages	Corrections
Solubilité du matériau	Absence de palier de saturation et surestimation de la densité de sites	Correction à partir des espèces dissoutes et de leur spéciation en solution Correction à partir des vitesses de dissolution à pH donné
Cinétique des titrages	Influence sur les courbes de titrage : déformations, déplacement, hystérèse Sous-estimation du nombre des sites, déplacement des pK	Titrages à réaliser plus lentement (vitesse adaptée au solide et aux zones de pH), mais risque d'augmenter la dissolution
Stabilité du solide en solution	Goethite et hématite semblent stables en solution sur plusieurs mois. L'alumine γ se transforme avec formation d'une phase amorphe transitoire et de bayerite → Diminution de la densité de sites	Nécessité de vérifier la stabilité du solide avant titrage afin de déterminer la nature réelle du solide au moment où on mesure la réactivité
Rôle des impuretés	Peuvent masquer le PZSE, modifier fortement les densités de sites, les valeurs de pK et des PZC	Nécessité d'un protocole de lavage adapté à chaque type d'impuretés Travailler sur des solides très purs
Modélisation	Plusieurs modèles et plusieurs jeux de paramètres peuvent ajuster les mêmes données expérimentales	Fixer des valeurs de paramètres réalistes au départ, notamment la densité de sites Toujours comparer plusieurs modèles Faire des progrès dans la physico-chimie des interfaces

Comparaison de la sorption du sélénium sur les apatites et les oxy-hydroxydes de fer

APATITES FAP / HAP	GOETHITE / HEMATITE
Sorption $\text{Se}^{\text{IV}} > \text{Se}^{\text{VI}}$ Maximum autour de pH 8 max atteint : $2,7 \text{ Se}^{\text{IV}}/\text{nm}^2$ (75°C) (HAP \approx HAP)	Sorption $\text{Se}^{\text{IV}} > \text{Se}^{\text{VI}}$ Maximum pour les pH acides max atteint . $3,5$ (Goeth.) $-4,1$ (Hém.) $\text{Se}^{\text{IV}}/\text{nm}^2$
Mécanisme : substitution des groupement PO_4 par SeO_3 dans le réseau cristallin de l'apatite	Mécanisme de complexation de surface : La nature des complexes est encore à confirmer par des méthodes complémentaires Autre mécanisme et autres sites possibles pour $[\text{Se}]$ élevée
Sorption dans une à deux mailles de surface	Sorption en extrême surface
Cinétique de sorption lente (6 jours) Sorption partiellement ou totalement réversible suivant $[\text{P}]$ et $[\text{Ca}]$ en solution	Cinétique rapide (≈ 10 min) + cinétique lente Réversibilité totale
Modélisation difficile des courbes de sorption : Problèmes de solubilité non congruente et de stoechiométrie de surface mal définie	Modélisation possible de Se^{IV} avec complexes de sphère interne monodentate et bidentate à faible concentration, et avec des sites forts et des sites faibles avec des complexes bidentates binucléaires à plus forte concentration Se^{IV} et Se^{VI} entrent en compétition avec les ions sulfate (et carbonate ?)



Comparaison de la variation du coefficient de distribution K_d de Se^{IV} et Se^{VI} exprimé en L par m^2 pour l'hydroxyapatite (HAP), la fluorapatite (FAP), la goéthite (Goe) et l'hématite (Hem) en fonction du pH.

La concentration initiale en sélénium est indiquée entre parenthèses en mol/L

Bibliographie

Abdel-Samad H., Watson P.R., (1998), An XPS study of the adsorption of lead on goethite (α -FeOOH), *App. Surf. Sci.*, 136, p 46-54.

Abdel-Samad H., Watson P.R., (1997), An XPS study of the adsorption of chromate on goethite (α -FeOOH), *App. Surf. Sci.*, 3, p 371- 377.

Abramowski M., Redfern S.E., Grimes R.W., Owens S., (2001), Modification of UO₂ crystal morphologies through hydroxylation, *Surf. Sci.* , 490, p 415-420.

Affrossman S., MacDonald S.M., (1994), *Langmuir*, 10, p 2257.

Ahari K., Sharp J.H., Lee W.E., (2002), Hydration of refractory oxides in crustable bond systems. I-alumina, magnesia and alumina-magnesia mixture, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 22, p 495-5.

Ahmed S.M., (1969), Studies of the double layer at oxide solution interface, *J. Phys. Chem.*, 73, 1, p 3546-3555.

Ahmed S.M., (1966), Studies of the dissociation of oxide surfaces at the liquid-solid interface, *Can. J. Chem.*, 44, p1663-1670.

Akratopulu K., Vordonis L., Lycourghiotis A., (1986), Effect of temperature on the point of zero charge and surface dissociation constants of aqueous suspensions of γ -Al₂O₃, *J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1*, 82, p3697-3708.

Alexander M.R., Thompson G.E., Beamson G., (2000), Characterization of the oxide/hydroxide surface of aluminum using X-ray photoelectron spectroscopy: a procedure for curve fitting the O1s core level, *Surf. Interf. Anal.*, 29, p 468-477.

Ali M.A., Dzombak D.A., (1996), Effects of simple organic acids on sorption of Cu²⁺ and Ca²⁺ on goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 60, 2, p 291-304.

Ali M.A., Dzombak D.A., (1996), Competitive sorption of simple organic acids and sulphate on goethite, *Envir. Sci. Technol.*, 30, p 1061-1071.

Allen G.C., Curtis M.T., Hooper A.J., Tucker P.M., (1974), X-ray photoelectron spectroscopy of iron-oxygen systems, *J.C.S. Dalton*, p 1525-1530.

Ambe F., Ambe S., Okada T., Sekizawa H., (1986), In situ Mossbauer studies of metal oxide-aqueous solution interfaces with adsorbed cobalt-57 and antimony-119 ions, *ACS Symp. Series*, 323, p 403-424.

Amrhein C., Suarez D.L., (1988), The use of surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 52, p 2785-2793.

Anderson J.H., Parks G.A., (1968), *J. Phys. Chem.*, 72, p 3662.

ANDRA, (1997), State of knowledge and experimental program - Underground Research, East of France, *Plaquette éditée par l'ANDRA*.

Angove M.J., Wells J.D., Johnson B.B., (1999), The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 211, p 281-290.

- Arnold P.W., (1978)**, Surface-electrolyte interactions (Chap 5) dans ' Chemistry of Soils constituents', ed D.J. Greenland et M.H.B. Hays, Wiley.
- Asami K., Hashimoto K., (1977)**, The X-ray photoelectron spectra of several oxides of iron and chromium, *Corros. Sci.*, 17, 7, p 559-570.
- Astumian R.D., Sasaki M., Yasunaga T. (1981)**, Proton adsorption-desorption kinetics on iron oxides in aqueous suspensions, using the pressure-jump method, *J. Phys. Chem.*, 85, p 3832-3835.
- Atkinson R.J., (1969)**, Crystal morphology and surface reactivity of goethite, Thèse de l'Université de 'Western Australia', Nedlands, cité par Schwertmann (1977).
- Atkinson R.J., Posner A.M., Quirk J.P., (1967)**, Adsorption of potential-determining ions at the ferric oxide-aqueous electrolyte interface, *J. Phys. Chem*, 71, 3, p 550-558.
- Attia Y. A., Fuerstenau D.W., (1988/89)**, The equilibrium composition of hydroxyapatite and fluoroapatite -water interfaces, *Colloids Surf.*, 34, p 271-285.
- Avnimelech Y., Moreno E.C., Brown W.E., (1972)**, Solubility and surface properties of finely divided hydroxyapatite, *J. of Research of the National Bureau of Standards*, 77, A, p 149-155.
- Badillo-Almaraz V.E., (1999)**, Etudes des mécanismes de rétention d'actinides et de produits de fission sur l'hydroxyapatite, thèse de l'université Paris XI, Orsay.
- Bahl M.K., Watson R.L., Irgolic K.J., (1980)**, LMM Auger spectra of selenium and some of its compounds, *J. Chem . Phys.*, 72, 7, p 4069-4077.
- Bailey J.K., Brinker C.J., Mecartney M.L., (1993)**, Growth mechanisms of iron oxide particles of differing morphologies from the forced hydrolysis of ferric chloride solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 157, p1-13.
- Baldwin J.L., Dempsey B.A., (2001)** Effects of brownian motion and structured water on aggregation of charged particles, *Colloids Surf.*, 177, p 111-122.
- Balistrieri L.S., Chao T.T., (1987)**, Selenium adsorption by goethite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, p 1145-1151.
- Balistrieri L.S., Murray J.W., (1981)** The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ion seawater, *Am. J. Sci.*, 281, p 788-806.
- Balistrieri L.S., Murray J.W., (1983)**, Metal-solid interactions in the marine environment: estimating apparent equilibrium binding constants, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 47, p 1091-1098.
- Baltusis L., Frye J.S., Maciel G.E., (1996)**, Phosphine oxides as NMR probes for adsorption sites on surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, p 7119.
- Bargar J.R., Brown G.E.Jr, Parks G.A., (1998)**, Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interfaces: III. XAFS determination of Pb(II) and Pb(ii)-chloro adsorption., *Geochim. Cosmochim. Acta* , 62, 2, p 193-207.
- Bartlett R.J, Kimble J.M., (1976)**, Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms, *J. Environ. Qual.*, 5, p 383-386.
- Barrer R.M., Falconer J.D., (1956)**, Ions exchange in feldspathoids as a solid state reaction, *Proc. Roy. Soc.*, 236A, p 227.
- Barrett E.P., Joyner L.G., Hallenda P.P., (1951)**, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, p 834.

- Barron V., Torrent J., (1996)**, Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 177, p 407-410.
- Barrow N.J., (1993)**, Effects of surface heterogeneity on ion adsorption by metal oxides and by soils, *Surf. Sci.*, 385, p 217.
- Barrow N.J., Madrid L., Posner A.M., (1981)** A partial model for the rate of adsorption and desorption of phosphate by goethite, *J. Soil Sci.*, 32, p 399-407.
- Barthès-Labrousse M-G, Joud J-C., (2000)**, Acid-base characterisation of metallic materials and the use of model molecules in the study of adhesion mechanisms, in 'Acid-base Interaction: Relevance to Adhesion', volume 2, Ed K. Mittal, VSP.
- Bassetti V., Burlamacchi L., Martini G., (1979)**, Use of paramagnetic probes for the study of liquid adsorbed on porous supports. Copper(II) in water solution, *Journal of American Chemical society*, 101, 19, p 5471-5477.
- Baturin G.N., Oreshkin V.N., (1981)**, *Geochem. Int.*, 35, p 39.
- Bebesi, H.A., (1956)**, Acidity of catalyst Surfaces. I. Acid Strength from colours of adsorbed indicators, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, p 5490.
- Belek J.Z.,Schulthess C.P., (1997)**, Monitoring the desorption of CO₂ from a titanium dioxide suspension using a NaOH trap, *Soil Sci.*, 162, 1, p 10-15.
- Bell A.T., (1984)**, Fourier transformation infrared spectroscopy in heterogeneous catalysis, *Chem and Phys of Solid Surfaces*, V. Springer Series in Chem. Phys., 35, ed by Vanselow R., Howe R.F., Berlin.
- Bell L.C., Posner A.M., Quirk J.P., (1973)**, The point of zero charge of hydroxyapatite and fluoroapatite in aqueous solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 42, 2, p 250.
- Benjamin M.M, Hayes K.F., Leckie J.O., (1982)**, Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation, *Journal WPCTF*, 11, p 1472-148.
- Benjamin M.M., Leckie J.O., (1981)**, Multiple site adsorption of Cd, Cu, Zn, and Pb on amorphous Iron Oxyhydroxyde, *J. Colloid Interface Sci.*, 79, 1, p 201-221.
- Benjamin M.M., Leckie J.O., (1981)**, Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption, *Envir. Sci. Technol.*, 15, p 1050-1057.
- Behra Ph., (1996)**, 'Sorptions aux interfaces solide-liquide' dans 'Mécanisme de sorption aux interfaces solide-liquide', rapport des Journées scientifiques du GDR PRACTIS 1115, Nancy, 2-3 mai 1996.
- Berube Y.G., de Bruyn P.L., (1968)**, Adsorption at the Rutile-solution interface. Thermodynamic and experimental study, *J. Colloid Interface Sci.*, 27, 2, p 305-318.
- Berubé Y.G., Onoda G.Y., de Bruyn P.L., (1967)**, Proton adsorption at the ferric oxide/aqueous solution interface II Analysis of the kinetic data, *Surf. Sci.*, 8, p 448-461.
- Bianchi C., (1996)** 'Caractérisation XPS des propriétés acido-basiques de films passifs formés sur des alliages Fe-Cr ' rapport de DEA Science des matériaux Paris VI au CECM de Vitry.
- Bidoglio G., Gibson P.N., Haltier E., Omenetto N., (1992)**, XANES and laser fluorescence spectroscopy for rare earth speciation at mineral-water interfaces, *Radiochim. Acta*, 58/59, p 191-197.

- Bikerman J.J., (1961)**, The science of adhesive joints, Acad. Press, New York.
- Bleam W.F., McBride M.B., (1984)**, Cluster formation versus isolated-site adsorption. A study of Mn(II) and Mg(II) adsorption on boehmite and goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 103, 1, p 125-132.
- Blesa M.A., Maroto A.J.G., Regazzoni A.E., (1990)**, Surface acidity and metal oxides immersed in water : a critical analysis of thermodynamic data, *J. Colloid Interface Sci.*, 140, 1, p 287-291.
- Blesa M.A., Morando P.J., Regazzoni A.E., (1994)**, Chemical dissolution of metal oxides, CRC Press, Amer. Miner., 81, p 1301.
- Block L., de Bruyn P.L., (1970)**, The ionic double layer at the ZnO/solution interface The experimental Point of zero charge, *J. Colloid Interface Sci.*, 32, 3, p 518-526.
- Boehm H.P., (1971)**, Acidic and basic properties of hydroxylated metal oxide surfaces, *Discuss. Faraday Soc.*, 52, p 264-275
- Bohinc K., Kralj-Iglic V., Iglic A., (2001)**, Thickness of the double layer: Effect of ion size, *Electrochim. Acta* , 46, p 3033-3040
- Boily J-F., Lutzenkirchen J., Balmes O., Beattie J., Sjoberg S., (2001)**, Modeling proton binding at the goethite (α -FeOOH) - water interface, *Colloids Surf.*, 179, 1, p 11-27
- Bolt G.H., (1957)**, Determination of the charge density of silica sols, *J. Phys. Chem.*, 61, p 1166-1169.
- Bonnissel-Gssinger P., Alnot M., Lickes J-P., Ehrhardt J-J., Behra P., (1999)**, Modeling the adsorption of mercury(II) on (hydr)oxides II: α -FeOOH (Goethite) and amorphous silica, *J. Colloid Interface Sci.*, 215, p 313-322.
- Borkovec M., (1997)**, Origin of 1-pK and 2-pK models for ionizable water-solid interfaces, *Langmuir*, 13, p 2608-2613.
- Boullis B., (1997)**, Retraitement et séparation des radionucléides à vie longue (chap 4)' dans ' Les déchets nucléaires : un dossier scientifique' de la Société Française de Physique, Turlay R. ed, Les éditions de Physique.
- Boullis B., (2002)**, Les radionucléides à longue vie triés à volonté, *Les Clefs du CEA* n°46.
- Boullis B., (2002)**, Démonstration de la faisabilité des différents concepts de séparation des RNVL, Journées du GDR PRACTIS, Villeuneuve-lès-Avignon, février 2002.
- Bowden J.W., Bolland M., Posner A.M., Quirk J.P., (1973)**, Generalised model for anion and cation adsorption at oxide surfaces, *Nature Phys.*, 245, p 81-83 .
- Bowden J.W., Posner A.M., Quirk J.P., (1977)**, Ionic adsorption on variable charge mineral surfaces. Theoretical-charge development and titration curves, *Austral. J. Soil Res.*, 60, p 49.
- Bradbury M.H., Baeyens B., (1993)**, A general application of surface complexation to modeling radionuclide sorption in natural systems, *J. Colloid Interface Sci.*, p 364-371.
- Brady P.V., (1994)**, Alumina surface chemistry at 25, 40 and 60°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 58, 3, p 1213-1217.
- Breeuwsma A., Lyklema J., (1971)**, Interfacial electrochemistry of hematite (α -Fe₂O₃), *Discuss. Faraday Soc.*, 52, p 324-333.

Bousse L., Mostarshed S., Van der Shoot B., de Rooij N.F. Gimmel P., Gopel W., (1991), Zeta potential measurements of tantalum pentoxide and silicon dioxide thin films, *J. Colloid Interface Sci.*, 147, p 22.

Brown M.J, Carter D.L., (1969), *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33, p 563-565.

Brown G.E., Parks G.A., O'Day P.A., (1995), 'Sorption at mineral Water interfaces : macroscopic and microscopic perspectives' dans 'Mineral surfaces', de Vaughan D.J. et Pattrick R.A.D., *The Mineralogical Society Series*, publié par Chapman & Hall, London.

Brown G.E.Jr, (1990), Spectroscopic studies of chemisorption reaction mechanisms at oxide-water interfaces in 'Mineral-water interface geochemistry', par Hochella M.F. and White A.F, *Reviews in mineralogy*, vol 23 *Mineralogical Society of America*, Washington. P 309-363.

Brown G.E.Jr, Parks G.A., Chisholm-Brause C.J., (1989), In situ X-ray absorption spectroscopic studies of ions at oxide-water interfaces, *Chimia*, xxx.

Brown P.W., Martin R.I., (1999), An analysis of hydroxyapatite surface layer formation, *J. Phys. Chem*, 103, 10, p 1671-1675.

Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., (1938), Adsorption of gases in multimolecular layers, *J.A.C.S.*, 60, p 309-319.

Brundle C.R., Chuang T.J., Wandelt K., (1977), Core and valence level photoemission studies of iron surfaces and oxidation of iron, *Surf. Sci.*, 68, p 459-468.

Buchan S., Rae W.D., (1946), *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 22, p 205.

Busing W.R., Martin K.O., Levy H.A., (1984), A cristallographic least square program ORFLS AFFINE.

Calinski C., Strehblow H-H., (1989), ISS depth profiles of the passive layer on Fe/Cr alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 5, p 1328-1331.

Campanella L., Croce F., Mazzoni P., (1978), The zero point charge of anodic aluminum oxide, *Oberflache-Surface*, 9, p 224-225.

Carpena J., Lacout J.L., (1997), Des apatites naturelles aux apatites synthétiques -Utilisation des apatites comme matrice de conditionnement de déchets nucléaires séparés, *L'Actualité Chimique*, 2, p 3-9.

Casamassima M., Darque-Cerretti E., et al. (1991), Acid-base behavior of aluminum and silicon oxides-a combination of two approaches : XPS and Lewis acido-basicity, *App. Surf. Sci.*, 52, p 205-213.

Cases J., François M., (1982), Etude des propriétés thermodynamiques de l'eau au voisinage des interfaces, *Agronomie*, 2, 10, p 931-938.

Cases J.M., Jacquier P., Smani S.M., Poirier J.E., Bottero J.Y., (1989), Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité, *Revue de l'Industrie Minérale*, Janvier-Février, p 1-12.

Casey W.H., (1995), Surface chemistry during the dissolution of oxide and silicate materials dans 'Mineral surfaces', de Vaughan D.J., et Pattrick R.A.D., *The Mineralogical Society Series*, publié par Chapman & Hall, London.

- Catts J.G., Langmuir D., (1986)**, Adsorption of Cu, Pb and Zn by δ -MnO₂: applicability of the site binding-surface complexation model, *App. Geochem.*, 1, p 255-264.
- Chander S., Fuertenau D.W., (1979)**, Interfacial properties and equilibria in the apatite aqueous solution system, *J. Colloid Interface Sci.*, 70, 3, p 506.
- Chang S., Wade W.H., (1970)**, The interaction of water with evaporated iron films, *J. Colloid Interface Sci.*, 34, 3, p 413-418.
- Chapman D.L., (1913)**, A contribution to the theory of electrocapillarity, *Phil. Mag*, 25, 6, p 475-481.
- Chen F, Burns P.C., Ewing R.C., (1999)**, ⁷⁹Se : geochemical and crystallo-chemical retardation mechanisms, *J. Nucl. Mat.*, 275, p 81-84.
- Chen X., Wright J.V., Conca J.L., Peurrung L.M., (1997)**, Effects of pH on heavy metal sorption on mineral apatite, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3, p 624-631.
- Chen Q., Zeng W., Chen X., Gu S., Yang G., Zhou H., Yin Z., (1995)**, *Thermochim. Acta*, 253, p 33-39.
- Cheng K.L., (2001)**, Counterion Triple Layer in solid-solution interface: stirring and temperature effects on pH measurements, *J. Colloid Interface Sci.*, 239, p 385-390.
- Chermette H., (1976)**, Ajustement par les moindres carrés : importance de la pondération des points, *Spectra* 2000, 30, p 12-15.
- Chevalier I., (2002)**, Influence des interactions acido-basiques sur l'encrassement et la biocontamination de supports métalliques oxydés', thèse de l'Université d'Orsay.
- Chiou C.T., Shoup T.D., Porter P.E., (1985)**, Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of non organic compounds from aqueous and organic solution, *Org., Geochem.*, 8, 1, p 9-14.
- Christl I., Kretzschmar R., (1999)**, Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface : Implication for surface site density, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 19/20, p 2929-2938.
- Christoffersen J, Christoffersen M.R., Larsen R., Rostrup E., Tingsgaard P., Andersen O., Grandjean P., (1988)**, *Calcif. Tissue Int.*, 42, 5, p 331.
- Christoffersen J., Christoffersen M.R., (1979)**, Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite - Dissolution in non stoichiometric solutions at constant pH, *J. Cryst. Growth*, 47, p 671-679.
- Chusuei C.C., Goodman D.W., Stipdonk M.J.V., Justes D.R., Schweikert E.A., (1999)**, Calcium phosphate phase identification using XPS and time-of-flight cluster SIMS, *Anal. Chem.*, 71, p149-153.
- Chvedor D., Ostap S., le T., (2001)**, Surface properties of red mud particles from potentiometric titration, *Colloids Surf.*, 182, p131-141.
- Clausen L., Fabricius I., (2000)**, BET measurements : outgassing of minerals, *J. Colloid Interface Sci.*, 227, p 7-15.
- Collins C. R., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V., (1999)**, Surface complexation of Hg²⁺ on goethite : mechanism from EXAFS spectroscopy and density functional calculation, *J. Colloid Interface Sci.*, 219, p 345-350.
- Collins C.R., Ragnarsdottir K.V., Sherman D.M., (1999)**, Effect of inorganic and organic ligands on the mechanism of cadmium sorption to goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 19/20, p 2989-3002.

Colombo C., Barron V., Torrent J., (1994), Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 4, p 1261-1269.

Contescu C., Jagiello J., Schwartz J.A., (1993), Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface, *Langmuir*, 9, p 1754-1765.

Contescu C., Jagiello J., Schwartz J.A., (1993), 1-pK multisites description of charge development at the aqueous alumina interface. Adsorption of PdII-amine complexes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, p 4091.

Contescu C., Popa V.T., Schwartz J.A., (1996), Heterogeneity of hydroxyl and deuteroyl groups on the surface of TiO₂ polymorphs, *J. Colloid Interface Sci.*, 180, p149-161.

Cook M.E., (1994), 'Cadmium pigments: when should I use them ?', *Inorganic Pigments, Environmental Issues and Technological Opportunities*, Industrial Inorganic Chemical Group, Royal Society of Chemistry, London, 12 janvier 1994.

Cornell R.M., Schindler P.W., (1980), Infrared study of the adsorption of hydroxycarboxylic acids on α -FeOOH and amorphous Fe(III) hydroxide, *Colloid and Polymer Sci.*, 258, p 1171-1175.

Cornell R.M., Giovanoli R., Schindler R.W., (1967), *Clays and Clay Miner.*, 35, p 21.

Cornell, R.M., Posner A.M., Quirck J.P., (1974), Crystal morphology and the dissolution of goethite, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 36, p 1937.

Coulter, (1995), Manuel de référence pour l'utilisation du zétamètre COULTER DELSA 440, Langley Ford Instruments, Division of Coulter Electronics of New England, Inc.

Cumpson P.J., Seah M.P., (1997), Elastic Scattering correction in AES and XPS II- Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use in overlayer/substrate experiments, cité sur le site internet www.lasurface.com.

Curtin W., A., (1987), Density- functional theory of the solid-liquid interface, *Phys. Rev. Lett.*, 59, 11, p 1228-1231.

Cutter G.A., Bruland K.W., (1984), The marine biogeochemistry of selenium : a re-evaluation, *Limmol. Oceanogra.*, 29, 6, p 1179-1192.

David D., (2001), Matériaux : Analogues archéologiques et corrosion, Collection Sciences et Techniques, ANDRA, ed. BIO Intelligence Service, Paris.

Davies B.E., Anderson R.J., (1987), The epidemiology of dental caries in relation to environmental trace element, *Experientia*, 43, 1, p 87-92.

Davis J.A. and Kent D.B., (1990), Surface complexation modeling in aqueous geochemistry dans *Mineral-Water interface geochemistry* par Hochella M.F., White A.F., *Reviews in Mineralogy*, vol 23, publié dans *The Mineralogical Society of America*.

Davis J.A., Leckie J.O., (1978), Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface II, *J. Colloid Interface Sci.*, 67, 1, p 90-107.

Davis D.W., Shirley D.A., (1976), Relative gas-phase acidities and basicities from a proton potential model, *J. of Amer. Chem. Soc.*, p 7898-7903.

Davis J.A., James O.R., Leckie J.O., (1978), Surface ionization and complexation at the oxide/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 63, 3, p 480-499.

- 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, p 32-43.
- Defossé C., Scokart P.O., Rouxhet P.G., (1981)**, Characterization of the surface acidity and basicity by spectroscopic methods, *Verres Refract.*, 35, 1, p 239.
- Delamar M., (1990)**, Correlation between isoelectric point of solid surfaces of metal oxides and X-ray photoelectron spectroscopy chemical shifts, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 53, p c11-c14.
- Dent A.J., Ramsay J.D.F., Swanton S.W., (1992)**, An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids, *J. Colloid Interface Sci.*, 150, 1, p 45-60.
- Deryaguin B.V., Krotova N.A., (1948)**, *Dokl. Acad. Nauk. SSS*, 61, p 849.
- Desset S., Spalla O., Lixon P., Cabane B., (2002)**, Variation of the surface state of α -alumina through hydrothermal treatments, *Colloids Surf.*, 196, p 1-10
- Dhapat-R., Felmy A.R., Moore D.A., (1995)**, The solubility product of crystalline ferric selenite hexahydrate and the complexation constant of FeSeO_3^+ , *J. of Sol. Chem.*, 24, 8, p 735-752.
- Dillmann P., (2001)**, Des fers archéologiques pour la connaissances des corrosions à venir, CEA Saclay, Le journal, septembre 2001.
- Djafer M., (1990)**, 'Etude des propriétés électriques interfaciales d'un oxyde de fer : application à l'adsorption d'ions', thèse de l'université ParisVI.
- Doren A., Lemaitre J., Rouxhet P.G., (1989)**, Determination of the zeta potential of macroscopic specimens using microelectrophoresis, *J. Colloid Interface Sci.*, 130, p 146.
- Dorris G.M., Gray D.G., (1979)**, Adsorption, spreading pressure, and London force interactions of hydrocarbons on cellulose and wood fiber surfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 71, 1, p 93-106.
- Drago R.S., Wayland B.B., (1965)**, A double-scale equation for correlating enthalpies of acid Lewis acid-base interactions, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 87, 16, p 3571-3577.
- Dukhin S.S., (1971)** Dielectric properties of disperse systems, *Surf. Colloid Sci.*, 3, p 83-165.
- Dumont F., Watillon A., (1971)**, Stability of ferric oxide hydrosols, *Discuss. Faraday Soc.*, 105, p352-360.
- Dunstan D.E., (1994)**, Electrophoretic mobility and dielectric response measurements of colloidal hematite, *J. Colloid Interface Sci.*, 163, p 255-258.
- Duval Y., Mielczarski J.A., Pokrovsky O.S., Mielczarski E., Ehrhardt J.J., (2002)**, Evidence of the existence of three types of species at the quartz-aqueous solution interface at pH 0-10 : XPS surface group quantification and surface complexation modelling, *J. Phys. Chem.*, 106, p 2937-2945.
- Dyer C., Hendra P.J., Forsling W., Ranheimer M., (1993)**, Surface hydration of aqueous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ studied by Fourier transform Raman and infrared spectroscopy. I Initial results, *Spectrochim. Acta*, 49A, 5/6, p 691-705.
- Dzombak D.A., Morel F.M.M., (1990)**, Surface complexation modelling, Wiley-Interscience publication, John Wiley and sons, New York.
- Ebehrart J.P., (1989)**, Analyse structurale et chimique des matériaux, Edition Dunod.

- Echevarria G., Sheppard M.I., Morel J-L., (2001)**, Effect of pH on the sorption of uranium in soils, *J. of Environm. Radioact.*, 53, p 257-264.
- Eggleston C.M., Jordan G., (1998)**, A new approach to the point of zero charge measurement : crystal-face specificity by scanning force microscopy (SFM), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 11, p 1919-1923.
- Eggleston C.M., Stumm W., (1993)**, Scanning tunneling microscopy of Cr(III) chemisorbed on α -Fe₂O₃ (001) surfaces from aqueous solution : direct observation of surface mobility and clustering, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, p 4843-4850.
- El Hatami A., Martinez M., Duro L., Pablo J., (2000)**, Sorption of selenium onto natural iron oxides, *Journal of Conference Abstracts*, 5, 2, p 380.
- Escoffier S., (2000)**, Comportement thermohydromécanique des siltites et argilites, thèse de l'ANDRA, Rapport de la Journée des doctorants de l'ANDRA, 2000.
- Evanko C.R., Dzombak D.A., (1999)**, Surface complexation modeling of organic acid sorption to goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 214, p 189-206
- Evans, T.D., Leal J.R., Arnold P.W., (1970)**, The interfacial electrochemistry of goethite (α -FeOOH) especially the effect of CO₂ contamination, *J. Electroanal. Chem.*, 105, p 161-167.
- Farley K.J., Dzombak D.A., Morel F.M.M., (1985)**, A surface precipitation model for the sorption of cations on metal oxide, *J. Colloid Interface Sci.*, 106, 1, p 226-242.
- Fedoroff M., (2001)**, Conference European Science Foundation, International Workshop on Ground water Pollution, Berlin 18-19 octobre 2001.
- Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud J.C, Mazerolles L., trocellier P., Maireles-Torres and Jones D-J., (1999)**, Sorption kinetics and diffusion of cadmium in calcium hydroxyapatite, *J. Solid State Sci.*, 1, p 71-84.
- Fein J.B., Brady P.V., (1995)**, Mineral surface controls on the diagenetic transport of oxalate and aluminum, *Chem. Geol.*, 121, p 11-18.
- Felmy, A., Rustad J., (1998)**, Molecular statics calculations of proton binding to goethite surfaces-thermodynamic modeling of the surface charging and protonation of goethite in aqueous solution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, p 25-31.
- Fendorf S., Eick M.J., Grossl P., Sparks D.L., (1997)**, Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1- Surface structure, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2, p 315-320.
- Filius J.D., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (1997)**, Adsorption of small weak organic acids on goethite: modeling of mechanisms, *J. Colloid Interface Sci.*, 195, p 368-380
- Filius J.D., Lumsdon D.G, Meeussen J.C.L. et al. (2000)**, Adsorption of fulvic acid on goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 1, p 51-60.
- Fleming S., Rohl A., Lee M-Y., Gale J., Parkinson G., (2000)**, Atomic modelling of gibbsite: surface structure and morphology, *J. Cryst. Growth*, 209, p 159-166.
- Fowkes F.M., (1964)**, Attractive forces at interfaces, *Ind. Eng. Chem.*, 56, 12, p 40-52.
- Fowkes F.M., (1986)**, Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *J. Adh. Sci. Technol.*, 1, 1, p 7-27.

- Fowkes F.M., (1990)**, Quantitative characterization of the acid-base properties of solvents, polymers, and inorganic surfaces, *J. Ad. Sci. Technol.*, 4, 8, p 669-691.
- Fowkes F.M., (1985)**, 'Interface acid-base/charge transfer properties' dans 'Surface and Interfacial Aspect of Biomedical Polymers' fascicule ANDRA de J.D. Ed, Plenum Press, New York, Vol 1.
- Fowkes F.M., (1987)**, *J. Adh. Sci. Technol.*, 1, p 7.
- Frichet A., (1991)**, Thèse de l'université Paris VI, 'Etude des propriétés électriques des couches d'oxydes minces sur aluminium en relation avec leur hydratation et leur morphologie'.
- Frini A, El Maaoui M., (1998)**, Influence of nitrate and perchlorate anions on the kinetics of goethite formation, *J. Colloid Interface Sci.*, 208, 2, p 373-378.
- Fujikawa Y., Fukui M., (1997)**, *Radiochim Acta*, 76, p 163.
- Fulmer M.T., Ison I.C., Hankermayer C.R., Constantz B.R., Ross J., (2002)**, Measurements of the solubilities and dissolution rates of several hydroxyapatites, *Biomaterials*, 23, 3, p 751-755.
- Furrer G., Stumm W., (1986)**, The coordination chemistry of weathering : I. dissolution kinetics of δ -Al₂O₃ and BeO, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, p 1847-1860.
- Gaines G.L., Thomas H.C., (1953)**, Adsorption studies on clay minerals. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption, *J. Chem. Phys.*, 21, p 214.
- Gallei E., Parks G.A., (1972)**, Evidence for surface hydroxyl groups in attenuated total reflectance spectra of crystalline quartz, *J. Colloid Interface Sci.*, 38, 3, p 650-651.
- Galster H., (1991)**, pH Measurement- Fundamentals, Methods, Application, Instrumentation, Ed VCH New York.
- Garrels R.M., Christ C.L., (1967)**, Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses, Monographie de chimie minérale, GV, Paris Gautier-Villars.
- Gastuche M.C., Bruggenwert T., Morland M.M., (1964)**, Crystallisation of mixed iron and aluminum gels, *Soil Sci.*, 98, p 281-289.
- Gauglitz R., Holtendorf M., Marx G., (1992)**, Immobilization of heavy metals by hydroxyapatite, *Radiochim. Acta*, 58/59, p 253-257.
- Geering H.R., Cary E.E., Jones L.H.P. Allaway W.H., (1986)**, Solubility and redox criteria for the possible forms of selenium in soils, *Soil Sci. Amer. Proc.*, 32, p 35-40
- Gilmer G.H., (1980)**, Computer models of crystal growth, *Science*, 208, p 355-365.
- Glasauer S., Friedl J., Schertmann U., (1999)**, Properties of goethite prepared under acid and basic conditions in presence of silicate, *J. Colloid Interface Sci.*, 216, p 106-115.
- Golberg S., Johnston C.T., (2001)**, Mechanism of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurement, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling, *J. Colloid Interface Sci.*, 234, p 204-216.
- Goldberg S. (1985)**, Chemical modeling of anion competition on goethite using the constant capacitance model, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49, p 851-856.
- Goldberg S., (1986)**, Chemical modeling of arsenate adsorption on aluminum and iron oxide minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, p 1154-1157.

- Gouy G., (1910)**, Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte, *J. Phys.* (Paris), 9, p 457-501.
- Grimblot J., (1995)**, L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques, Edition Masson.
- Grossl P.R., Sparks D.L., (1995)**, Evaluation of contaminant ion adsorption/desorption on goethite using pressure jump relaxation kinetics, *Geoderma*, 67, p 87-101.
- Guggenheim E.A, (1930)**, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, p 1315.
- Gunnarsson M., Jakobsson A.M., Ekberg S., Albinsson Y., Ahlberg E., (2000)**, Sorption studies of cobalt(II) on colloidal hematite using potentiometry and radioactive tracer technique, *J. Colloid Interface Sci.*, 231, p 326-336.
- Gunnarsson M., Rasmusson M., Wall S., Ahlberg E., Ennis J., (2001)**, Electroacoustic and potentiometric studies of hematite/water interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 240, p 448-458.
- Gutmann (1978)**, The donor-acceptor approach to molecular interactions, Plenum Press, New York.
- Guy C., Schott J., (1989)**, Multisite surface reaction versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide, *Chem. Geol.*, 78, p 181-204.
- Hachiya K., Sasaki M., Saruta Y., Mikami N., Yasunaga T., (1984)**, Static and kinetic studies of adsorption of adsorption-desorption of metal ions on γ - Al_2O_3 surface 1-static study of sorption-desorption, *J. Phys. Chem.*, 88, p 23-27.
- Hair M.L., (1967)**, Infrared spectroscopy in surface chemistry, Marcel Dekker, New York.
- Hampson J.W., Bleam W.F., (1996)**, Thermoanalytical studies of water on activated alumina brockmann I-V (acid, neutral, basic) from 60°C to 700 °C, *Thermochim. Acta* , 288, p 179-189.
- Handbook de Perkin Elmer (appareillage XPS).**
- Harvey D.T., Linton R.W., (1981)**, Chemical characterization of hydrous ferric oxides by X-ray photoelectron spectroscopy, *Anal. Chem*, 53, p 1684-1688.
- Hass K.C., Schneider W.F., Curioni A., Andreoni W., (1998)**, The chemistry of water on alumina surfaces : reaction dynamics from first principles, *Science*, 282, p 265-268.
- Hawke D. Carpenter P.D., Hunter K.A., (1989)**, Competitive adsorption of phosphate on goethite in marine electrolytes, *Envir. Sci. Technol.*, 23, p 187-191.
- Hayes K. F. and Leckie J. O., (1987)**, Modeling ionic strength effect on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 115, 2, p 564-572.
- Hayes K.F., Leckie J.O., (1987)**, Modelling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 115, 2, p 564-572.
- Hayes K.F., Lpapelis C., Leckie J.O., (1988)**, Modeling ionic Strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces, *J. Colloid Interface Sci.*, 125, 2, p 717-726.
- Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O., (1991)**, Surface complexation models : an evaluation of model parameter estimation using FITEQL and oxide mineral titration data, *J. Colloid Interface Sci.*, 142, 2, p 448-469.

- Hayes K.F., Roe A.L., Brown G.E.Jr, et al., (1987)**, In situ X-ray absorption study of surface complexes : selenium oxyanions on α -FeOOH, *Science*, 238, p 783-786.
- Healy T.X., White L.R., (1978)**, Ionizable surface group models of aqueous interfaces, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 9, p 303-345.
- Helfferich, (1974)**, *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York.
- Hemminger C.S., Land T.A., Christie A., Hemminger J.C., (1990)**, An empirical electron spectrometer transmission function for applications in quantitative XPS, *Surf. Interf. Anal.*, 15, 5, p 323-327.
- Henderson M.A., Joyce S.A., Rustad J.R., (1998)**, Interaction of water with the (1p1) and (2p1) surfaces of α -Fe₂O₃ (012), *Surf. Sci.*, 417, p 66-81.
- Henrich V.E., (1985)**, The surface of metal oxides, *Rep. Prog. Phys.*, 48, p 1481-1541.
- Herbelin A.L., Westall J.C., (1999)**, FITEQL 4.0, Department of Chemistry - Oregon State University, Report 99-01.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (1999)**, Effect of different crystal faces on experimental interaction force and aggregation of hematite, *Langmuir*, 15, p 8045-8051.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. , Bolt G.H., (1989)**, Multisite proton adsorption modeling at the solid /solution interface of (hydr)oxides : a new approach, *J. Colloid Interface Sci.*, 133, 1, p 91-117.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H. , Bruggenwert M.G.M., (1987)**, Proton adsorption mechanism at the gibbsite and aluminum oxide solid/solution interface, *Nether. J. Agricult. Sci.*, 35, p 281-293.
- Hiemstra T., De Wit J.C.M., Van Riemsdijk W.H., (1989)**, Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 133, p 105.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W. H., (1996)**, A surface structural approach to ion adsorption : the charge distribution (CD) model, *J. Colloid Interface Sci.*, 179, p 488-508.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (1999)**, Surface structural ion adsorption modelling of competitive binding of oxyanions by metal (hydr) oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 210, p 182-193.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (1991)**, Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxides, *Colloids Surf.*, 59, p 7-25.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.K., (2000)**, Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites, *J. Colloid Interface Sci.*, 225, p 94-104.
- Hiemstra T., Venema P., Van Riemsdijk W.H., (1996)**, Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides : The bond valence principle, *J. Colloid Interface Sci.*, 184 p 680-692.
- Hiemstra T., Yong H., Van Riemsdijk W.H., (1999)**, Interfacial charging phenomena of aluminum (Hydr)oxides, *Langmuir*, 15, p 5942-5955.
- Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (1991)**, Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr)oxides, *Colloids Surf.*, 59, p 7-25.
- Hingston F.J., Posner A.M. and Quirk J.P., (1968)**, Adsorption of selenite by goethite, *Adv. Chem. Soc.*, 79 p 82-90.

- Hingston F.J., Posner A.M., Quirk J.P., (1971)**, Competitive adsorption of negatively charged ligands on oxide surfaces, *Disc. Faraday*, 52, p 334-342.
- Hohl H, Stumm W., (1976)**, Interaction of Pb^{2+} with hydrous $\gamma-Al_2O_3$, *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 2, p 281-288.
- Hoins U. Charlet L., Sticher H., (1993)**, Ligand effect on the adsorption of heavy metals: the sulphate -cadmium - goethite case, *Water, Air Soil Poll.*, 68, p 241-255.
- Honeyman B.D, Leckie J.O., (1986)**, *ACS Symp. Ser.*, 323, p 162.
- Horanyi G., Joo P., (2000)**, In situ Study of the specific adsorption of HSO_4^- / SO_4^{2-} ions on hematite by radiotracer technique, *J. Colloid Interface Sci.*, 227, p 206-211.
- Horner M.R., Boerio F.J., Clearfield H.M., (1992)**, An XPS investigation of the adsorption of aminosilanes onto metal substrates, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6, p 1-22.
- Horst J., Holl W.H., (1997)**, Application of the surface complex formation model to ion exchange equilibria, *J. Colloid Interface Sci.*, 195, p 250-260.
- Howard J.H., (1977)**, Geochemistry of selenium : formation of ferroselite and selenium behaviour in the vicinity of oxidizing sulfite and uranium deposit, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 41, p 1665-1678.
- Hsi C.K.D., Langmuir D., (1985)**, Adsorption of uranyl onto ferric oxyhydroxydes : application of the complexation site binding model , *Geochim. Cosmochim. Acta* , 49, p 1931-1941.
- Huang C.P., (1971)**, Thèse de l'université d'Harvard.
- Huang C.P., Stumm W., (1972)**, Specific adsorption of cations on hydrous $\gamma-Al_2O_3$, *J. Colloid Interface Sci.*, 43, 2, p 409-420.
- Hug S.J., (1997)**, In situ Fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 188, p 415-422.
- Hunter R.J., (1989)**, *Foundation of colloid Science*, Vol 1, Clarendon Press, Oxford.
- Huttinger K.J., Hohmann-wien S., Krekel G., (1992)**, A method for the determination of the acid-base interactions of the work of adhesion at solid liquid interface, *J. Adhesion Sci. Technol.*, 6, 3, p 317-331.
- Ioannou A., Dimirkou A., (1997)**, Phosphate adsorption on hematite, kaolinite and kaolinite - hematite systems as described by a constant capacitance model, *J. Colloid Interface Sci.*, 192, p 119-128.
- Ismail H.M., Cadenhead D.A., Zaki M.L., (1997)**, Surface reactivity of iron pigmentary powder towards atmospheric components/ XPS, FESEM, and gravimetry of CO and CO₂ adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 194, 2, p 482-488.
- Israelachvili J.N., (1992)**, *Intermolecular and surface forces*, Academic Press.
- Ivenson S.M., Holt S., Biggs S., (2000)**, Contact angle measurements of iron ore powders, *Colloids Surf.*, 166, p 203-214.
- 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, p 331.

- James R.O., Healy T.W., (1972)**, Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface I,II,III : thermodynamic model of adsorption, *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 1, p 40-81.
- James R.O., Parks G.A., (1982)**, Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties (Chap2) dans 'Surf. Colloid Sci.' E Matijevic ed, p 119-216.
- Jaworska-Galas Z., Janiak S., Mista W., Wrzyszczyk J., Zawadzki, (1993)**, Morphological and phase changes of transition aluminas during their re-hydration, *Materials Science*, 28, p 2075-2078.
- Jeanjean J., McGrellis S., Rouchaud C., Fedoroff M., Rondeau A., Perocheau S., Dubis A., (1996)**, A cristallographic study of the sorption of cadmium on calcium hydroxyapatite: incidence of cationic vacancies, *J. Solid State Chem.*, 126, p 195-201.
- Jeanjean J., Rouchaud J.C., tran L., Fedoroff M., (1995)**, Sorption of uranium and other heavy metals on hydroxyapatite, *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, 201, 6, p 529-539.
- Jeanjean J., Vincent U., Fedoroff M., (1994)**, Structural modification of calcium hydroxyapatite induced by sorption of cadmium ions, *J. Solid State Chem.*, 108, p 68-72.
- Jeanjean J., Vincent U., Fedoroff M., (1995)**, Influence of pH on the sorption of cadmium ions on calcium hydroxyapatite, *J. Mat. Sci.*, 30, p 6156.
- Jenne E.A., (1968)**, 'Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water' dans 'Trace in inorganics in water' (R.F. Gould, Ed.), ASC Advances in Chemistry, vol 73, p 337 Am. Chem. Soc., Washington DC.
- Johnson E.A., Rudin M.J., Steinberg S.M., Johnson W. H., (2000)**, The sorption of selenite on various cement formulation, *Waste Manag.*, 20, 7, p 509-516.
- Jolivet J.P., (1994)**, L' interface oxyde-solution', chapitre 6 dans 'De la solution à l'oxyde', Inter Editions, CNRS Editions, Paris p 254
- Jones F., Rohl A., Farrow J.B., Van Bronswijk W., (2000)**, Molecular modeling of water adsorption on hematite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, p 3209-3216.
- Joud C., Petit J.P., Mantel M., (1997)**, Caracterisations électrochimiques de l'acido-basicité des surfaces métalliques passivables : application aux aciers inoxydables, *La Revue de métallurgie. CIT*, p 643-654.
- Jouenne C.A., (1960)**, Céramique générale. Notions de physico-chimie, Gauthier -Villars, Paris.
- Junta-Rosso J.L., Hochella M.F., (1996)**, The chemistry of hematite (001) surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 60, p 305.
- Kaciulis S., Mattogno G., Napoli A., Bemporad E., Ferrari F., Montenero A., Gnappi G., (1998)**, Surface analysis of biocompatible coatings on titanium, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenomen.*, 95, p 61-69.
- Kalay N., Torbic Z., Golic M., Matijevic E., (1991)**, Determination of the isoelectric points of several metals by adhesion method, *J. Phys. Chem.*, 95, p 7028-7032.
- Kalay N., Zalac S., (2000)**, Charged surfaces and interfacial ions, *J. Colloid Interface Sci.*, 230, p 1-11.
- Kallay N., Preocanin T., Zalac S., Lewandowski H., Narres H.D., (1999)**, Electrostatic contribution to the enthalpy charging at hematite / electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 211, p 401-407.

- Karasyova O.N., Ivanova L.I., Lakshantov L.Z., (1998)** Complexation of gold(III)-chloride at the surface of hematite, *Aquat. Geochem.*, 4, p 215-231.
- Katz L.E., Hayes K.F., (1995)**, Surface complexation modelling. II Strategy for modelling polymer and precipitation reactions at high surface coverage, *J. Colloid Interface Sci.*, 170, p 491-501.
- Kawakami H., Yoshida S., (1985)**, Quantum chemical studies of alumina. Part I Brönsted acidity and basicity, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 81, p 1117-1127.
- Kendelewicz T., Liu P., Doyle C.S., Brown Jr G.E., (2000)**, Spectroscopic study of the reaction of aqueous Cr(VI) with Fe₃O₄ (111) surface, *Surf. Sci.*, 469, 2-3, p 144-163.
- Kendelewicz T., Liu P., Doyle C.S., et al (1999)**, X-ray absorption and photoemission study of the adsorption of aqueous Cr(VI) on single crystal hematite and magnetite surfaces, *Surf. Sci.*, 424, p 219-231.
- Kielland J., (1937)**, *J. Am. Chem. Soc.*, 59, p 1675-1678.
- Kinniburgh D.G., Jackson M.L., (1981)**, Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay, chapitre 3 dans 'Adsorption of inorganics at solid liquid interface' de Anderson M.A. et Rubin A.J..
- Kiselev A.V., (1971)**, The effect of the geometrical structure and the chemistry of oxide surfaces on their adsorption properties, *J. Discuss. Faraday Soc.*, 52, p 14-32.
- Knozinger H., ratnasamy P., (1978)**, Catalytic aluminas : surface models and characterization of surface sites, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 17, 1, p 31-70.
- Kohler M., Honeyman B.D., Leckie J.O., (1999)**, Neptunium(V) sorption on hematite (α -Fe₂O₃) in aqueous suspension : the effect of CO₂, *Radiochim. Acta*, 85, p 33-48.
- Koretsky C.M., (2000)**, The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems : A geochemist's perspective, *J. of Hydrogeol.*, 230, p 127-171.
- Koretsky C.M., Sverjensky D.A., Sahai N., (1998)**, A model of surface site types on oxides and silicate minerals based on crystal chemistry : implication for site types and densities, multi-site adsorption, surface infra red spectroscopy and dissolution kinetics, *Am. J. Sci.*, 298, p 349-438.
- Koretsky C.M., Sverjensky D.A., Salisbury J.W., D'Aria D.M., (1997)**, Detection of surface hydroxyl species on quartz, γ -alumina and feldspars using diffuse reflectance infrared spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 11, p 2193-2210.
- Kosmulski M., (1990)**, Effect of n-alcohols on the surface charge density and adsorption of supporting electrolyte on aluminas, *J. Colloid Interface Sci.*, 135, p 590.
- Kosmulski M., (1996)**, Adsorption of cadmium on alumina and silica : analysis of the value of stability constants of surface complexes calculated for different parameters of triple layer model, *Colloids Surf.*, 117, p 201-214.
- Kosmulski M., (1999)**, How to handle the ion adsorption data with variable solid to liquid ratios by means of FITEQL, *Colloids Surf.*, 149, p 397-408.
- Kosmulski M., (xxx)**, Electric charge density of silica, alumina, and related surfaces, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*.
- Kosmulski M., (2001)**, Evaluation of points of zero charge of aluminum oxide reported in the Literature *Prace Naukowe Instytutu Gornictwa Politechniki Wroclawskiej*, p 6 –14.

- Kosmulski M., Plak A., (1999)**, Surface charge of anatase and alumina in mixed solvents, *Colloids Surf.*, 149, p 409-412.
- Kragten J., (1978)**, Atlas of metal ligand equilibria in aqueous solution, John Wiley and Sons.
- Krajewski M., (1980)**, thèse, University of Tennessee citée par Perrone (1999).
- Kubicki J.D., Apitz S.E., (1998)**, Molecular cluster models of aluminum oxide and aluminum hydroxide surfaces, *Am. Mineral.*, 83, p 1054-1066.
- Kukura M., Bell L.C., Posner A.M., Quirk J.P., (1972)** Radioisotope determination of the surface concentrations of calcium and phosphorus on hydroxyapatite in aqueous solution, *J. Phys. Chem.*, 76, p 900-904.
- Kummert R., Stumm W., (1980)**, The surface complexation of organic acids on hydrous γ -Al₂O₃, *J. Colloid Interface Sci.*, 75, p 373.
- Kurbatov G., Darque-Ceretti E., Aucouturier M., (1992)**, Characterization of hydroxylated oxide film on iron surfaces and its acid-base properties using XPS, *Surf. Interf. Anal.*, 18, p 811-820.
- Kurbatov G., Darque-Ceretti E., Aucouturier M., (1993)**, XPS study of hydroxylated oxide layer formation on pure iron and their acid-base properties, *Surf. Interf. Anal.*, 20, p 402-406.
- Kurbatov, M.H., Wood G.B., Kurbatov J.D., (1951)**, *J. Phys. Chem.*, 55, p 1170.
- Laiti Erkki, Persson P, Ohman L-O., (1998)**, Balance between surface complexation and surface phase transformation at the alumina / water interface, *Langmuir*, 14, p 825-831.
- Lakin H.W., (1972)**, Selenium accumulation in soils and its absorption by plants and animals (chap 19), *Geol. Soc. Am. Bull.* , 83, p 181-190.
- Lamy I., Djafer M. Terce M., (1991)**, Influence of oxalic acid on the adsorption of cadmium at the goethite surface, *Water, Air Soil Poll.*, 57-58, p 457-465.
- Langeron J.P., (1989)**, Table des éléments - Spectrométrie d'électrons (XPS), *Le Vide, Les Couches Minces*, 249, p 479.
- Lasaga A.C., (1990)**, Atomic treatment of mineral-water surface reactions (Chap2), *Mineral-Water interface geochemistry* par Hochella M.F., White A.F., *Reviews in Mineralogy*, vol 23, publié dans *The Mineralogical Society of America*.
- Lasaga A.C., Blum A.E., (1986)**, Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, p 2363-2379.
- Lebugle A., Sallek B., Tai Tai A., (1999)**, Surface modification of monetite in water at 37°C : characterisation by XPS, *J. Mater. Chem.*, 9, p 2511-2515.
- Lecomte M., Lacquement J., (2002)**, *La pyrochimie : une voie d'avenir*, Les Clefs du CEA, 46.
- Leconte P., (2002)**, *Les recherches pour la gestion des déchets nucléaires : des résultats aujourd'hui, des solutions demain*, Les Clefs du CEA, 46.
- Lefèvre G., Fedoroff M., (2002)**, Synthesis of bayerite (β -Al(OH)₃) microrods by neutralization of aluminate ions at constant pH, *Mater. Lett.*, 56, p 978-983.
- Les alumines et leurs applications, (1990)**, Aluminium Pechiney / Techno Nathan, ed Nathan.

- Li L., Stanforth R., (2000)**, Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite (α -FeOOH), *J. Colloid Interface Sci.*, 230, p 12-21.
- Li Y-H, Burkhardt L, O'Hara P., Santschi P.H., (1984)**, Partition of radiotracers between suspended particles and seawater, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p 2011-2019.
- Liang L., Morgan J.J., (1990)**, Chemical aspect of iron oxide coagulation in water : laboratory studies and implications in natural systems, *Aquat. Sci.*, 52, 1, p 32-55.
- Libert M-F., Sellier R., Marty V., Camaro S., (1999)**, Développement de populations microbiennes oxydant l'oxygène produit par radiolyse ou par corrosion des métaux, Rapport scientifique de la direction du cycle du combustible du CEA.
- Lide D.R., Frederikse H.P.R., (1994)**, Handbook of Chemistry and Physics, 75th Edition. London, CRC Press.
- Lin J., Raghavan S., Furerstenau D.W., (1981)**, The adsorption of fluoride ions by hydroxyapatite from aqueous solution, *Colloids Surf.*, 3, p 357-370.
- Lin X.Y., Arribart H., (1993)**, Nouvelle approche de l'acido-basicité de surface des oxides, *Le vide. Les couches minces*, 268, p 31-39.
- Lin X.Y., Creuzet F., Arribart H., (1993)**, Atomic force microscopy for local characterization of surface acid-base properties, *J. of Phys. Chem.*, 97, p 7272-7276.
- Lindsay W.L., Walthall P.M., (1989)**, The solubility of aluminum in soils' dans 'The environmental Chemistry of aluminum', Sposito G, ed CRC Press Florida, p 223.
- Linnenbom V.J., (1958)**, The reaction between iron and water in the absence of oxygen, *J. of Electrochem. Soc.*, 105, 6, p 322-324.
- Little L.H., (1966)**, Infrared spectra of adsorbed molecules, Academic Press, London.
- Liu P., Kendelewicz T., Brown G.E., Nelson E.J., Chambers S.A., (1998)**, Reaction of water vapour with α -Al₂O₃ (0001) and α -Fe₂O₃ (0001) surfaces : synchrotron X-ray photoemission studies and thermodynamic calculations, *Surf. Sci.*, 417, p 53-65.
- Lovgren L., Sjöberg S., Schindler P.W., (1990)**, Acid/base reactions and Al (III) complexation at the surface of goethite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, p 1301-1306
- Lovrecek B., Bolanca Z., Korelic O., (1987)**, Surface charge and interaction with sulphate ions at the boehmitized aluminum, *Surf. Coat. Technol.*, 31, 4, p 351.
- Lu H.B., Campbell C.T., Graham D.J., Ratner B.D., (2000)**, Surface characterization of hydroxyapatite and related calcium phosphates by XPS and TOF-SIMS, *Anal. Chem.*, 72, p2886-2894.
- Lumsdon D.G., Evans L.J., (1994)**, Surface complexation model parameters for goethite (α -FeOOH), *J. Colloid Interface Sci.*, 164, p 129-125.
- Lustfeld H., Pohlmeier A., (2001)**, Electrolyte potential and reaction rates at charged surfaces in asymmetric electrolytes - An analytic approach, *J. Colloid Interface Sci.*, 239, p 113-125.
- Lutzenkirchen J., (1998)**, Comparison of 1-pK and 2-pK versions of surface complexation theory by the goodness of fit in describing surface charge data of (hyd)oxides, *Environ. Sci Technol.*, 32, p 3149-3154.

- Lutzenkirchen J., (1999)**, Parameter estimation for the constant capacitance surface complexation model : Analysis of parameter interdependencies, *J. Colloid Interface Sci.*, 210, p 384-390.
- Lutzenkirchen J. (1997)**, Ionic strength effects on cation sorption to oxides: macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation, *J. Colloid Interface Sci.*, 195, p 149-155.,
- Lutzenkirchen J., (1998)**, Parameter estimation for triple layer model. Analysis of conventional methods and suggestion of alternative possibilities, *J. Colloid Interface Sci.*, 204, p 119-127.
- Lyklema J., (1987)**, Electrical double layers on oxides : disparate observations and unifying principles, *Chem. Ind.*, p 741-747.
- Ma Q.Y., Logan T., Traina S.J., (1995)**, Lead immobilization from aqueous solutions and contaminated soils using phosphate rocks *Environ. Sci. Technol.*, 29, p 1118-1126.
- MacBain J.M., Hopkins D.G., (1926)**, 2nd Rep. Adhes Research Committee HMSO, London.
- Machesky M.L., Anderson M.A., (1986)**, Calorimetric acid-base titrations of aqueous goethite and rutile suspension, *Langmuir*, 2, p 582-587.
- Machesky M.L., Jacobs P.F., (1991)**, Titration calorimetry of aqueous alumina suspensions. Part I. Results and comparison with similar studies, *Colloids Surf.*, 53, p 297-314.
- Machesky M.L., Jacobs P.F., (1991)**, *Colloids Surf.*, 53, p 315-328.
- Machesky M.L., Palmer D.A., Wesolowski D.J., (1994)**, Proton binding at the rutile - water interface to 250°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 5, p 5627-5633.
- Machesky M.L., Wesolowski D.J., Palmer D.A., Ridley M.K., (2001)**, On the temperature dependence of intrinsic surface protonation equilibrium constants : an extension of the revised MODEL music, *J. Colloid Interface Sci.*, 239, p 314-327.
- Malsmtem G., Thoren I., Hogberg S., Bergmark J-E., Karlsson S.E., (1971)**, Selenium Compound studied by means of ESCA, *Phys. Scr.*, 3, p 96-100.
- Manceau A., (1995)**, The mechanism of anion adsorption on iron oxides : evidence for the bonding of arsenate tetrahedra on free Fe(O,OH)₆ edges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 17, p 3647-3653.
- Manceau A., Charlet L., (1994)**, The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferric oxide, *J. Colloid Interface Sci.*, 168, 1, p 87-93.
- Manceau A., Nagy L.L., Spadini L., Ragnarsdottir K.V., (2000)**, Influence of anionic layer structure of Fe-Oxyhydroxides on the structure of Cd surface complexes, *J. Colloid Interface Sci.*, 228, p306-316.
- Mandjiny S., Matis K.A., Zouboulis A.I., Fedoroff M., Jeanjean J., Rouchaud J.C., Toulhoat N., Potocek V., Loos-Neskovic C., Maireles -Torres M., Jones D., (1998)**, Calcium hydroxyapatites: evaluation of sorption properties for cadmium ions in aqueous solution, *Journal of Material Science*, 33, p 5433-5439.
- Mandjiny S., Zouboulis, A.I., Matis K.A., (1995)**, Removal of cadmium from dilute solutions by hydroxyapatite. I. Sorption studies, *Separ. Sci. Technol.*, 30, p 2963-2978.
- Marcus Y., (1988)**, Ionic radii in aqueous solutions, *Chem. Rev.*, 88, p 1475-1498.

- Marmier N, Dumonceau J., Fromage F., (1997)**, Surface complexation modeling of Yb(III) sorption and desorption on hematite and alumina, *J. Contam. Hydrol.*, 26, p 159-167.
- Marmier N., (1997)**, Surface complexation modeling of Yb(III) sorption and desorption on alumina, *J. Contamin. Hydrol.*, 26, 1-4, p159-167..
- Marmier N., Fromage F., (1999)**, Comparing electrostatic and non-electrostatic surface complexation modeling of the sorption of lanthanum on hematite, *J. Colloid Interface Sci.*, 212, p 252-263.
- Marmier N., (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 de l'université de Reims Champagne Ardennes.
- Marmier N., Dumonceau J., Chupeau J., Fromage F., (1994)**, Influences des contraintes électrostatiques sur la sorption de l'ytterbium trivalent sur l'alumine, *CR Acad. Sci. Paris*, 318, série IIb, p 177-183.
- Masset S., (2000)**, Sorption d'ions à la surface de particules en présence de substances humiques, thèse de l'université de Reims Champagne-Ardennes.
- Matijevic E., Scheiner P., (1978)**, Ferric hydrous oxide sols III- Preparation of uniform particles by hydrolysis of Fe(III)-chloride, nitrate and perchlorate solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 643, p 509-534.
- McCafferty E, Zettlemoyer A.C., (1971)**, Adsorption of water vapor on α -Fe₂O₃, *Discuss. Faraday Soc.*, 52, p 239.
- McCafferty E., Wightman J.P., (1997)**, Determination of the surface isoelectric point of oxide films on metals by contact angle titration, *J. Colloid Interface Sci.*, 194, p 344-355.
- McGrellis S., Serafini J-N., Jeanjean J., Pastol J-L., Fedoroff M., (2001)**, Influence of the sorption protocol on the uptake of cadmium in calcium hydroxyapatite, *Separation and Purification Technology*, 44, p129-138.
- McIntyre N.S., Zetaruk D.G., (1977)**, X-ray photoelectron spectroscopy studies of iron oxides, *Analytical Chemistry*, 49, 11, p 1521-129.
- Measures C.I., Burton J.D., (1980)**, The vertical distribution and oxidation states of dissolved selenium in the northeast atlantic ocean and their relationship to biological process, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 46, p 385-396.
- Mecherri O.M., Budiman-Sastrowardoyo P., Rouchaud J.C., Fedoroff M., (1990)**, Study of neodymium sorption on orthose and calcite for radionuclide modelling in groundwater, *Radiochim. Acta*, 50, p 169.
- Mercier V., (1999)**, 'Contribution à l'étude des propriétés acido basiques et d'adhésion de surfaces d'aciers inoxydables', thèse de l'institut national polytechnique de Grenoble.
- Merian E., (1984)**, Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt, beryllium, arsenic, cadmium and selenium, and their derivatives, *Toxicol. Environ. Chem.*, 8, p 9.
- Merrill D.T., Manzione M.A., Peterson J.J. et al, (1986)**, Field evaluation of arsenic and selenium removal by iron coprecipitation, *Journal WPCTF*, 58, 1, p 18-26.
- Methrom, (2000)**, Electrodes Metrosensor - Catalogue général fourni par la Société Metrohm spécialisée en analyse des ions.

Michaud V., Trotignon L., Louvat D., (1999), Apports récents de l'étude de l'analogie naturelle Oklo (Gabon) dans le domaine du stockage des déchets nucléaires, Rapport scientifique de la direction du cycle du combustible du CEA.

Mihayara T, Miyakoshi M., Saito Y., Kozuka H., (1980), Toxicol. Applied. Pharmacol, 55, p 477.

Milonijic S.K., (1987), Determination of surface ionization and complexation constants at colloidal silica/electrolyte interface, Colloids Surf., 23, p 301-312.

Milonijic S.K., Ilic Z.E., Kopecni M.M., (1983), Sorption of alkali cations at the zirconium oxide/aqueous electrolyte interface, Colloids Surf., 6, p 167-174.

Milonijic S.K., Kopecni M.M., Ilic Z.E., (1983), The point of zero charge and adsorption properties of natural magnetite, J. of Radioanal. Chem., 78, 1, p 15-24.

Milonijic S.K., Ruvarac A., Susic M., (1978), Adsorption of hydrogen and hydroxide iron at the natural magnetite - aqueous electrolyte interface, Bulletin de la société chimique Beograd, 43, 5, p 207-210.

Miot C., (1998), Etude de la sorption du cadmium sur les apatites, rapport de stage de maîtrise de chimie de l'université d'Evry Val d'Essonne.

Monteil-Rivera F., Fedoroff M. (2002 à paraître), Sorption of inorganic species on apatites from aqueous solution, Encyclop. Surf. Colloid Sci.

Monteil-Rivera F., Fedoroff M., Jeanjean J et al., (2000), Sorption of selenite (SeO_3^{2-}) on hydroxyapatite: an exchange process, J. Colloid Interface Sci., 221, p 291-300.

Monteil-Rivera F., Masset S. et al., (1999), Sorption of selenite ions on hydroxyapatite, J. Mat. Sci. Let., 18, p 1143-1145.

Moreno E.C., Gregory T.M., Brown W.E., (1968), J. of Research of the National Bureau of Standards, 72, A p 773-782.

Morimoto T., Nagao M., Tokuda F., (1969), J. Phys. Chem., 73, p 243.

Morrison S.R., (1980), The solid-liquid interface (Chap 2), dans 'Electrochemistry at semi-conductor and oxidised metal electrodes', Plenum Press, New York, p 49.

Morrow H., (1996), Questionning the need to develop Alternatives for cadmium coatings, Proceedings of the 2nd Annual Cadmium Alternative Conference, National Defense Center for Environmental Excellence, Johnstown, Pennsylvania, USA, 13-15 mai 1996.

Morrow H., Keating J., (1997), Overview paper for OECD Workshop on the effective collection and recycling of Nickel-Cadmium batteries, Lyon, France, 23-25 Septembre 1997.

Mouney, (2002), Expression du besoin en recherche, Journées du GDR PRACTIS, Villeeneuve-lès-Avignon, février 2002.

Mulcahy F.M., Goldwasser J., Proctor A., Houalla M., Hercules D.M., (1996), Surface coverage of rhenium-alumina catalysts, Surf. Interf. Anal., 34, p 306-310.

Mulla D.J., (1986), dans J.A. Davis and Hayes K.F., ASC Symp. Ser., 323, p 20.

Muller B., Sigg L., (1991), Adsorption of lead (II) on the goethite surface : voltametric evaluation of surface complexation parameters, J. Colloid Interface Sci., 148, 2, p 517-531.

- Mulliken R.S., (1951)**, J. Chem Phys., 19, p 514.
- Mullins W.M., Averbach B.L.,(1988)**, Surf. Sci., 206, p 29-41.
- Music S., Ristic M., (1992)**, Adsorption of zinc (II) on hydrous iron oxides, J. Radioanal. Nucl. Chem., 162, p 351-362.
- Mustafa S., Dilara B., Neelofer Z., Naeem A., Tasleem S., (1998)**, Temperature effect on the surface charge properties of g- Al₂O₃, J. Colloid Interface Sci., 204, p 284-293.
- Nagarajah S., Posner A.M., Quirk J.P., (1970)**, Competitive adsorption of phosphate with polygalacturonate and other organic anions on kaolinite and Oxide surface, Nature, 228, p 83-84.
- Nagashima K., Blum F.D., (1999)**, Proton adsorption onto alumina : extension of multisite complexation (MUSIC) theory, J. Colloid Interface Sci., 217, p 28-36.
- Nanzyo M., Watanabe Y., (1982)**, Diffuse reflectance infrared spectra and ion adsorption properties of the phosphate surface complexes on goethite, Soil Sci. Plant. Nutr., 28, p 359-368.
- Narasaraju T.S.B., Phebe D.E., (1996)**, Some physico-chemical aspects of hydroxylapatite, J. Mat. Sci., 31, p 42735.
- Nefedov V.I., Zhumadilov K., Kopytova T.Y., (1977)**, Comparison of the chemical shifts of X-ray electron and Auger lines, J. Struct. Chem., 18, p 549-553.
- Neuman W.F., Neuman M.F., Main E.R., Mulryan B.J., (1949)**, J. Biol. Sci., 179, p 335-340.
- Newland L.W., (1982)**, Arsenic, beryllium, selenium and vanadium, dans 'Handbook of Environmental Chemistry : Anthropogenic compounds', vol 3, part B, ed Hutzinger.
- Nifenecker H., (1997)**, Elements de physique nucléaire pour réacteurs (chap 3) dans ' Les déchets nucléaires : un dossier scientifique' de la Société Française de Physique.
- Nilsson N., Lövgren L., Sjoberg S., (1992)**, Phosphate complexation at the surface of goethite, Chem. Spec. Bioavail., 4, p 121-130.
- Nilsson N., Persson P., Lovgren L., Sjoberg S., (1996)**, Competitive surface complexation of o-phthalate and phosphate on goethite (α - FeOOH) particules, Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 22, p 4385-4395.
- Noguera C., (1995)**, Physique et chimie des surfaces d'oxydes, Collection Aléa Saclay, édition Eyrolles et Commissariat à l'Energie Atomique.
- Noh J.H., Schwarz J.A., (1989)**, Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, J. Colloid Interface Sci., 130, 1, p 158-164.
- Noh J.S., Schwarz J.A., (1990)**, Estimation of surface ionization constants for amphoteric solids, J. Colloid Interface Sci., 139, 1, p 139-148.
- Nortier, P., Borosy A.P., Allavena M., (1997)**, Ab initio Hartree Fock study of Brönsted acidity at the surface of oxydes, J. of Phys. Chem., 101, p 1347-1354.
- Novak I., Kovac B., (2001)**, UPS study of intramolecular interactions, J of Elec. Spect. And Rel. Phenom. 113, p 175-177.
- N'riagu J.O., More P.B., (1984)**, Phosphate minerals, Sringer Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York-Tokyo.

- Ocana M., Morales M.P., Serna C.J., (1995)**, The growth mechanism of α -Fe₂O₃ ellipsoidal particles in solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 171 ,1, p 85-91.
- Ohlendorf H.M., (1989)**, Dans 'Selenium in agriculture and the environment', Jacobs, L.W., Ed Soil. Sci. Soc. Am. : Madison, WI. P 133-177.
- Ohnuki T., Kozai N., Isobe H., Murakami T., Yamamoto S., Aoki Y., Naramoto H, (1997)**, Sorption mechanism of europium by apatite using Rutherford backscattering spectroscopy and resonant nuclear reaction analysis , *J. of Nucl. Sci. Technol.*, 34, 1, p 58-62.
- Oman S., Godec A., (1991)**, Effect of dispersed particles on the response of indicator electrode in suspensions, *Electrochim. Acta*, 36, 1, p 59-67.
- Oman S., Lipar I., (1997)**, Suspension effect in gels in view of its new concept, *Electrochim. Acta*, 42, 1, p 15-23
- Onoda G.Y., Casey J.A., (1984)**, Surface chemistry of oxides in water, Chapitre 30 dans 'Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites', ed Hench L.L., Wiley, p 375.
- 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, p 48-63.
- Ostergren J.D., Bargar J.R., Brown G.E., Parks G.A., (1999)**, Combined EXAFS and FTIR investigation of sulfate and carbonate effects on Pb(II) sorption to goethite (α -FeOOH), *J. Synchrotron Rad.*, 6, p 645-647.
- Ostergren J.D., Trainor T.P., Bargar J.R., Brown G.E., Parks G.A., (2000)**, Inorganic ligand effects on Pb(II) sorption to goethite (α -FeOOH), *J. Colloid Interface Sci.*, 225, p 446-482.
- Ouchani S., (1997)**, Etude par faisceau d'ions des effets de la désintégration α sur la fluoroapatite, Thèse de l'Université d'Orsay.
- Padmanabham M., (1983)**, Comparative study of the adsorption-desorption behaviour of copper (II), zinc(II) cobalt(II) and lead(II) at the goethite-solution interface, *Aust. J. Soil Res.*, 21, p 515-525.
- Padmanabham M., (1983)**, Adsorption desorption behaviour of copper (II) at goethite-solution interface, *Aust. J. Soil Res.*, 21, p 309-320.
- Palmqvist U., Ahlberg E., Lovgren L., Sjoberg S., (1999)**, Competitive metal ion adsorption in goethite systems using in-situ voltametric methods and potentiometry, *J. Colloid Interface Sci.*, 218, p 388-396.
- Palmqvist U., Ahlberg E., Lovgren L., Sjoberg S., (1997)**, In situ voltametric determination of metal ions in goethite suspensions : single metal ion systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 196, 2, p 254-266.
- Papelis C., (1995)**, X ray photoelectron spectroscopic studies of cadmium and selenite adsorption on aluminum oxides, *Environ. Sci. Technol.*, 29, p 1526-1533.
- Papirer E., Balard H., (1990)**, Influence of surface chemistry and surface morphology on acid-base interaction capacities of glass fibers and silicas, *J. Adh. Sci. Technol.*, 4, 5, p 357-371.
- Parfitt R.L., (1978)**, Anion adsorption by soils and soil materials, *Adv. Agronomy*, 30, p 1-42.
- Parfitt R.L., Atkinson R.J., Smart R.St C., (1975)**, The mechanism of phosphate fixation by Iron Oxides, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39, p 837-841.

- Parfitt R.L., Russell J.D., (1977)**, Adsorption on hydrous oxides. IV - Mechanisms of adsorption of various ions on goethite, *J. Soil Sci.*, 28, p 297-305.
- Parfitt R.L., Russell J.D., Farmer V.C., (1976)**, Confirmation of the surface structures of goethite (α -FeOOH) and phosphated goethite by infrared spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 72, p 1082-1087.
- Parfitt R.L., Smart R. st. C., (1978)**, The mechanism of sulphate adsorption on iron oxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, p 48-50.
- Parida K.M., Giorai B., Das N.N., (1997)**, Studies on ferric oxide hydroxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 185, p 355-362.
- Parks G.A., (1990)**, Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces: an introduction, dans 'Mineral-water interface geochemistry', par Hochella M.F. and White A.F, *Reviews in mineralogy*, vol 23 Mineralogical Society of America, Washington, p 133-176.
- Parks G. A. and de Bruyn P. L., (1962)**, The zero point of charge of oxides, *J. Phys. Chem*, 66, p 967-973.
- Parks G.A., (1965)**, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complexes systems, *Chem. Rev.*, 65, p 177-198.
- Peak D., Ford R.G., Sparks D.L., (1999)**, An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 218, p 289-299.
- Peak D, Sparks D.L., (2002)**, Mechanism of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides, *Envir. Sci. Technol.*, 36, p 1460-1466.
- Pearson R.G., (1966)**, Acids and bases, *Science*, 151, p 172-177.
- Pearson R.G., (1963)**, Hard and soft acids and bases, *J. of Amer. Chem. Soc.*, 85, 22, p 3533-3539.
- Persson P, Nilsson N., Sjoberg L., (1996)**, Potentiometric and spectroscopic studies of sulphate complexation at the goethite-water interface, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, p 2789-2799.
- Peaudecerf A., (2002)**, Influence de cations sorbés sur la dissolution de l'apatite - approches microscopique et macroscopique, thèse de l'université Joseph Fourier de Grenoble.
- Pechenyuk S.I., (1999)**, The use of the pH at the point of zero charge for characterizing the properties of oxide hydroxides, *Russ. Chem. Bull.*, 48, 6, p, 1017-1023.
- Peri J.B., Hannan R.B., (1960)**, Surface hydroxyl groups on γ -alumina, *J. Phys. Chem.*, 64, p 1526.
- Perrone J., (1999)**, 'Etude des propriétés de rétention des carbonate fluoroapatites vis-à-vis de Ni(II), Am(III) et Th(IV)', thèse de l'université Paris XI Orsay.
- Perrone J., (2000)**, 'Contribution à l'étude de la réactivité de surface de la goethite vis-à-vis de l'uranium (VI)', rapport de post-doc de l'université Paris XI Orsay.
- Petkovic M.DJ., Milonjic S.K., Dondur V.T., (1994)**, Determination of surface ionization and complexation constants at colloidal aluminum oxide/electrolyte interface, *Separ. Sci. Technol.*, 29, 5, p 627-638.
- Petkovic M.DJ., Milonjic S.K., Dondur V.T., (1995)**, Stability of colloidal alumina in presence of various inorganic anions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68, p 2133-2136.

Phambu N., (1996), Préparation d'hydroxydes d'aluminium. Caractérisation structurale, morphologique et superficielle. Application à l'étude d'une couche de passivation d'aluminium, Thèse de l'université de Nancy 1.

Phambu N., Humbert B., Burneau A., (2000), Relation between the infrared spectra and the lateral specific surface areas of gibbsite samples, *Langmuir*, 16, p 6200-6207.

Phillips B.L., Casey W.H., Karisson M., (2000), Bonding and reactivity at oxide mineral surfaces from model aqueous complexes, *Nature*, 404, p 379-382.

Pierce M.L., Moore C.B., (1982), Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Res.*, 16, p 1247-1253.

Piriou B., Fedoroff M., Jeanjean J., Bercis L., (1997), Characterization of the sorption of europium(III) on calcite by site-selective and time resolved luminescence spectroscopy, *J. Colloid Interface Sci.*, 194, p 440-447.

Pivovarov S., (2001), Adsorption of cadmium onto hematite : temperature dependence, *J. Colloid Interface Sci.*, 234, p 1-8.

Pivovarov S., (1997), Surface structure and surface site density of oxide solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 196, 2, p 321-323.

Pivovarov S., (1998), Acid base titration properties and heavy and alkaline earth metal adsorption on the oxide-solution interface : non electrostatic model, *J. Colloid Interface Sci.*, 206, p 122-130.

Pointeau I., Piriou B., Fedoroff M., Barthès M.G., Marmier N., Fromage F., (2001), Sorption mechanisms of Eu^{3+} on CSH phases of hydrated cements, *J. Colloid Interface Sci.*, 236, p 252-259.

Pons E., (2001), Etude des mécanismes de la corrosion à long terme du fer dans les sols argileux : contribution des analogues archéologiques, Rapport de la Journée des doctorants de l'ANDRA, 2001.

Posner A.S., Blumenthal N.C., Betts F., (1984), Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatite dans 'Phosphorus Minerals' (ed J.O.N.a.P.B. Moore) Springer-Verlag, p 330-350.

Prélot B., Villieras F., Pelletier M., Gérard G., Gaboriaud F., Ehrhardt J.J Perrone J., Fedoroff M., Jeanjean J., Lefèvre G., Mazérolees L. Pastol J-L. Rouchaud J-C. Lindecker C., (2002), Characterization of structural and textural heterogeneity of synthetic goethites, *J. Colloid Interface Sci.* (à paraître).

Pulfer K., Schindler P., Westall J.C., Grauer R., (1984), Kinetics and mechanism of dissolution of bayerite $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ in $\text{HNO}_3\text{-HF}$ solutions at 298.2 °K, *J. Colloid Interface Sci.*, 101, 2, p 555-564.

Quast K. B., (2000), A review of hematite flotation using 12-carbon chain collectors, *Min. Engin.*, 13, p1361-1376.

Rabung T., Geckeis H., Kim J.II, Beck H.P., (1998), Sorption of Eu(III) on a natural hematite : application of a surface complexation model, *J. Colloid Interface Sci.*, 208, p 153-161.

Radeva T., Petkanchin I., (1997), Electric properties and conformation of polyethylenimine at the hematite-aqueous interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 196, p 87-91.

Rafii-Tabar H., Kamiyama H., Cross M., (1997), Molecular dynamics simulation of adsorption of particles on a graphite substrate, *Surf. Sci.*, 385, 187-199.

Rajan S.S.S., (1979), Adsorption of selenite, phosphate and sulphate on hydrous alumina, *J. Soil Sci.*, 30, p 709-718.

- Ramambasoa N., (2000)**, Comportement hydromécanique de l'argilite de Tournemire, thèse de l'ANDRA, Rapport de la Journée des doctorants de l'ANDRA, 2000.
- Randall S.R., Sherman D.M., Ragnarsdottir K.V., Collins C.R., (1999)**, The mechanism of cadmium surface complexation on iron hydroxide minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 19-20, p 2971-2987.
- Raynaud S., Champion E., Bernache-Assollant D., Thomas P., (2002)**, Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. synthesis, characterization and thermal stability of powder, *Biomaterials*, 23, 4, p 1065-1072.
- Redden G., Bargar J., Bencheikh-Latmani R., (2001)**, Citrate enhanced uranyl adsorption on goethite : an EXAFS analysis, *J. Colloid Interface Sci.*, 244, p 211-219.
- Rei J.B.(1965)**, A model for the surface of γ -alumina, *J. Phys. Chem.*, 69, 1, p 220-230
- Revie R.W., Bockris J.O'M., Baker B.G., (1975)**, The degraded passive film on iron : an application of Auger electron spectroscopy, *Surf. Sci.*, 52, p 664-669.
- Ribet I., (1998)**, ' Utilisation d'apatite pour la réalisation de barrières actives dans les stockages de déchets radioactifs. Sorption du sélénium sur l'apatite.', thèse de l'Ecole des Mines de Paris.
- Rietra R.P.J.J., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (2000)**, Electrolyte anion affinity and its effect on oxyanion adsorption on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 229, p 199-206.
- Rietra R.P.R.R., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (1999)**, Sulfate adsorption on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 218, p 511-521.
- Ringebach E., (1994)**, 'Stabilisation d'un oxyde soluble par un poly-électrolyte complexant les produits de dissolution', thèse de l'université Louis Pasteur de Strasbourg.
- Ritter M., Weiss W., (1999)**, Fe_3O_4 (111) surface structure determined by LEED crystallography, *Surf. Sci.*, 432, p 81-94.
- Robertson A.P. Leckie J.O., (1997)**, "Cation binding predictions of surface complexation models : effect of pH, ionic strength, cation loading, surface complex and model fit", *J. Colloid Interface Sci.*, 188, p 444-472.
- Robinson M.F., (1982)**, Clinical effects of selenium deficiency and excess. Dans *Clinical, biochemical and nutritional aspects of trace elements*, A.S. Prasad (dir. De publication). Lis A.R., New York, N.Y., p 325.
- Rochester C.H., Topham S.A., (1979)**, Infrared study of surface hydroxyl groups on goethite, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 75, p 591-602.
- Roe A.L., Hayes K.F., Chisholm-Brause C. et al., (1991)**, In situ X-ray adsorption study of lead ion surface complexes at the goethite-water interface, *Langmuir*, 7, p 367-373.
- Rootare H.M, Deitz V.R., Carpenter F.G., (1962)**, Solubility product phenomena in hydroxyapatite-water systems., *J. Colloid Interface Sci.*, 17, p 170-206.
- Rotole J.A., Sherwood M.A., (1998)**, Bayerite β -Al (OH)₃ by XPS, *Surf. Sci. Spectra*, 5, p 39-45.
- Rotole J.A., Sherwood M.A., (1999)**, Valence band X-ray photoelectron spectroscopic studies to distinguish between oxidized aluminum species, *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, p 1091-1096.

- Rouessac F, Rouessac A.** (xxxx), 'Electrophorèse capillaire', Chapitre 8 dans 'Analyse chimique-Méthodes et techniques instrumentales modernes', 2nd edition , Ed Masson.
- Russell J.D., Paterson E., Fraser A.R., Farmer V.C., (1975),** J. Chem. Soc. Faraday Trans, 71, p 1623.
- Rustad J.R., Felmy A.R., Hay B.P., (1996),** Molecular statics calculations for iron oxide and oxyhydroxide minerals : toward a flexible model of the reactive mineral water interface, Geochim. Cosmochim. Acta 60, 9, p 1553-1562.
- Rustad J.R., Felmy A.R., Hay B.P., (1996),** Molecular statics calculations of proton binding to goethite surfaces : a new approach to estimation of stability constants for multisite surface complexation models, Geochim. Cosmochim. Acta , 60, 9, p 1563-1576 .
- Rustad J.R., Wasserman E., Felmy A.R., (1999),** Molecular modeling of the surface charging of hematite II, Surf. Sci., 424, p 28-35.
- Sahai N., Sverjensky D.A., (1997),** Solvation and electrostatic model for specific electrolyte adsorption, Geochim. Cosmochim. Acta , 6, 14, p 2827-2848.
- Saleeb F.Z., De Bruyn P.L., (1972),** Surface properties of alkaline earth apatites, J. Electroanal. Chem., 37, p 99-118.
- Samec F., Montel G., (1966),** Influence de la composition des hydroxyapatites alcalino-terreuses sur leurs propriétés d'échangeuses d'ions, Compte rendus de l'académie des sciences de Paris, Série C Chimie minérale, 262, p 837-840.
- Santos P.S., Santos H.S., Toledo S.P., (2000),** Standard transition aluminas. Electron microscopy studies, Mater. Research, 3, 4, p 104-114.
- Sanzolone R.F., Chao T.T., (1987),** Determination of selenium in thirty-two geochemical reference materials by continuous-flow hydride generation, Geostand. News l., 11, p 81-85.
- Satmark B., Albinsson Y., Liang L., (1996),** Chemical effect of colloid effect on the transport of radionuclides through a quartz-pack column, J. of Contamin. Hydrogeol., 21, p 231-241.
- Schapira J.P. (1997),** "Le dossier des déchets nucléaires (chap1)" dans 'Les déchets nucléaires : un dossier scientifique' de la Société Française de Physique, Turlay R. ed, Les éditions de Physique.
- Schoonen M.A.A., (1994),** Calculation of the zero point of charge of metal oxides between 0 to 350°C, Geochim. Cosmochim. Acta , 58, p 2845-2851.
- Schulthess C.P., Sparks D.L., (1988),** A critical assessment of surface adsorption models, Soil Sci., Soc. Amer. J., 52, p 92.
- Schuth F., Wingen A., Sauer J., (2001),** Oxide loaded ordered mesoporous oxides for catalytic applications, Micropor.. Mesopor. Mat., 44-45, p 465-476.
- Schwertmann U, Cambier P., Murad E., (1985),** Properties of goethites of varying crystallinity, Clays Clay Min., 33, 5, p 369-378.
- Schwertmann U., (1988),** Goethite and hematite formation in the presence of clay minerals and gibbsites, Soil Sci. Soc. Amer. J., 52, p 288-291.
- Schwertmann U., (1971),** Transformation of hematite to goethite in soils, Nature, 232, p 624-624.

- Schwertmann U., Cornel R.M., (1991)**, Iron Oxides in the laboratory- preparation and characterization, edition VCH.
- Schwertmann U., Taylor R.M., (1977)**, Iron oxide (chap 5), dans 'Mineral in Soil Environments', ed J.B. Dixon et al.
- Scofield J.H., (1976)**, J. Electr. Spect. Relat. Phen., 8, p 129.
- Seah M.P., (1993)**, XPS reference procedure for accurate intensity calibration of electron spectrometers. Results of a BRC intercomparison co-sponsored by the VAMAS SCA TWA, Surf. Interf. Anal., 20, 3, p 243-266.
- Seah M.P., Dench W.A., (1979)**, Quantitative electron spectroscopy of surface : a standard data base for electron inelastic mean free paths in solid, Surf. Interf. Anal., 1, 1, p 36101.
- Sery A., Manceau A., Greaves G.N., (1996)**, Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy, Am. Min.eral., 81, 7-8, p 864-873.
- 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, p 333-343.
- Shendrikar A.D., West P.W., (1975)**, The rate of loss of selenium from aqueous solution stored in various containers, Anal. Chem. Acta , 74, p 189-195.
- Shirley D.A., (1972)**, High resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, Phys. Rev., B5, 12, p 4709-4714.
- Sigg L. and Stumm W., (1980)**, The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α - FeOOH) surface, J. Colloid Interface Sci., 2, 2, p 101-117.
- Sigg L., Stumm W., Behra P., (1994)**, Chimie des milieux aquatiques, editions Masson.
- Sigg L.M., (1979)**, Thesis, Swiss Federal Institute of technology, Zurich , cité par Golberg S dans J. Colloid and Interface Sci., 145, 1, (1991).
- Simmons G.W., Beard B.C., (1987)**, Characterization of acid-base properties of the hydrated oxides on iron and titanium metal surfaces, J. Phys. Chem., 91, p 1143-1148.
- Simon N., Eymard S., Tournois B., Dozol J-F., (1999)**, Extraction sélective du Césium : de la molécule au procédé, Rapport scientifique de la direction du cycle du combustible du CEA.
- Skinner S.M., Savage R.L., Rutzler I.E., (1953)**, J. Applied Phys., 24, p 438.
- Smiciklas I.D., Milojic S.K., Pfendt P., Raicevic S., (2000)**, The point of zero charge and sorption of cadmium (II) and strontium(II) ions on synthetic hydroxyapatite, Separ. Purif. Technol., 18, p 185-194.
- Smit W., Holten C.L.M., Stein H.N., De Goeij J.J.M., Theelen H.M.J., (1978)**, A radiotracer determination of the adsorption of sodium ion in the compact part of the double layer of vitreous silica, J. Colloid Interface Sci., 63, 1, p 121-128.
- Smit W., Holten L.M., (1980)**, Zeta-potential and radiotracer adsorption measurements on EFG α -Al₂O₃ single crystals in NaBr solutions, J. Colloid Interface Sci., 78, 1, p 1-14.
- Smit W., Stein H.N., (1978)**, Note on the adsorption of sodium ions in the compact part of the electrical double layer of oxides, J. Electroanal. Chem., 91, p 393-394.

- Smith A.N., Posner A.M., Quirk J.P., (1974)**, Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite, *J. Colloid Interface Sci.*, 48, 3, p 442-449.
- Smith K.L., Eggleton R.A., (1983)**, Botryoidal goethite : A transmission electron microscopy study, *Clays, Clay Minerals*, 35, p 418-428.
- Solomon T., (2001)**, The definition and units of ionic strength, *Journal of Chemical Education*, 78, 12, p 1691-1692.
- Somasundaran P., (1968)**, *J. Colloid Interface Sci.*, 27, 4, p 659.
- Somorjai G.A., (1995)**, Molecular level studies of solid-gas and solid-liquid interfaces, *Surface*, 335, p 43373.
- Spadini L., Manceau A., Schindler P.W., Charlet L., (1994)**, Structure and stability of Cd²⁺ surface complexes on ferric oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 168, p 73-86.
- Sparks D.L., (1998)**, *Kinetics of soil chemical processes*, Academic Press.
- Spinelli M.A., Brudevold F., Moreno E., (1971)**, Mechanism of fluoride uptake by hydroxyapatite, *Arch. Oral. Biol.*, 16, p 187-203.
- Sposito G., (1986)**, Distinguishing adsorption from surface precipitation, *ACS Symp. Series*, 323, p 217-228.
- Sposito G., (1996)**, *The environmental chemistry of aluminum*, CRC Press, Boca Raton, USA.
- Sposito G., (1984)**, *The Surface Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.
- Sposito G., (1989)**, *The Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.
- Sposito G., (1983)**, On the surface complexation model of the oxide-aqueous solution interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 91, 2, p 328-340.
- Sprycha R., (1984)**, Surface charge and adsorption of background electrolyte ions at anatase/electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 102, 1, p 176-185.
- Stankovic J.B., Milonjic S.K., Kopecni M.M., Ceranic T.S., (1986)**, A titrimetric investigation of surface properties of amorphous zirconium oxide, *J. Ser. Chem. Soc.*, 51, 2, p 95-104.
- Stol R.J., de Bruyn P.L., (1970)**, Thermodynamic stabilization of colloids, *Croat. Chem. Acta*, 75, 1, p184-198.
- Strankovic J.B., Milonjic S.K., Kopecni M.M., Ceranic T.S., (1990)**, Sorption of alkaline-earth cations on amorphous zirconium oxide, *Colloids Surf.*, 46, p 283-296.
- Stumm W., (1991)**, *Chemistry of the solid-water interface - processes at the mineral-water and particles-water interface in natural systems*, Wiley -Interscience publication, John Wiley and sons, New York.
- Stumm W., (1987)**, *Aquatic surface chemistry - Chemical processes at the particles- water interface*, Wiley -interscience publication, John Wiley and Sons, New York.
- Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R., (1980)**, Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems, *J. Colloid Interface Sci.*, 42, p 223.

- Stumm W., Huang C.P., Jenkins S.R., (1970)**, Specific chemical interaction affecting the stability of dispersed systems, *Croat. Chem. Acta* , 42, p 223-245.
- Stumm W., Kummert R., Sigg L., (1980)**, A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces, *Croat. Chem. Acta* , 53, 2, p 291-312.
- Stumm W., Wollast R., (1990)**, Coordination chemistry of weathering : kinetics of the surface-controlled dissolution of oxide minerals, *Rev. Geophys.*, 28, 1, p 53-69.
- Sturman B.T., (1985)**, Development of a continuous-flow hydride and mercury vapour generation accessory for atomic absorption spectrophotometry, *App. Spectrosc.*, 39, 1, p 48-56.
- Su C., Suarez D.L., (2000)**, Selenate and selenite sorption on iron oxides : an infrared and electrophoretic study, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, p 101-111.
- Sugimoto T., Muramatsu A., Sakata K., Shindo D., (1993)**, Characterization of hematite particles of different shapes, *J. Colloid Interface Sci.*, 158, p 420-428.
- Sugimoto T., Wang Y., (1998)**, Mechanism of the shape and structure control of monodispersed α -Fe₂O₃ particles by sulfate ions, *J. Colloid Interface Sci.*, 207, p 137-149.
- Suzuki T., Hatsushika T., Hayakawa Y., (1981)**, Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 1, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 77, p 1059-1062.
- Suzuki T., Hatsushika T., Hayakawa Y., (1982)**, Synthetic hydroxyapatites as inorganic cation exchangers. Part 2, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1, 78, p 3605-3611.
- Sverjensky D.A., (1993)**, Physical surface - complexation models for sorption at the mineral-water interface, *Nature*, 364, p 776-780.
- Sverjensky D.A., (1994)**, Zero point of charge prediction from crystal chemistry and solvation theory, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 58, 14, p 3123-3129.
- Sverjensky D.A., Sahai N., (1996)**, Theoretical prediction of single-site surface - protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60, 20, p 3773-3797.
- Sylvander E., (1997)**, Etude de la cinétique de sorption des ions Cd²⁺ sur les hydroxyapatites, rapport de stage de maîtrise de chimie de l'université de Poitiers.
- Szekeres M., Tombacz E., Ferencz K., Dekany I., (1998)**, Adsorption of salicylate on alumina surfaces, *Colloids Surf.*, 141, p 319-325.
- Takayanagi K., Cossa D., (1985)**, 'Speciation of dissolved selenium in the upper St Lawrence estuary' dans 'Marine and estuarine geochemistry', Sigleo and Hattori editors.
- Takeuchi Y., Arai H., (1990)**, Removal of coexisting Pb²⁺, Cu²⁺ and Cd²⁺ ions from water by addition of hydroxyapatite powder, *J. Chem. Engin. Jap.*, 23, 1, p 75-80.
- Tamura H., Furuichi R., (1997)**, Adsorption affinity of divalent heavy metal ions for metal oxides evaluated by modeling with the Frumkin isotherm, *J. Colloid Interface Sci.*, 195, p 241-249.
- Tamura H., Tanaka A., Mita K., Furuichi R., (1999)**, Surface hydroxyl site densities on metal oxides as a measure for the ion-exchange capacity, *J. Colloid Interface Sci.*, 209, p 225-231.
- Tanaka H., Chikazawa M., Kandori K., Ishikawa T., (2000)**, Influence of the thermal treatment on the structure of calcium hydroxyapatite, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, p 2647-2650.

- Tanuma , S., Powell C.R., Penn D.R., (1987)**, Proposed formula for electron inelastic mean paths based on calculations for 31 materials, *Surf. Sci.* , 192, 1, p L849.
- Tanuma , S., Powell C.R., Penn D.R., (1991)**, Calculations of electron inelastic mean free paths. III Data for 15 inorganic compounds over the 50-2000 eV range, *Surf. Int. Anal.*, 17, p 927-939.
- Taweri P.H., McIntyre N.S., (1975)**, Characterization of adsorbed cobalt at the oxide-water interface *AIChE, Symp. Ser.*, 71, 150, p 134-137.
- Taylor S.R., (1964)**, Abundance of chemical elements in the continental crust : a new table, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 28, p 1273-1285.
- Teppen B.J., Rasmussen K., Bertsch P.M., Miller D.M., Schafer L., (1997)**, Molecular dynamics modeling of clay minerals. 1. Gibbsite, kaolinite, pyrophyllite and beidellite, *J. Phys. Chem.*, 101, p 1579-1587.
- Tertian R., Papée D., (1958)**, Transformation thermiques et hydrothermiques de l'alumine, *J. Chem. Phys.*, 55, p 341-353.
- Tewari P.H., Mc Lean, (1972)**, Temperature dependence of point of zero charge of alumina and magnetite, *J. Colloid Interface Sci.*, 40, 2, p 267-272.
- Texter j., Klier K., Zettlemoyer A.C., (1978)**, Water at surfaces, *Prog. Surf. Membrane Sci.*, 12, p 327-391.
- Thielmann F., Baumgarten E., (2000)**, Characterization of microporous aluminas by inverse gas chromatography, *J. Colloid Interface Sci.*, 229, p 418-422.
- Thomas J.G.N., (1970)**, Uptake of phosphate ions by oxide films on mild steel, *Br. Corros. J.*, 5, p 41-45.
- Thomas F., Bottero J.Y., Cases J.M., (1989)**, An experimental study of the adsorption mechanisms of aqueous organic acids on porous aluminas. 1. The porosity of the adsorbent: a determining factor for the adsorption mechanisms, *Colloids Surf.*, 37, p 269-280.
- Thomas S., Sherwood M.A., (1992)**, Valence band spectra of aluminum oxides, hydroxides and oxy-hydroxides interpreted by X alpha calculations, *Anal. Chem.*, 64, p 2488-2495.
- Thomas S., Sherwood P. M.A., (1993)**, Valence and core photoemission of the films formed electrochemically on aluminum in nitric acid, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 89, 2, p 263-266.
- Tipping E., (1993)**, Modeling ion binding by humic acids, *Colloids Surf : A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 73, p 117-131.
- Tiselius A., Hjerten S., Levin O., (1956)**, Protein Chromatography on calcium phosphore columns, *Arch. Biochem. Biophys.*, 65, p 132-155.
- Tomic M., Kallay N., (1988)**, Association of counterions with adsorbed potential determining ions at a solid/solution interface. 2 -Double layer equilibria at a metal oxide interface, *Langmuir*, 4, p 565-569.
- Tomic M., Kallay N., (1988)**, Association of counter-ions with adsorbed potential determining ions at a solid/solution interface. 1- Theoretical analysis, *Langmuir*, 4, p 559-564.
- Torrent J., Barron V., Schertmann U., (1990)**, Phosphate adsorption and desorption by goethite differing in crystal morphology, *Soil Sci. Soc. Am. J.* , 54, p 1007-1012.

Tossel J.A., (1995), 'Mineral surfaces : theoretical approaches' chap 3 dans 'Mineral surfaces', de Vaughan D.J., et Patrick R.A.D., The Mineralogical Society Series, publié par Chapman & Hall, London.

Toulhoat N., Ly J., Badillo V. (1996), Etude des mécanismes de pénétration du cadmium dans des cristaux d'apatite et de calcite : apport de la microanalyse nucléaire dans 'Mécanisme de sorption aux interfaces solide-liquides', rapport des Journées scientifiques du GDR PRACTIS 1115, Nancy, 2-3 mai 1996.

Toulhoat N., Potocek V., Neskovic C., (1996), Radiochim. Acta, 74, p 257-262.

Toulhoat N., Potocek V., Neskovic C., Fedoroff M., Jeanjean J., Vincent U., (1995), 7th International Conference on particles induced X-ray emission and its analytical application, Padua, Italy, may 26-30.

Towle S.N., Bargar J.R., Brown G.E., Parks G.A., (1999), Sorption of Co (II) on metal oxide surfaces, J. Colloid Interface Sci., 217, p 312-321.

Trimbos H.F.A., Stein H.N., (1980), The ZnO/aqueous solution interface. Capacity of the double layer, J. Colloid Interface Sci., xxxx.

Trivedi P., Axe L., (1999), A comparison of strontium sorption to hydrous aluminum, iron, and manganese oxides, J. Colloid Interface Sci., 218, p 554-563.

Tschapek M, Wasowski C., Sanchez R.M.T., (1976), The PZC and IEP of γ -Al₂O₃ and TiO₂, J. Electroanal. Chem., 74, p 167.

Tsushida T., Horigome K., (1995), Thermochim. Acta, 254, p 359-370.

Tsushida T., Takahashi H., (1994), X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrated aluminas and aluminas, J. Mater. Res., 9, 11, p 2919-2924.

Turgoose S., (1982), The nature of surviving iron object, dans 'Conservation of iron' de Clarke R.W.

Uzdowski, (1982), Reaction and equilibria in the systems CO₂-H₂O and CaCO₃ - CO₂ - H₂O (0°-50°C). A review, N. Jb. Miner. Abh, 144, p 148-171.

Van Geen A., Robertson A.P., Leckie J.O., (1994), Complexation of carbonate species at the goethite surface : implication for adsorption of metal ions in natural water, Geochim. Cosmochim. Acta, 58, p 2073-2086.

Van Oss C.J., (1996), 'Interaction polaire ou acide-base de Lewis' chapitre 3 dans 'Forces interfaciales en milieux aqueux', ed Masson.

Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J., (1987), Monopolar surfaces, Adv. Colloid Interface Sci., 28, p 35-64.

Van Oss C.J., Good R.J., Chaudhury M.K., (1985), The role of Van der Waals forces and hydrogen bonds in hydrophobic interaction between biopolymers and low energy surface, J. Colloid Interface Sci., 111, 2, p 378-398.

Van Riemsdijk W.H., Bolt G.H., Koopal L.K., Blaakmeer J., (1985), Electrolyte adsorption on heterogeneous surfaces : adsorption models, J. Colloid Interface Sci., 109, 1, p 219-229.

Van Starten H.A., De Bruyn P.L., (1984), J. Coll. Int. Sci., 98, p 342-362.

- Vanthuyne M., Maes A., (2002)**, The removal of heavy metals from contaminated soil by a combination of sulfidisation and flotation, *The Science of the Total Environment*, 290, 1-3, p 69-80.
- Venema P., Hiemstra T., Weidler P.G. et al. (1998)**, Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides : application to iron (hydr)oxides, *J. Colloid Interface Sci.*, 198 p 282-295.
- Venema P., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (1996)**, Multisite adsorption of cadmium on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 183, p 515-527.
- Venema P., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (1997)**, Interaction of cadmium with phosphate on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 192, p 94-103.
- Venema P., Hiemstra T., Van Riemsdijk W.H., (1996)**, Comparison of different site binding models for cation sorption : description of pH dependency, salt dependency, and cation-proton exchange, *J. Colloid Interface Sci.*, 181, p 45-59.
- Verdes G., Gout R., Castet R., (1992)**, *Eur. J. Mineral.*, 4, p767-792.
- Vermeer A.W.P., Koopal L.K., (1999)**, Charge adjustments upon adsorption of weak poly-electrolyte to a mineral oxide : the hematite-humic acid system, *J. Colloid Interface Sci.*, 212, p 176-185.
- Villalobos M., Leckie J.O., (2000)**, Carbonates adsorption on goethite under closed and open CO₂ conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta* , 64, 22, p 3787-3802.
- Villalobos M., Leckie J.O., (2001)**, Surface complexation modeling and FTIR study of carbonate adsorption to goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 235, p 15-32.
- Vincent U., Jeanjean J, Fedoroff M., (1994)**, *J. Solid. State. Chem.*, 108, p 68.
- Vittoz C., (1992)**, 'Etude de l'acido-basicité des surfaces par mouillage et XPS. Applications aux aciers inoxydables.' thèse de l'institut national polytechnique de Grenoble.
- Vlekkert H V.D., Bousse L., Rooij N., (1988)**, The temperature dependence of the surface potential at the Al₂O₃/electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.*, 122, 2, p 337-345.
- Voyutskii J.J., (1963)**, *Autohesion and Adhesion of high polymers*, Interscience Wiley, New York.
- Wade W.H., Hackerman N., (1960)**, Heats of immersion. IV- The alumina-water system- variation with particle size and outgassing temperature, *xxx*, 64, p 1196-1199.
- Wagner C.D., Gale L.H., Raymond R.H., (1979)**, Two dimensional chemical state plots : a standardized data set for use in identifying chemical states by X-ray photoelectron spectroscopy, *Anal. Chem.*, 51, 4, p 466-476.
- Wagner C.D., Zatko D.A., Haymond R.H., (1980)**, Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis, *Anal. Chem*, 52, p 1445-1451.
- Wakamura M., Kandori K., Ishikawa T., (1998)**, Surface composition of calcium hydroxyapatite modified with metal ions, *Colloids Interf.*, A142, p 107-116.
- Wasserman E, Rustad J.R., Felmy A.R., Hay B.P., Halley J.W., (1997)**, Ewald methods for polarizable surfaces with application to hydroxylation and hydrogen bonding on the (012) and (001) surfaces of α -Fe₂O₃, *Surf. Sci.*, 385, p 217-239.

- Wasserman E., Rustand J.R., Felmy A.R., (1999)**, Molecular modeling of the surface charging of hematite, *Surf. Sci.*, 424, p 19-27.
- Watanabe H., Seto J., (1990)**, The intrinsic equilibrium constants of the surface hydroxyl groups of maghemite and hematite, *J. Bull. Chem. Soc. Jap.*, 63, p 2916-2921.
- Watts J.F., Gibson E.M., (1991)**, The determination of the acid-base properties of organic surfaces by X-ray photoelectron spectroscopy, *Int. J. Adh. and Adh.*, 11, 2, p 105-109.
- Weerasooriya R., Tobschall H.J., (2000)**, Mechanistic modeling of chromate adsorption onto goethite, *Colloids Surf.*, 162, p 167-175.
- Wefers K., Misra C., (1987)**, Alcoa Technical Paper N° 19 revised. Alcoa laboratories, Pittsburg, PA, USA.
- Weidler P.G., Schwinn T., Gaub H.E., (1996)**, Vicinal faces on synthetic goethite observed by atomic force microscopy, *Clays Miner.*, 44, 4, p 437-442.
- Weidler P.G., Degovics G., Laggner P., (1998)**, Surface roughness created by acidic dissolution of synthetic goethite monitored with SAXS and N₂-adsorption isotherms, *J. Colloid Interface Sci.*, 197, 1, p 1-8.
- 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. Cosmochim. Acta*, 62, 21/22, p 3407-3412.
- Weiland E., Wehrli B., Stumm W., (1988)**, The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, p 1969-1981.
- Weiss M., Ranke W., (2002)**, Surface chemistry and catalysis on well-defined epitaxial iron oxide layers, *Prog. Surf. Sci.*, 70, 1-3, p 1-151.
- Welch W., Miller J.C., (1995)**, Apatite flotation reagent, *Miner. Engin.*, 8, 9, p 1085.
- Welsh I.D., Sherwood M.A., (1989)**, Photoemission and electronic structure of FeOOH: distinguishing between oxide and oxy-hydroxide, *Phys. Rev.*, 40, 9, p 6386-6392.
- Weng L.T., Vereecke G., Genet M.J. Bertrand P., Stone W.E.E., (1993)**, a Quantitative XPS. Part I : Experimental determination of the relative analyser transmission function of the two different spectrometers-a critical assessment of various methods, parameters involved and errors introduced, *Surf. Interf. Anal.*, 20, 3, p 179-192.
- Weng L.T., Vereecke G., Genet M.J. Bertrand P., Stone W.E.E., (1993)**, a Quantitative XPS. Part II : Comparison between different quantitative approaches for two different spectrometers - determination of the contamination-reduced thickness, application of the determined transmission functions and accuracy achieved, *Surf. Interf. Anal.*, 20, 3, p 193-205.
- Wesolowski D.J., Machesky M.L. Palmer D.A., Anovitz L.M., (2000)**, Magnetite surface charge studies to 290°C from in-situ pH titrations, *Chem. Geol.*, 167, p 193-229.
- Westall J., Hohl H., (1980)**, A comparison of electrostatic models for the oxide / solution interface, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 12, p 265-294.
- Westall J.C., Jones J.D., Turner B.D., Zachara J.M., (1995)**, Models for association of metal ions with heterogeneous environmental sorbents. 1 Complexation of Co(II) by leonardite humic acid as a function of pH and NaClO₄ concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 29, p 951-959.

- Whitesides G.M., Laibinis P.E., (1990)**, Langmuir, 6, p 87.
- Wijnja H., Schulthess C.P., (1999)**, ATR/FTIR and DRIFT spectroscopy of carbonate species at the aged γ -Al₂O₃ / water interface, Spectrochim. Acta, 55, p 861-872.
- Wijnja H., Schulthess P., (2000)**, Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (hydr)oxide surfaces, J. Colloid Interface Sci., 229, p 286- 297.
- Williamson G.K., Hall W.H., (1953)**, Acta Met., 1, p 22.
- Wu C.H., Lo S.L., lin C.F., (2000)**, Competitive adsorption of molybdate, chromate, sulfate, selenate and selenite on γ -Al₂O₃, Colloids Surf., 166, p 251-259.
- Wu L., Forsling W., Schindler P.W., (1991)**, Surface complexation of calcium minerals in aqueous solution, J. Colloid Interface Sci., 147, 1, p 178-185.
- Xu Y., Schwartz F.W., Traina S.J., (1994)**, Sorption of Zn²⁺ and Cd²⁺ on hydroxyapatite surfaces, Environ. Sci. Technol., 28, p 1472-1480.
- Yamanaka T., Tanabe K., (1976)**, A representative parameter, H_{o,max}, of acid-base strength on solid Metal-oxygen compounds, J. Phys. Chem., 80, 15, p 1723-1727.
- Yamanaka T., Tanabe K., (1975)**, A new determination of acid-base strength distribution of a common scale on solid surface, J. Phys. Chem., 79, 22, p 2409
- Yang S.X., Cheng K.L., Kurtz L.T., Peck T.R., (1989)**, Suspension effect in potentiometry, Particulate, Sci. Technol., 7, p 139-152.
- Yao Y-F.Y., (1965)**, Adsorption of polar molecules on metal oxide single crystals, J. Phys. Chem., 69, 11, p 3930-3941.
- Yapp C.J., (1983)**, Effect of AlOOH-FeOOH solid solution on goethite -hematite equilibrium, Clays Clay Miner., 31, p 239-240.
- Yapp C.J., (1987)**, A possible goethite-iron III carbonate solid solution and the determination of CO₂ partial pressures in low-temperature geologic systems, Chem. Geol., 64, p 259-268.
- Yapp C.J., Poths H., (1990)**, Infrared spectral evidence for minor Fe(III) carbonate-bearing component in natural goethite, Clays Clay Miner., 38, 4, p 442-444.
- Yates D.E., (1975)**, 'The structure of the oxide/aqueous electrolyte interface ', thèse de l'université de Melbourne.
- Yates D.E., Grieser F., Cooper R., Healy T.W., (1977)**, Tritium exchange studies on metal oxide colloidal dispersion, Austral. J. Chem, 30, p 1655-1660.
- Yates D.E., Healy T.W., (1975)**, Mechanism of anion adsorption at the ferric and chromic oxide/water interfaces, J. Colloid Interface Sci., 52, 2, p 222-228
- Yates D.E., Healy T.W., (1976)**, The structure of the silica/ electrolyte interface, J. Colloid Interface Sci., 55, p 43709.
- Yates D.E., Levine S., Healy T.W., (1974)**, Site binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface , J. Chem. Soc. Faraday Trans., 70, p 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, p 483-493.

- Zachara J.M., Ainsworth C.C., Cowan C.E., Resch C.Y., (1989)**, Soil Sci. Soc. Am. J., 179, p 418.
- Zaetta A., (2002)**, Transmuter est techniquement possible, Les Clefs du CEA, 46.
- Zalac S., Kallay N., (1992)**, Application of mass titration to the point of zero charge determination, J. Colloid Interface Sci., 149, 1, p 233-240.
- Zeltner W.A., Anderson M.A., (1988)**, Surface charge development at the goethite/aqueous solution interface: effect of CO₂ adsorption, Langmuir, 4, p 469-474.
- Zettlemoyer A.C., MacCafferty E., (1973)**, Croatica Chim. Acta., 45, p 173.
- Zhang P., Sparks D.L., (1990)**, Kinetics of selenate and selenite adsorption/desorption at the goethite/water interface, Environ. Sci. Technol., 24, p 1848-1956.
- Zhou R-S., Snyder R.L., (1991)**, Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas, Acta Cryst., B-47, p 617-630.
- Zuyi T., Taiwei C., Weijuan L., (2000)**, On the application of surface complexation models to ionic adsorption, J. Colloid Interface Sci., 232, p 174-177.
- Zuyi T., Taiwei C., Weijuan L., (2000)**, On the applicability of the Langmuir Equation to estimation of adsorption equilibrium constants on a powdered solid from aqueous solution, J. Colloid Interface Sci., 231, p 8-12.
- Zuyi T., Wemming D., (1998)**, Comparison between the one pK and two pK models of the metal oxide-water interface, J. Colloid Interface Sci., 208, p 248-251.

Le signe xxx remplace une information manquante lors de la rédaction de la bibliographie (en cours de recherche lors de l'édition).

Annexes

ANNEXE 1 : Activité ionique et coefficients d'activité

Quelques rappels de thermodynamique :

Soit un équilibre chimique quelconque $\alpha_1 A_1 + \alpha_2 A_2 + \dots \rightleftharpoons \alpha_1' B_1 + \alpha_2' B_2$

A température et pression données, la variation d'enthalpie libre du système peut s'écrire :

$$dG = -SdT + VdP + \sum (dG/dn_i)_{T,P} dn_i$$

avec $(dG/dn_i)_{T,P} = \mu_i$ le potentiel chimique

$$dn_i = \alpha_i d\zeta \quad (\zeta \text{ avancement de la réaction})$$

Rappelons l'expression des potentiels chimiques

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (1)$$

où a_i représente l'activité de l'espèce considérée

L'opérateur de Lewis est défini par: $\Delta_r G = (dG/d\zeta)_{T,P} = (\sum \mu_i \alpha_i)_{T,P}$ (2)

à pression et température constante, la variation de l'enthalpie libre du système s'écrit alors :

$$dG = (\Delta_r G) d\zeta \quad \gggg \gg \text{à l'équilibre} \quad dG = (\Delta_r G) = 0$$

Compte tenu de (1) et (2), on obtient :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K(T) = 0 \quad \text{avec} \quad \Delta_r G^\circ = \sum n_i \mu_i^\circ(T)$$

$$K \text{ constante d'équilibre} = \prod a_i^{\alpha_i}$$

Pour les gaz assimilés à des gaz parfaits $a_i = P_i/P^\circ$ avec P_i : pression partielle du constituant i

pour les gaz réels $a_i = f_i P_i/P^\circ$ (f_i : fugacité du gaz)

Pour les corps solides purs et les solvants $a_i = 1$

Pour les solutés très dilués $a_i = C_i/C^\circ$ avec C_i concentration en mol/L et

$$C^\circ = 1 \text{ mol/L}$$

pour des solutions réelles $a_i = \gamma_i C_i/C^\circ$ (γ_i coefficient d'activité)

La **fugacité** d'un gaz et les coefficients d'activité d'une espèce en solution dépendent respectivement de la pression et de la concentration en particule dans le gaz ou la solution.

Les **coefficients d'activité** sont une mesure de l'**aptitude réelle d'un ion ou d'une espèce** à réagir en présence des autres espèces en solution avec qui ils interagissent. C'est un facteur qui caractérise le comportement de la solution par rapport à l'idéal.

Par ailleurs, les constantes d'équilibre des réactions déterminées expérimentalement sont, en fait, des **constantes apparentes** qui dépendent des paramètres expérimentaux, notamment de la force ionique. On doit donc les corriger pour qu'elles puissent être utilisés à d'autres forces ioniques.

Il existe différentes méthodes de calcul des coefficients d'activité. Les méthodes plus courantes sont :

- ✓ **La formule de Debye et Hückel** (valable jusqu'à $I \approx 0,05$ mol/L voire 0,1 mol/L) : utilisation de la formule de Kielland (1937)

Ce modèle est purement électrostatique. L'activité d'une espèce i est donnée par la formule :

$$\log(\gamma_i) = -Z_i^2 D \quad \text{avec} \quad D = A \sqrt{I} / (1 + B a_i^\circ \sqrt{I})$$

Et :

- Z_i représente la charge de l'ion i
- A et B sont des paramètres qui dépendent de la nature du solvant et de la température
- a_i° est le rayon effectif de l'ion solvaté
- I la force ionique du milieu $I = 0,5 \sum |Z_i| C_i$

Tableau A-0-1: Constantes A , B et a_i° utilisées dans la formule de **Debye et Hückel** pour le calcul des coefficients d'activité de différentes espèces ioniques en solution (électrolyte : eau)

$\theta^\circ\text{C}$	Constante A^*	Constante B^*	Ions monovalents	a_i°	Ions bivalents	a_i°
20°C	0,505	0,328	H ⁺ Li ⁺	9 6	Mg ²⁺ Ca ²⁺ Fe ²⁺	8 6
25°C	0,509	0,328	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻	4	Cd ²⁺ CO ₃ ²⁻ SO ₄ ²⁻	5 4
30°C	0,514	0,33	K ⁺ , Ag ⁺ , OH ⁻ , F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻	3	Ions trivalents	a_i°
					Al ³⁺ , Fe ³⁺	9

* échelle en mol/L

- ✓ **La méthode de Davies :**

La formule de Debye et Hückel simplifiée donne la formule de Davis. Dans cette formule, une correction empirique est prise en compte afin de pallier les écarts observés pour les forces ioniques élevées :

$$\log(\gamma_i) = -0,5092 Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 I \right)$$

Il existe des méthodes pour déterminer les coefficients d'activité pour des forces ioniques plus élevées. Citons par exemple 'mean salt method' d'après Garrels (1965) et cité par Hiemstra (1989) pour $I > 0,1M$

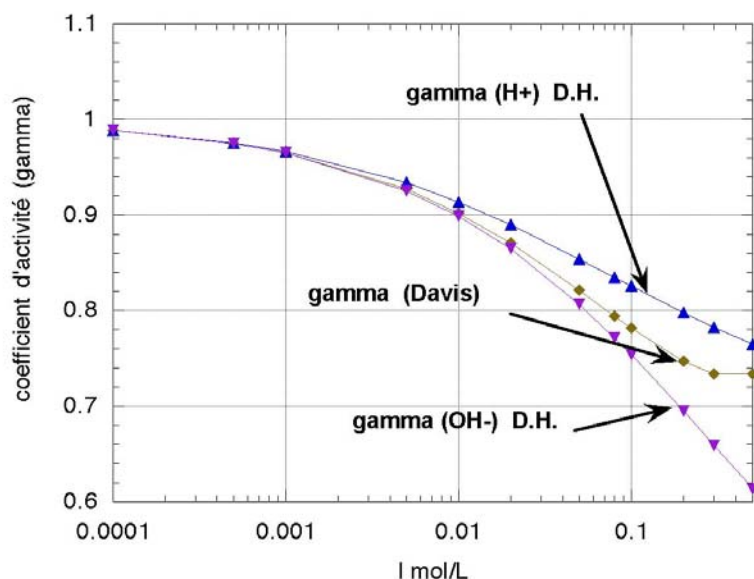


Figure A-0-1 : Représentation de la variation des coefficients d'activités pour les ions H^+ et OH^- en solution aqueuse d'après le formule de Davis et de Debye et Hückel

En théorie, il est possible de déterminer les coefficients d'activité des espèces H^+ et OH^- grâce aux **électrodes de pH** (électrodes spécifiques pour les ions H^+). Il suffit de titrer un 'blanc' (ex : $NaNO_3$ avec I mol/L) par un acide (HNO_3 concentré) ou par une base ($NaOH$ concentrée).

La réponse de l'électrode, c'est-à-dire l'activité des ions H^+ (ou des ions OH^- en utilisant le produit ionique de l'eau K_w), est en principe linéaire par rapport à la quantité d'acide ou de base versée. La **pente de cette droite** étant directement reliée au **coefficient d'activité γ** , ces coefficients, ou plutôt les coefficients de correction à l'idéalité qui englobent les γ théoriques, peuvent être déterminés. Ces coefficients permettent entre autre de modéliser les courbes de 'blanc' qu'on pourra alors soustraire aux courbes de titrage des suspensions de poudre pour obtenir finalement les courbes de charge de surface (voir partie 'Techniques expérimentales et méthodes', titrage potentiométrique, méthode de traitement des courbes)

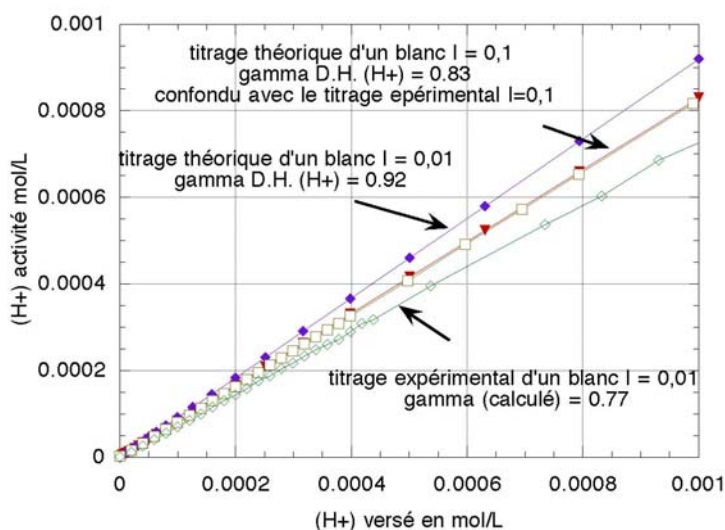


Figure A-0-2 : Courbes de titrages expérimentales d'un blanc ($NaNO_3$) obtenu par ajout d'acide HNO_3 0,1M pour différentes forces ioniques $I=, 0,01 - 0,1$ avec une électrode combinée Metrohm. On a représenté également les courbes de titrages d'un blanc théorique en utilisant les coefficients d'activité des ions H^+ en solution calculés par la formule de Debye et Hückel

ANNEXE 2 : Modélisation des courbes de sorption par le modèle 2-pK

Les méthodes exposées ci-dessous reposent toutes sur le modèle de complexation de surface 2-pK, accompagné par d'un modèle de correction coulombienne (CCM, DLM, modèle de Stern ou TLM).

Méthode graphique de Stumm (Stumm, 1980) - modèle 2-pK / CCM

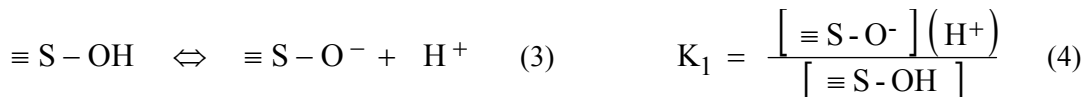
On se place dans le cas d'une sorption non spécifique (électrolyte de fond indifférent). La charge de surface du solide se définit par :

$$Q = [≡S-OH_2^+]_s - [≡S-O^-]_s \quad (1)$$

L'équation de conservation de la matière donne :

$$[≡S-OH_2^+]_s + [≡S-O^-]_s + [≡S-OH]_s = [≡S-OH]_{tot} \quad (2)$$

Les équilibres acido-basiques de surface ainsi que les constantes de réaction associées à ces équilibres peuvent s'écrire :



En utilisant le modèle de correction coulombienne à capacitance constante qui pose $Q = C \psi$, les constantes K_1 et K_2 peuvent s'écrire en fonction du potentiel de surface ψ et des constantes de réaction intrinsèques du matériau K_{int} :

$$K = K_{int} \exp\left(\frac{F\psi}{RT}\right) \rightarrow pK = pK_{int} - bQ \quad (7)$$

avec F la constante de Faraday (96485 C/mol), R la constante des gaz parfait ($R= 8,314$) et T (K°) la température et ψ le potentiel de surface tel que $F \psi / R T = b Q$

Le but est alors de déterminer K_{int} ainsi que la capacitance définie par

$$C (C / V.m^2) = F / R T b = 38,93 / b \text{ (pour } T = 25^\circ C)$$

Principe de la méthode : Si on se place à pH très inférieur au PZC, on peut considérer que tous les sites sont sous la forme $≡S-OH_2^+$: $[≡S-O^-]_s = 0$ et donc $Q = [≡S-OH_2^+]_s$

On obtient :

$$K_{2\text{calc}} = \frac{([\equiv\text{S-OH}]_{\text{TOT}} - Q)(\text{H}^+)}{Q}$$

$$pK_{2\text{calc}} = \log(K_2) = \log\left(\frac{([\equiv\text{S-OH}]_{\text{TOT}} - Q)}{Q}\right) - pH \quad (8)$$

La valeur $[\equiv\text{S-OH}]_{\text{tot}}$ est déterminée graphiquement à partir de la courbe de charge $Q \text{ C/m}^2 = f(\text{H}^+)$ obtenue par titrage potentiométrique. $[\equiv\text{S-OH}]_{\text{tot}}$ correspond à la valeur du palier de saturation des sites en milieu. L'expression $pK_{2\text{calc}}$ peut alors être calculée et il suffit ensuite de tracer la courbe $pK_{2\text{calc}}$ en fonction de Q et de repérer la partie linéaire de cette courbe.

Les paramètres de linéarisation de cette partie de courbe permettent de déterminer les valeurs de b et pK_{int} qui sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite de linéarisation.

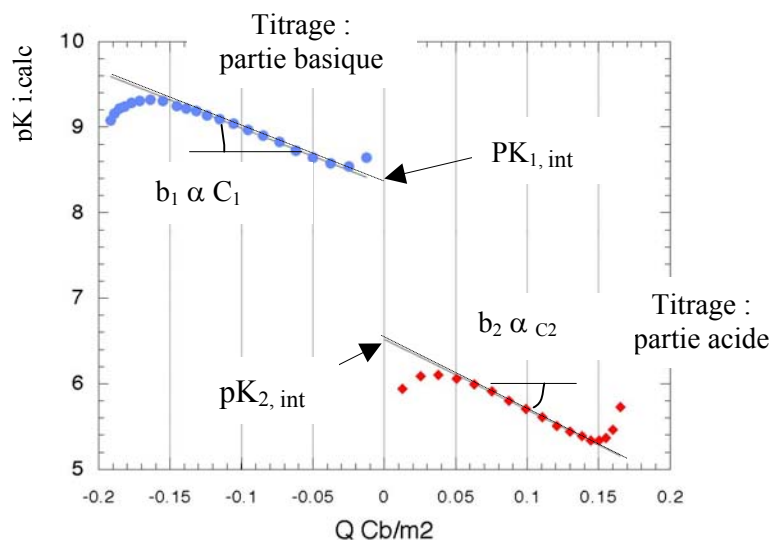


Figure A-0-3 : Méthode graphique de Stumm appliquée au titrage d'une suspension de goéthite. Représentation des points expérimentaux (cercles pleins) ainsi que des droites de linéarisation qui permettent de déterminer les valeurs de pK_{int} et les valeurs de capacitance.

On procédera de la même manière pour la partie basique des courbes de titrage en supposant que loin du PZC, $Q = -[\text{S-O}^-]_s$. On obtiendra par linéarisation la valeur de pK_1 et une valeur de capacitance qui n'est pas forcément la même que celle déterminée dans la partie acide. De la même manière, le nombre de sites déterminé à partir du palier de saturation des sites dans la partie basique n'est pas forcément le même que celui observé dans la partie acide. Cela peut arriver dans ce cas où :

- la quantité de sites 'acide' et de sites 'basique' sont réellement différents ce qui remet en cause l'hypothèse du modèle 2-pK c'est-à-dire la présence de sites $\equiv\text{S-OH}$ amphotères,
- il se produit une sorption spécifique, par exemple en présence d'impuretés qu'on ne soupçonne pas. Il s'agit alors d'un problème de compétition entre les espèces sorbées et les ions H^+ en supposant que ces deux espèces se sorbent sur les mêmes sites et que les éléments sorbés rendent

innaccessibles certains sites,

- le solide dès le départ présente une acidité ou une basicité (après un lavage acide ou basique et un mauvais rinçage).

Comme toute méthode graphique, la subjectivité du modélisateur entre en jeu, notamment lorsqu'il s'agit de délimiter la zone de linéarisation. Enfin, la détermination du pK et de la capacitance se fait en fixant le nombre total de sites. On associe cette valeur au plateau de saturation des sites obtenu par titrage potentiométrique à pH très acide ou très basique. Or, dans certain cas, ce plateau est mal défini ou bien il n'est pas complètement atteint car il se situe dans une zone de pH très faible ou très élevé.

Cette méthode est donc approximative mais elle donne des précieuses indications concernant le choix de paramètres de départ à introduire dans FITEQL par exemple.

Principe du logiciel de modélisation FITEQL 4.0 (Herbelin, 1999)

Ce logiciel a été utilisé pour modéliser à la fois les courbes de charge obtenues par titrages acido-basiques des matériaux étudiés ainsi que les courbes de sorption du sélénium sur la goethite et l'hématite.

FITEQL est un code utilisé en géochimie afin de calculer, par ajustement des données expérimentales, les constantes d'équilibre chimique (les constantes intrinsèques d'acidité de surface ou de complexation de surface ou bien en solution).

Afin d'ajuster les données, on tient compte dans le code de calcul des paramètres suivants :

- le type de modèle de complexation de surface approprié,
- la ou les capacitances dans le cas du modèle à capacitance constante ou bien le modèle triple couche,
- la surface spécifique du solide (m^2/g),
- la quantité de solide en suspension (g/L),
- le nombre de sites de surface N_s qui réagissent (mol/L),
- les données issues des courbes de sorption ou des courbes de titrages, c'est-à-dire la quantité d' H^+ mesurée en solution (mol/L) en fonction de la quantité d' H^+ introduits dans la solution (mol/L) dans le cas où l'on souhaite déterminer les constantes d'acido-basicité du matériau ou bien la concentration en ions sorbés (mol/L) en fonction de la concentration d' H^+ mesurée en solution dans le cas où ce sont les constantes de complexation de surface d'une espèce autre que H^+ qu'on veut évaluer. Ces dernières constantes nécessitent de connaître au préalable les constantes acido-basiques du matériau qui sont entrées alors comme paramètres fixes),
- les constantes d'acido basicité de surface avec le modèle **2-pK** : pK_1 et pK_2 et les constantes de complexation de surface.

Les paramètres soulignés peuvent être entrés comme **paramètres fixes** ou comme **paramètres libres**. Ces derniers seront ajustés par le logiciel.

Avant de démarrer la procédure, il sera indispensable de donner des valeurs initiales aux paramètres à ajuster (K_1 et K_2 voire N_s si le paramètre est libre) pas trop éloignées des valeurs recherchées pour que le calcul converge.

La première étape dans l'utilisation du code consiste à définir l'ensemble des **équilibres chimiques** intervenant dans le système étudié. Pour cela, les différentes entités qui composent le système sont introduites soit en tant que composant soit en tant qu'espèce (une espèce étant le produit de réaction entre composants). Ceci permet de donner une **présentation matricielle du système**.

La **loi d'action de masse et la conservation de la matière** se traduisent sous forme d'équation :

$$\text{Loi d'action de masse} \quad \log C_i = \log K_i + \sum_j a_{ij} \log X_j$$

$$\text{Conservation de la matière} \quad Y_j = \sum_i a_{ij} C_i - T_j$$

où C_i représente la concentration de l'espèce i , K_i constante de stabilité de l'espèce i , X_j concentration libre du composant j en solution, a_{ij} le coefficient stoechiométrique du composant j dans l'espèce i , T_j la concentration totale expérimentale du composant j , et Y_i le résidu du bilan de masse, c'est-à-dire la différence entre la concentration totale du composant j calculée et la concentration totale obtenue expérimentalement.

Les calculs dans ce code sont basés sur la méthode non linéaire de la somme des moindres carrés pondérés par les erreurs expérimentales. La détermination d'un paramètre se fait par itération (méthode de Newton-Raphson) en partant d'une valeur non nulle quelconque introduite initialement pour le paramètre à déterminer. On calcule alors pour chaque composant dont la concentration totale et la concentration libre en solution sont connues (composants de type II), le meilleur ajustement entre la courbe expérimentale et la courbe théorique.

La solution du problème correspond au minimum de la somme pondérée WSOS du carré des erreurs sur l'ensemble des points m expérimentaux en calculant l'écart-type associé aux grandeurs ajustées :

$$Y_{j,R}^{II} = T_{j,calc}^{II} - T_{j,exp}^{II}$$

$$\text{WSOS} = \sum_{n_p} \sum_j^{n_{II}} \left(\frac{Y_{j,R}^{II,2}(m)}{\sigma_{j,R}^2(m)} \right)$$

où n_p représente le nombre total de points expérimentaux, n_{II} le nombre de composant de type II.

La qualité de l'ajustement est estimée par le paramètre $F = \text{WSOS}/\text{DF}$ où DF représente le nombre de degré de liberté du système.

$$\text{DF} = n_p \cdot n_{II} - n_u$$

où n_u représente le nombre de paramètres ajustés.

Plus la valeur de F est proche de 1 meilleur est l'ajustement. La valeur de F dépendant de l'estimation des erreurs expérimentales, Westall (auteur du logiciel) estime que la modélisation est satisfaisante lorsque **F est compris entre 0,1 et 20**.

Remarque : Les courbes de charge sont obtenues en soustrayant des courbes de 'blanc théorique' qui utilisent les coefficients d'activité calculés en principe par la formule de Debye et Hückel. Or, nous avons remarqué au cours de nos expériences que les blancs expérimentaux ne suivaient pas forcément la théorie. Dans ce cas, le modèle FITEQL introduit une erreur dans le calcul.

D'autre part, des paramètres tels que la zone de la courbe où l'on procède à la modélisation (aux extrêmes ou bien au centre), le nombre de points expérimentaux introduits dans le modèle peuvent également influencer les résultats de modélisation.

Modélisation grâce à des calculs personnels

L'ensemble de ces modélisations utilise le modèle 2-pK et le modèle à capacité constante (CCM). L'ajustement des courbes expérimentales s'est faite à l'aide du logiciel kaleidagraph.

Méthode à 3 paramètres (K^+ ou K^- , Ca, $\equiv\text{SOH}_{\text{tot}}$) appliquée à des demi-courbes de titrage en milieu acide ou en milieu basique. Cette méthode se décompose en plusieurs sous méthodes basées :

- soit sur un ajustement des données expérimentales par la méthode des moindres carrés non pondérés appliquées sur les courbes H^+ notée **MCNP sur les H^+** (voir expressions (1) et (2))
- soit sur cette même méthode appliquée sur le pH notée **MCNP sur les pH**.
- soit sur une méthode permettant d'introduire une pondération des erreurs commises sur les courbes de charges calculées notée méthode **MCP sur les H^+**

$$(1) \quad (\text{H}^+) = K_{\text{int}}^+ \exp\left(\frac{(38.93 Q)(\text{H}^+)}{C}\right) \left(\frac{Q}{[\text{SOH}]_{\text{tot}} - Q}\right) \quad F/RT = 38,93$$

$$(1) \quad (\text{H}^+) = K_{\text{int}}^- \exp\left(\frac{(38.93 \cdot Q)(\text{H}^+)}{C}\right) \left(\frac{[\text{SOH}]_{\text{tot}} + Q}{-Q}\right)$$

Méthode à 4 paramètres (K^+ , K^- , Ca, $\equiv\text{SOH}_{\text{tot}}$) appliquée aux courbes de charge dans tout le domaine acido-basique. Les trois sous-méthodes décrites précédemment peuvent également s'appliquer dans ce cas présent.

$$(\text{H}^+) = f(K^+, K^-, \text{Ca}, \equiv\text{SOH}_{\text{tot}}, Q)$$

$$(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{int}}^+ \exp(bQ) \left[-Q - \sqrt{Q^2 - \frac{4K_{\text{int}}^- (Q^2 - [\text{SOH}]_{\text{tot}}^2)}{K_{\text{int}}^+}} \right]}{2(Q - [\text{SOH}]_{\text{tot}})}$$

ANNEXE 3 : Spectrométrie d'émission au plasma ICP/OES

Appareillage et fonctionnement

L'appareil utilisé est de type Varian Vista AX.

Afin de réaliser une mesure, la solution contenant les éléments à doser est envoyée dans un **nébuliseur** avec de l'argon grâce à une **pompe péristaltique** qui assure un débit régulier. Ce mélange traverse ensuite un ensemble de chicanes qui permettent de sélectionner les gouttes les plus fines de l'aérosol ainsi formé. Celles-ci sont alors injectées directement avec l'argon dans le canal central de la **torche plasma** où la température atteint les 8000° K. Les gouttelettes se vaporisent instantanément et les éléments contenus à l'intérieur se retrouvent excités et même ionisés.

Un **monochromateur** collecte alors les photons émis pendant la désexcitation radiative des éléments vers leur état fondamental (ou bien vers un état intermédiaire). Le nombre de photons émis étant proportionnel à la quantité d'éléments présents caractérisés par leur longueur d'onde, il est possible non seulement d'identifier les éléments présents dans l'échantillon mais également de les quantifier.

Les photons sont séparés en longueur d'onde grâce à système dispersif composé d'un jeu de **miroirs, d'un prisme pour obtenir un spectre en deux dimensions et d'un réseau échelle de diffraction**. L'intensité des raies correspondant à chaque longueur d'onde est analysée grâce à un détecteur multicanaux : capteur CCD (Coupled Charged Device). Il s'agit d'un détecteur 2D tapissé de photodiodes (pixels) générant un courant électrique dont l'intensité est proportionnelle à 'l'éclairement' perçu (nombre de photons). Ce signal électronique est ensuite mis en forme afin de faire apparaître les grandeurs significatives pour l'expérimentateur c'est-à-dire l'intensité puis la concentration en mg/L en fonction de la longueur d'onde de l'élément à doser. L'acquisition des différentes zones du spectre d'émission du spectre se fait simultanément (à la différence des spectromètres séquentiels).

Mesures

✓ **Dissolution des échantillons solides, acidification des solutions et dilution** : Les poudres d'**apatite** ont été dissoutes en quelques heures à froid dans un bécher en verre par une solution HNO₃ concentré (environ 12 M). Quant aux poudres d'**oxydes de fer**, goethite et hématite, elles ont nécessité l'emploi d'HCl + HNO₃ à chaud. Les poudres d'**oxydes d'aluminium** ont été très difficiles à dissoudre mêmes dans ces conditions.

Les solutions à analyser ont été acidifiées afin de garantir la stabilité de la torche plasma lorsque l'aérosol y est injecté. Lorsque la concentration de certains éléments dépasse les 100 mg/L, on a procédé à des dilutions par de l'acide HCl 0,1M (dans le cas de la goethite et de l'hématite) ou HNO₃ 0,1M (dans le cas des apatites et de l'alumine).

✓ **Optimisation des paramètres de détection** : L'optimisation des mesures peut être réalisée pour un élément en particulier suivant sa gamme de longueur d'onde en ajustant les paramètres suivants : débit d'argon, puissance au niveau du plasma (courant et fréquence), temps d'acquisition,

nombre de répliques (mesure = valeur moyenne des n répliques).

✓ **Choix des raies** : deux cas peuvent se présenter : soit on connaît les éléments présents en solution et dans ce cas, on choisit plusieurs raies de différentes longueurs d'onde pour chaque élément (en principe deux à quatre raies parmi les plus intenses), soit on ignore quels sont les éléments présents. Il s'agit alors de passer en revue une grande partie du Tableau périodique pour identifier les éléments en solution. On réalise dans ce cas une **analyse multiélémentaire** (méthode employée pour doser les impuretés dans les poudres). On utilise des étalons contenant toute une gamme d'éléments à des concentrations différentes. Lors du choix des raies, il convient de vérifier que les longueurs d'onde choisies pour chaque élément à doser n'interfèrent pas avec celles des autres éléments présents.

✓ **Étalonnage** : La mesure de la concentration d'un élément X en solution ne peut être réalisée que par étalonnage c'est-à-dire en établissant au préalable une relation entre l'intensité des pics de longueur d'onde relative à cet élément et les concentrations en X des solutions étalons préparées par pesée à partir des solutions concentrées Certipur Merck.

✓ **Correction des dérives** : Afin de limiter les erreurs de mesures dues à des dérives éventuelles lors des analyses (modification du plasma), un des étalons est régulièrement analysé. Des corrections ultérieures sont effectuées pour chaque raie suivant une règle de proportionnalité simple en fonction de la variation de la valeur de l'étalon choisi.

Les erreurs au niveau des concentrations mesurées viennent soit de l'**expérimentateur** lors des pesées soit de la **mesure par ICP** elle-même et de la correction des dérives des mesures.

On estime que l'erreur de mesure (en mg/L) après correction des dérives est **de 1 à 2 %** sauf pour les valeurs de concentration se rapprochant de la limite de détection où là l'erreur augmente considérablement.

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
0,1	0,1											0,1						
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
0,2	0											0,2	1,4	2,1	5,0			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
0,5	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,3	0,1	1,0	4,0	1,5	2,0			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
1,0	0,1	0,1	0,3	0,7	1,4		0,6	2,0	1,5	0,4	0,1	4,0	2,1	2,0	6,0	8,0		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
	0,1	0,3	0,5	1,3	2,0	0,9	0,9	2,0	3,0	1,0	1,0	2,0	0,8	2,2				
					Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
					2,0	0,9	0,7		0,7	0,1	0,5	0,7	0,3	0,2	0,2	0,3	0,1	0,1
					Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	
					0,7		3,0											

FigureA-0-4 : Limite de détection pour chaque élément de la classification périodique en µg/L

Méthode de mesure de la concentration en carbone des échantillons :

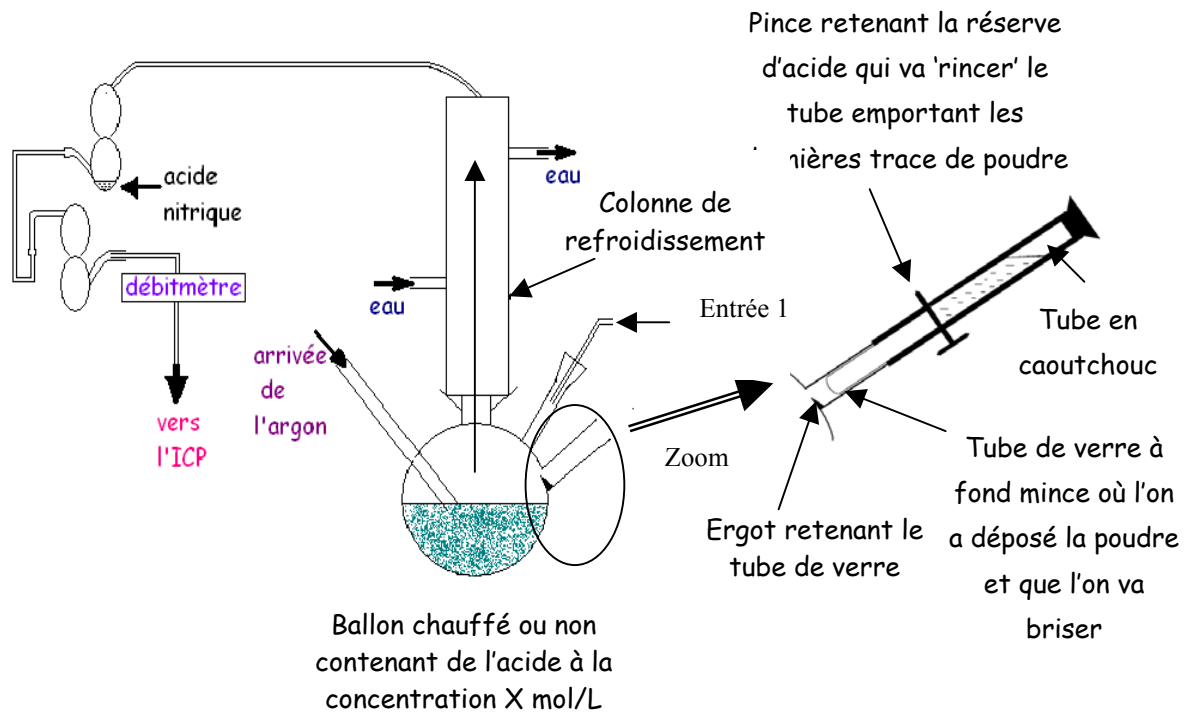
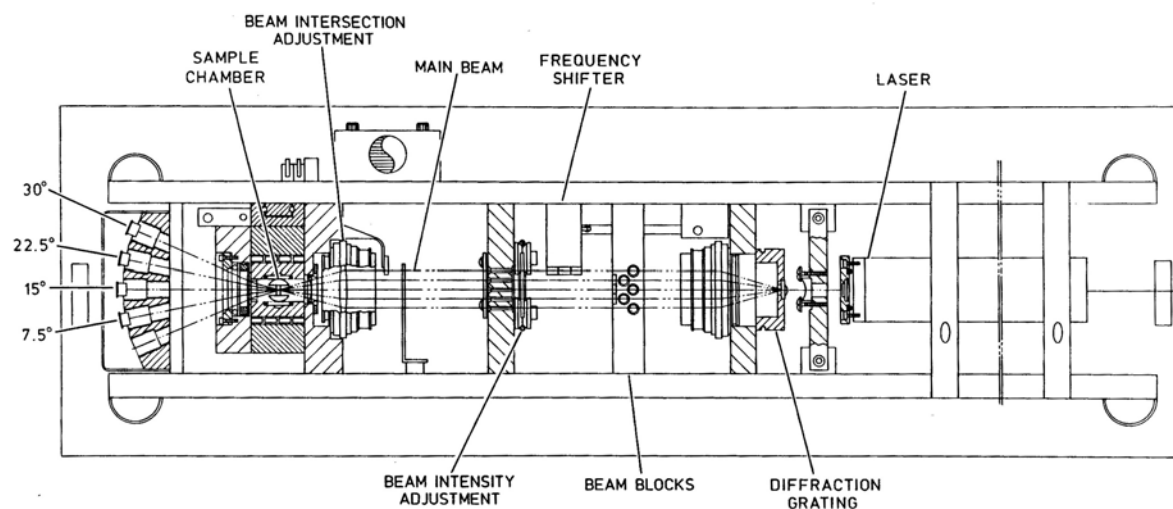


Figure A-0-5 Schéma du montage permettant de mesurer la concentration en carbone des échantillons sous forme de poudre.

Le carbone fait l'objet d'un traitement particulier car cet élément, présent dans l'air ou les solutions, est une source importante de contamination des échantillons de poudre dissoute. En utilisant la technique ICP/OES habituelle, il est impossible de discerner le carbone provenant de l'échantillon de celui issu de la contamination. En conséquence, une méthode fiable de dosage du carbone a été mise au point au CECM. Cette méthode, décrite succinctement dans le **Chapitre 4**, est schématisée ci-dessus.

ANNEXE 4 : Zétamétrie

Schéma de l'appareil (d'après le manuel du DELSA 440 de chez COULTER)



Les éléments du banc optique :

- ✓ **Une source laser** He-Ne positionnée horizontalement,
- ✓ **Une grille de diffraction** permet ensuite de séparer le faisceau laser initial en 5 faisceaux divergents dont l'un d'eux appelé faisceau principal est 20 fois plus intense que les quatres autres appelés faisceaux de référence,
- ✓ Un **système de blocage** des faisceaux, transformés en faisceaux parallèles à l'aide de lentilles, permet d'arrêter totalement ou partiellement un ou plusieurs faisceaux lorsque leur intensité est trop élevée. Des **filtres**, positionnés juste après, permettent de modifier l'intensité du faisceau principal et d'harmoniser ainsi l'intensité des faisceaux de référence. Plusieurs polariseurs permettent également d'obtenir un bon rapport d'hétérodynage,
- ✓ **Un décaleur de fréquence** composé de deux prismes introduit comme son nom l'indique un décalage de la fréquence du faisceau principal en augmentant ou diminuant la longueur du chemin optique. Ce décalage équivaut à la moitié de la gamme de fréquence choisie (voir condition d'analyse),
- ✓ Un système de lentilles permet de faire en sorte que les faisceaux se coupent au centre du capillaire de la cellule d'analyse qui contient la solution colloïdale.

Seule la lumière diffusée par les particules dans le volume grisé de 300 par 50 μm , représenté **Figure A-0-7**, possède un front d'onde colinéaire avec celui du faisceau de référence à cet angle. La mesure des intensités des faisceaux diffusés pour 4 angles se fait simultanément (exemple du signal enregistré par les quatres détecteurs **Figure A-0-6**). Le système est en effet muni de 4 détecteurs photo-diodes et de 4 analyseurs 256 canaux distincts disposés à 7,5°/ 15°/ 22,5° et 30°.

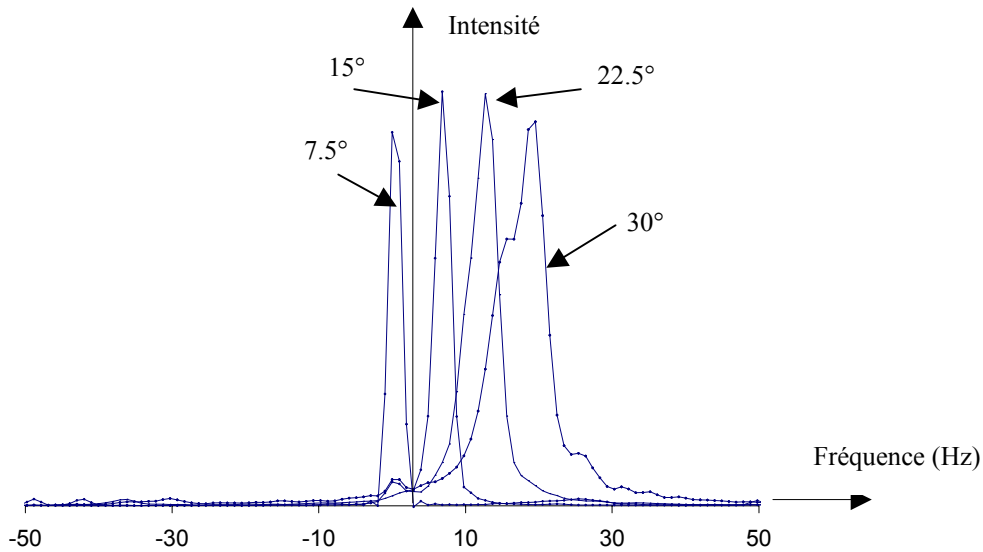


Figure A-0-6 : Représentation en fonction de la fréquence de l'intensité du signal recueilli par les détecteurs aux quatres angles de mesure.

Lorsque la lumière est diffusée par une particule en mouvement qui se trouve dans le volume analysé, la fréquence de la lumière détectée est décalée par rapport à la fréquence de la lumière incidente d'une **valeur proportionnelle à la vitesse de la particule (décalage dû à l'effet Doppler de l'ordre de 0 à 1000 Hz)**. Lumières incidente et diffusée sont à l'origine d'interférences constructives à intervalles réguliers, intervalles qui correspondent à la différence de fréquences des deux faisceaux lumineux. Ces interférences se traduisent par une intensité sinusoïdale qui va être enregistrée par les photodiodes. Cette intensité une fois convertie en variation de courant fait l'objet d'un traitement qui permet de remonter aux fréquences qui la compose.

On obtient comme valeur de mobilité électrophorétique U_i pour l'espèce i :
$$U_i = \frac{2\pi v_i}{EK \cos \alpha}$$

avec v_i le décalage Doppler en s^{-1} pour l'espèce i , K l'amplitude du vecteur diffusée, α l'angle entre le vecteur associé à la lumière diffusée et la direction de la particule en mouvement dans le champ électrique, E (V/cm) le champ électrique appliqué.

On observe ainsi que le décalage Doppler dépend de l'angle de diffusion de la lumière, aussi enregistre-t-on quatres pics décalés pour chaque angle de détection (voir **Figure A-0-6**). La mobilité électrophorétique des particules est calculée en faisant une moyenne des résultats donnés pour chacun de ces angles. Notons enfin que les mesures aux petits angles sont sensibles aux particules de petites tailles alors que les grands angles le sont aux grosses particules. La largeur des pics, quant à elle, reflète l'hétérogénéité électrophorétique (le zétamètre peut servir indépendamment à mesurer des tailles de particules).

Cellule de mesure

L'appareil est doté d'une **cellule de mesure** qui comprend deux électrodes hémisphériques recouvertes d'or (un dépôt superficiel d'argent peut dans certains cas être source de colloïdes parasites). La lumière diffuse au travers d'un capillaire en quartz de section rectangulaire (5 mm de longueur) et de faible volume. Le volume total (capillaire + volume des deux électrodes) est de 1mL. Un bloc de béryllium placé au-dessous du capillaire permet de maintenir la cellule à 25°C par effet Peltier.

Étalonnage du zétamètre :

- Mesure de la **constante de cellule** avec un étalon de conductivité (température fixée à 25°C),
- **Intersection** des 5 faisceaux laser au centre de la cellule et **réglage de l'intensité** (rapports d'hétérodyne) avec une solution standard de mobilité (solution de latex diluée),
- Détermination de la **position des deux plans stationnaires** avant chaque point de mesure. On comparera les valeurs de mobilité obtenues sur chacun de ces plans. Si elles sont identiques (proches) alors la mesure est acceptée. Dans le cas contraire, cela veut dire que le plan où s'est fait la mesure ne correspond pas au plan stationnaire. Dans ce cas, les mesures sont faussées par le phénomène d'électro-osmose.

En effet, lorsqu'un champ électrique est appliqué à un liquide contenu dans le capillaire placé entre les deux électrodes, il se produit un courant électroosmotique qui affecte le mouvement des particules en suspension. Le capillaire de par sa composition (silice) porte un grand nombre de charges négatives en surface. Les ions positifs de la solution ont donc tendance à s'accumuler à proximité de la surface. Sous l'effet du champ électrique, ces ions ont également tendance à se déplacer vers l'anode entraînant avec eux d'autres ions alors qu'au centre du capillaire qui s'est enrichi en ions négatifs, ces derniers se déplacent plutôt vers la cathode. Le profil du flux électro-osmotique est représenté **Figure A-0-7**.

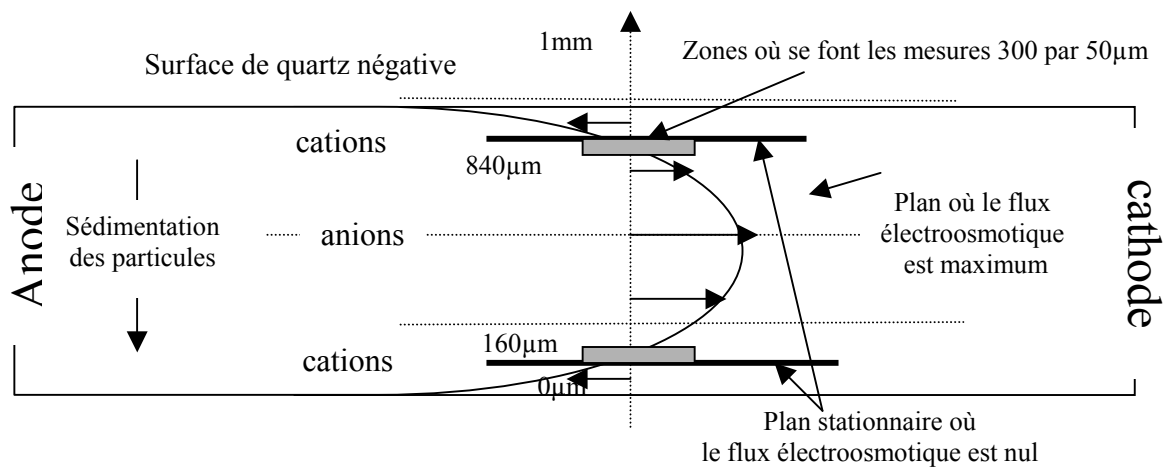


Figure A-0-7 : Profil parabolique du flux électroosmotique dans un capillaire de section rectangulaire.

En d'autre terme, le potentiel mesuré dans le capillaire par rapport au potentiel de la solution dans les hémisphères varie avec la distance du point de mesure par rapport à la surface du capillaire dont le potentiel est non nul. **La vitesse de chaque particule sera donc la somme de sa vitesse électrophorétique réelle et de la vitesse électro-osmotique du liquide à la côte z de la particule.**

Réglage de l'appareillage pour la réalisation de l'ensemble des mesures

La stabilité en température doit être maintenue tout au long des mesures notamment entre le haut et le bas du capillaire pour éviter tout mouvement de convection qui perturberait les mesures. La variation de la conductivité est de l'ordre de 2% par °C.

- ✓ Gamme de fréquence de mesure : 500 ou 250 Hz,
- ✓ Viscosité, indice de réfraction, constante diélectrique de la solution de mesure : valeur de l'eau,
- ✓ Durée totale de la mesure : Run time : 60s,
- ✓ Afin d'éviter un trop fort échauffement de la cellule de mesure, le champ électrique est appliqué de manière séquentielle avec inversion du sens de déplacements des particules pour éviter le colmatage des électrodes et l'appauvrissement de la solution en particules colloïdales,
- ✓ Durée des séquences de mesure : On time : 2,5 s. La résolution en fréquence des pics est inversement proportionnelle à la durée on time,
- ✓ Durée des séquences de pause entre les mesures : Off time : 0,5 s.

On travaille en intensité, dont la valeur I , est calculée par rapport à la conductivité de la solution de mesure afin d'éviter que le champ électrique ne produise un courant de convection (variation de la température proportionnellement au carré de I). Pour une conductivité $C > 1\text{mS/cm}$ alors $I = \sqrt{C}$ et pour $C < 1$ alors $I = C/2$.

ANNEXE 5 : Conditions d'analyse en XPS

L'appareil se compose de deux chambres. La première, de taille réduite, sert à introduire rapidement les échantillons. Un vide secondaire de l'ordre de 10^{-7} torr doit y être obtenu avant de transférer l'échantillon dans la deuxième chambre, plus volumineuse, où se font les analyses. Un vide poussé de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-10} torr est maintenu tout au long des analyses pour éviter une contamination trop rapide de la surface de l'échantillon (oxydation par exemple) et pour limiter les pertes d'énergie des électrons émis dans la chambre par collisions avec les molécules de gaz résiduels.

L'échantillon est orienté perpendiculairement à l'ouverture de l'analyseur alors que l'angle entre la source X et l'analyseur est 60° .

<p>Nature de l'anode : Al (1486,6 eV) (l'emploi de l'anode Mg (1253,6 eV) sera spécifié)</p> <p>Source non monochromatée (possibilité de pics satellites et distinction entre les contributions de pics séparés par une énergie de l'ordre de 0,5 eV impossible)</p> <p>WorkF (travail de sortie ou Φ_{spec}) : 3 eV</p> <p>Step : pas d'acquisition : tous les 1, 0,5 ou 0,1 eV</p> <p>Scan : nombre de passages n (la résolution des pics est fonction de \sqrt{n})</p> <p>Dwell : temps de comptage des électrons à une énergie donnée</p> <p>E-pass : l'énergie de passage est maintenue à 20 V pour l'acquisition des fenêtres individuelles ou bien à 50V pour l'acquisition des 'survey' (spectre de 0 à 1100 eV)</p>
--

Remarque : Un canon à ions a été utilisé afin de décapager la surface des échantillons plans (élimination de la contamination de surface) ou pour réaliser un profil de concentration de surface par acquisition de spectres entre chaque décapage.

Les ions produits par le canon sont obtenus par collision entre des électrons émis par un filament chauffé et des molécules d'argon introduites au préalable dans la chambre. Les ions ainsi créés sont accélérés et focalisés sur l'échantillon par une lentille électromagnétique.

L'épaisseur de solide 'arraché' par décapage est difficilement mesurable car elle dépend de la nature du matériau d'autant que le décapage peut être préférentiel (certains éléments peuvent être arrachés plus facilement que d'autres). Cette épaisseur ne dépasse pas quelques angströms soit 1 à quelques couches cristallographiques par tranche de 5 min de décapage. On prend, en effet, comme référence pour évaluer le décapage effectué une 'unité' de temps (5 min par exemple). D'autre part, lors des décapages successifs, une réimplantation d'éléments arrachés peut survenir et, par conséquent, fausser les profils de concentration en fonction de la profondeur d'analyse.

ANNEXE 6 : Calculs des paramètres $T(E)$ et $\lambda(E)$

Calcul des libres parcours moyens : $\lambda(E)$

Le calcul des libres parcours moyens est nécessaire pour modéliser les rapports des signaux XPS qui dépendent fortement du facteur d'atténuation $\exp\left[-\frac{z}{\lambda_M(E_w, p) \cdot \sin \varphi}\right]$. L'épaisseur de la couche analysée par XPS représente environ $4 \lambda_M$ (98% du signal provient de cette zone). Les valeurs de libres parcours moyens que nous donnons ci-dessous ont été calculés à l'aide de plusieurs modèles

➤ Description de la formule utilisée par Seah et Dench (1979) et Cumpson et Seah (1997)

Un logiciel de calcul du libre parcours moyen est accessible sur le site 'www.lasurface.com'. Ce logiciel permet d'obtenir des valeurs à partir de la méthode de Seah et Dench (1979) et de Cumpson et Seah (1997). Ces méthodes nécessitent seulement l'introduction de la composition stoechiométrique et de la densité du matériau.

Seah et Dench proposent une formule générale pour calculer les libres parcours moyens des électrons en fonction de leur énergie cinétique pour des composés inorganiques. Ce modèle est élaboré à partir d'une compilation de résultats :

$$\lambda_m = \frac{538}{E^2} + 0.41(a.E)^{0.5}$$

(libre parcours moyen exprimé en nombre de monocouche du matériau)

$$\lambda_m = a\lambda_n \text{ avec } a \text{ l'épaisseur d'une monocouche } a = 3 \sqrt{\frac{M \cdot 10^{24}}{\rho \cdot n \cdot N}}$$
 (M : masse molaire du matériau,

n le nombre de molécules ou d'atomes, N nombre d'Avogadro, et ρ en kg/m^3)

Cumpson et Seah donnent une autre formule afin de calculer les libres parcours moyens :

$$\lambda = 0.316 \cdot a^{3/2} \cdot \left[\frac{E}{Z^{0.45} \times \left(\ln\left(\frac{E}{27}\right) + 3 \right) + 4} \right]$$

➤ Description de la formule utilisée par Tanuma (1987)

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 \left[\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \left(\frac{D}{E} \right)^2 \right]}$$

- λ est le libre parcours moyen en Å (erreur réalisée sur le calcul de λ : environ 15%),
- E est l'énergie cinétique du photoélectron en eV,

- E_p est l'énergie de plasmon des électrons libres : $E_p = 28.8 \sqrt{\frac{\rho N_v}{M}}$ où ρ la densité du matériau en g/cm^3 , M la masse molaire de l'élément, N_v le nombre d'électrons de valence par atome ou par molécule.

Les coefficients β , γ , C et D se calculent de la manière suivante :

$$\beta = -0.0216 + \frac{0.944}{\sqrt{E_p^2 + E_g^2}} + 0.000739\rho$$

$$\gamma = 0.191\rho^{-0.5} \quad C = 1.97 - 0.91\rho \frac{N_v}{M} \quad D = 53.4 - 20.8\rho \frac{N_v}{M}$$

Calcul du facteur de transmission

Le facteur de transmission T du spectromètre est un paramètre qui dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons qui arrivent au niveau de l'analyseur. Ce facteur dépend également du type d'appareillage et des conditions expérimentales dans lesquelles sont effectuées les mesures.

D'après Hemminger et al. (1990), le facteur de transmission peut être exprimé en fonction de l'énergie de l'électron incident et de l'énergie de passage E_p de la manière suivante :

$$T(E) \propto E_p \left(\frac{E_p}{E} \right)^{n(E_p/E)}$$

où $n(E_p/E)$ est une constante qu'on détermine à l'aide d'échantillon d'or et de cuivre pour lesquels on enregistre respectivement l'évolution de l'aire des pics Au4f et Au4d, et des pics Cu2p, O1s, C1s de contamination pour différentes valeurs de E_p . Ces mesures ont été effectuées par Isabelle Chevalier (thèse, 2002) sur l'appareil que nous avons utilisé.

On observe une évolution linéaire du logarithme du rapport aire du pic / E_p en fonction de $[\ln(E_p/E)]$ ce qui nous permet de déterminer par régression linéaire le coefficient n : $n \approx 1, 2$

On obtient finalement avec $E_p = 20$ eV (paramètre choisi pour l'ensemble des fenêtres d'acquisition) :

$$T(E) \propto E_p \left(\frac{E_p}{E} \right)^{1.2}$$

Application aux cas des apatites contenant du sélénium ou du cadmium

Nous avons calculé les libres parcours moyens des photoélectrons dans une hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, une fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F})_2$, une apatite cadmiée $\text{Cd}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ et une apatite dont les groupements phosphate sont remplacés par des atomes de sélénium $\text{Ca}_{10}(\text{SeO}_3)_6(\text{OH})_2$. Constatant que les valeurs calculées sont très proches les unes des autres (on admet que les apatites cadmiées ou contenant du sélénium conservent la même densité que l'apatite de référence) et compte tenu des erreurs de calcul introduites par le modèle utilisé (10% d'erreur pour la méthode de Cumpson et Seah, 15% pour la méthode de Tanuma), nous ne présenterons que les valeurs de λ obtenues pour l'hydroxyapatite, valeurs que nous utiliserons également pour les autres types d'apatite.

Tableau A-0-2: Calculs des libres parcours moyens des électrons dans l'hydroxyapatite

Elément	E _i (eV)	E _c * ⁴ (eV)	σ Scofield	T(E)	Libre parcours moyen		
					λ(E) *	λ(E) **	λ(E) ***
Se3p	161-166	1323,6	4,53	0,1301	9,1	3,23	3,86
Cd3d3/2	405	1081,6	8,27	0,1664	8,21	2,74	3,30
Cd3d5/2	412	1074,6	11,95	0,1677	8,31	2,89	
P2s	190	1296,6	1,18	0,1339	9	3,17	3,80
P2p	134	1349,6	1,19	0,1276	9,21	3,28	3,92
Ca2p1/2	350	1136,6	1,72	0,1568	8,45	2,94	3,43
Ca2p3/2	347	1139,6	3,35				
Ca2s	440	1046,6	2,59	0,1552	8,12	2,77	3,22
O1s	531	955,6	2,93	0,1931	7,75	2,59	3,00
Na1s	1072	414,6	8,52	0,5261	5,14	1,5	1,62
F1s	686	800,6	4,43	0,2388	7,07	2,25	2,62

* libres parcours moyens obtenus à partir de la formule Seah et Dench (1979)

** libres parcours moyens obtenus à partir de la formule de Cumpson et Seah (1997)

*** libres parcours moyens obtenus à partir de la formule Tanuma (1987) (Valeurs arrondies)

*⁴ calcul suivant la formule $E_c = h\nu - E_i$ avec $h\nu = 1486,6$ eV

Les valeurs de libre parcours moyen sont différentes selon la méthode de calcul employée. Nous avons choisi d'utiliser les **valeurs de Cumpson et Seah** dans les calculs des rapports des concentrations obtenues expérimentalement soit $\frac{N_B}{N_A} = \frac{I_B \cdot T(E_A) \cdot \lambda(E_A) \cdot \sigma(E_A)}{I_A \cdot T(E_B) \cdot \lambda(E_B) \cdot \sigma(E_B)}$ ou bien dans la modélisation de ces rapports à l'aide des formules de quantification en XPS.

Les rapports des coefficients de Scofield corrigés seront utilisés dans les calculs de quantification non seulement pour calculer les rapports des espèces sorbées sur une des espèces qui constituent le sorbant afin de déterminer la localisation des ions sorbés mais également pour comparer la stoechiométrie de

surface de différentes apatites et évaluer sa variation au cours de la dissolution de l'apatite.

Tableau A-0-3: Comparaison des rapports des coefficients de Scofield théoriques et des rapports 'corrigés' par les valeurs $T(E)\lambda(E)$

Rapport $\frac{N_B}{N_A}$	Rapport des coefficients de Scofield $\frac{\sigma(E_A)}{\sigma(E_B)}$	Rapport corrigé : $\frac{T(E_A)\lambda(E_A)\sigma(E_A)}{T(E_B)\lambda(E_B)\sigma(E_B)}$
Se (3p) / P (2s)	0,2604	0,2635
Se (3p) / Na (1s)	1,8807	3,5320
Cd (3d _{3/2}) / Ca (2p _{1/2})	0,2079	0,2102
Cd (3d _{3/2}) / P (2s)	0,1426	0,1328

Application à la sorption du sélénium sur l'hématite

Tableau A-0-4 : Calcul des libres parcours moyens des électrons dans l'hématite Fe₂O₃

Elément	El (eV)	Ec (eV)	σ Scofield	T(E)	Libre parcours moyen		
					$\lambda(E)$ *	$\lambda(E)$ **	$\lambda(E)$ ***
Se (3p)	161-166	1320,6-1325,6	4,53	0,1310	7,02	2,49	2,32
Fe (2p _{1/2})	721	765,6	5,60	0,252	5,33	1,69	1,52
Fe (2p _{3/2})	708	778,6	10,82	0,247	5,33	1,71	1,54
O (1s)	531	952,6	2,93	0,1931	/	1,97	1,87

* libres parcours moyens obtenus à partir de la formule Seah et Dench (1979)

** libres parcours moyens obtenus à partir de la formule de Cumpson et Seah (1997)

*** libres parcours moyens obtenus à partir de la formule Tanuma (1987) (Valeurs arrondies)

*⁴ calcul suivant la formule $E_c = hv - E_l$ avec $hv = 1486,6$ eV

Tableau A-0-5 : Calculs des rapports des coefficients de Scofield théoriques et des rapports corrigés par les valeurs $T(E)\lambda(E)$. La valeur du libre parcours moyen utilisée est issue du calcul par la formule de Cumpson et Seah.

$\frac{N_B}{N_A} = a \frac{I_B}{I_A}$	Rapport des coefficients de Scofield $a = \frac{\sigma(E_A)}{\sigma(E_B)}$	Rapport corrigé : $a = \frac{T(E_A)\lambda(E_A)\sigma(E_A)}{T(E_B)\lambda(E_B)\sigma(E_B)}$
Se (3p) / Fe (2p _{1/2})	1,2362	1,6140
Fe (2p _{1/2}) / O (1s)	0,5232	0,4673

ANNEXE 7 : Spectres XPS de référence du sélénium et méthode pour décomposer les pics SeL3M45M45 et Se3p

Spectre de référence du sélénium

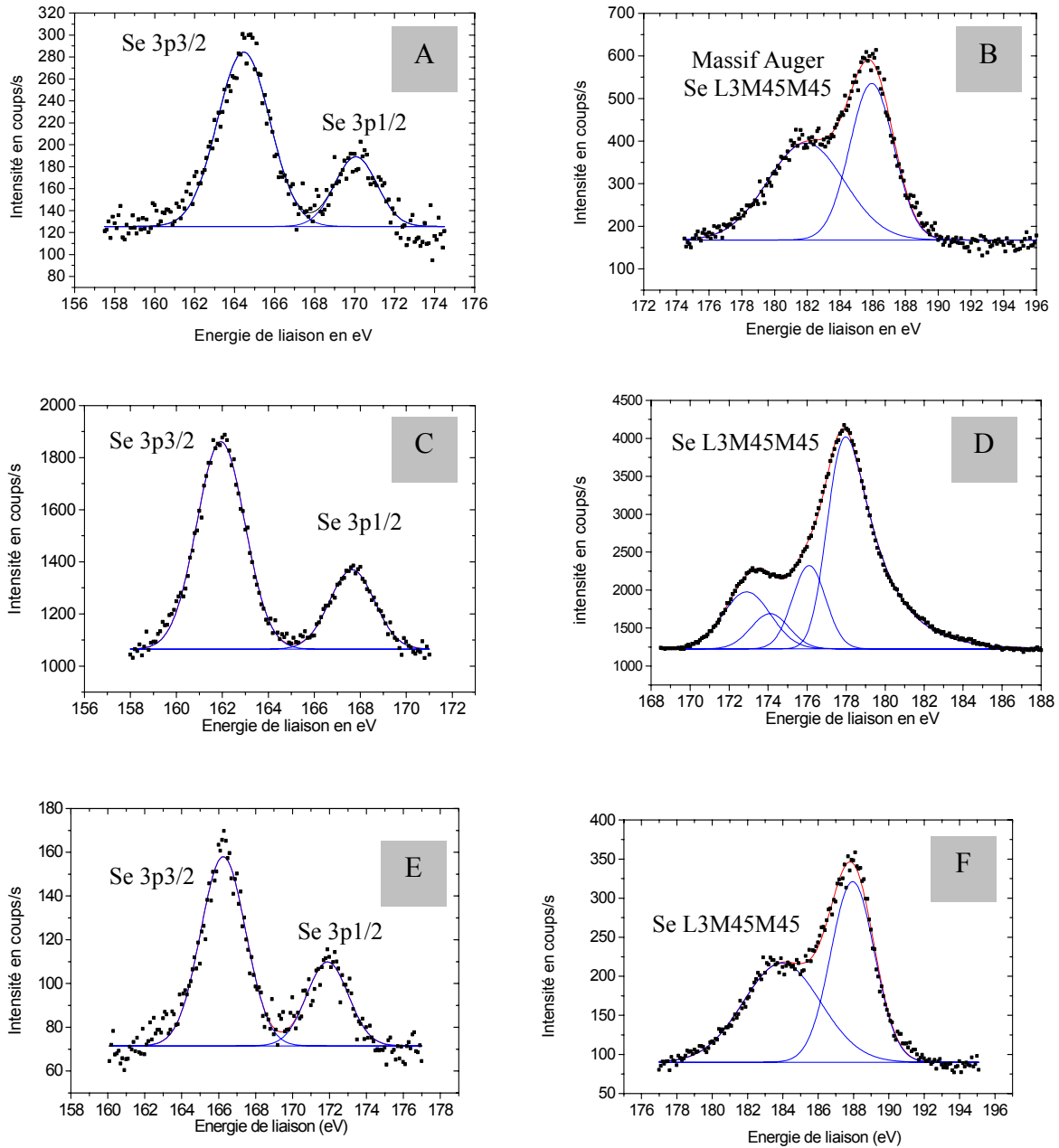


Figure A-0-8: Spectres de référence obtenus sur une poudre de sélénite de sodium soit Se^{IV} (A, B), une poudre de sélénate de sodium soit Se^{VI} (E, F) et une plaquette de sélénium élémentaire préalablement décapée soit Se^0 (C,D). Spectres corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV).

Tableaux des paramètres de décomposition des pics de référence du sélénium

Précisons que plusieurs décompositions, en gardant la même enveloppe spectrale globale, sont toujours possibles. Nous avons opté dans la plupart des cas pour les décompositions les plus simples.

Les pics **Se3p** (**Se3p1/2** et **Se3p3/2**) des spectres de référence ont été décomposés en deux pics gaussiens distincts dont les caractéristiques sont:

		Pics Se3p					
		Se 3p 3/2 (gaussienne)			Se 3p 1/2 (gaussienne)		
		A	B	C	A	B	C
sélénium élémentaire	Se ⁰	161,9	2,45	209 (73%)	167,5	2,3	744 (27%)
Na ₂ SeO ₃	Se ^{IV}	164,4	3,1	522 (75%)	170	2,5	168 (25%)
Na ₂ SeO ₄	Se ^{VI}	166,2	2,9	264 (71%)	171,9	2,6	108 (29%)

A Centrage du pic en eV B Largeur à mi-hauteur

C Aire des pics et pourcentage de l'aire de chaque pic par rapport à l'aire totale du massif

Afin de décomposer le pic **SeL3M45M45 du sélénium élémentaire** qui présente un épaulement, nous avons utilisé la décomposition proposée par Bahl (1980) basée sur des calculs quantiques. Le pic SeL3M45M45 du sélénium élémentaire est décomposé en 4 composantes gaussiennes avec une traîne exponentielle (pic du type Emgauss). Pour des raisons pratiques, cette forme de pic est appliquée uniquement au pic principal alors que les trois autres pics sont approximés par des formes gaussiennes.

	Pics SeL3M45M45 du sélénium élémentaire (Se0)					
	Décomposition réalisée			Valeurs expérimentales de BAHL		
	A	B	C	A	B	C
Pic 1 composante 1G4	Courbe Gaussienne		63%	179,6	/	63% théorique : 62%
	179,6	2,5				
	Courbe Em gauss					
	178,7	0,8 / 1,6				
Pic2 : composantes 3P0,3P1,3P2,1D2	177,6	2,2	15%	177,6	/	16% théorique : 11%
Pic3 : composantes 3F2,3F3	175,6	2,6	10%	175,6	/	9 % théorique 14 %
Pic 4 : composante 3F4	174,4	2,4	12%	174,4	/	12% théorique : 13%

Une décomposition similaire devrait être effectuée sur le pic **SeL3M45M45** de l'échantillon de poudre de **Na₂SeO₃**. Cependant, pour des raisons de commodité, lors des superpositions de spectres

du sélénium sorbé sur les poudres de HAP ou FAP, nous avons décomposé arbitrairement ce pic en deux composantes gaussiennes dont les paramètres sont donnés dans le Tableau ci-dessous. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs trouvées dans la littérature (Nefédov, 1977; Malmsten, 1971)

	Pic SeL3M45M45					
	Pic 1			Pic 2		
	A	B	C	A	B	C
$\text{Na}_2\text{SeO}_3 \text{ Se}^{\text{IV}}$	181,9	5,5	52%	185,9	3,2	48%
$\text{Na}_2\text{SeO}_4 \text{ Se}^{\text{VI}}$	183,9	5,2	49%	187,9	2,9	51%

A Centrage du pic en eV B Largeur mi-hauteur (ou paramètre de l'EM gaussienne)

C Pourcentage de l'aire de chaque pic par rapport à l'aire totale du massif

Méthode de décomposition du pic Auger SeL3M45M45 et P2s ainsi que des pics Se3p

Lors de l'enregistrement des pics SeL3M45M45 et Se3p obtenus sur des poudres de fluoroapatite FAP ou d'hydroxyapatite HAP contenant du sélénium sorbé, nous avons observé une évolution sous faisceau de l'enveloppe de ces pics. Afin de caractériser cette évolution, une méthode de décomposition a été mise au point.

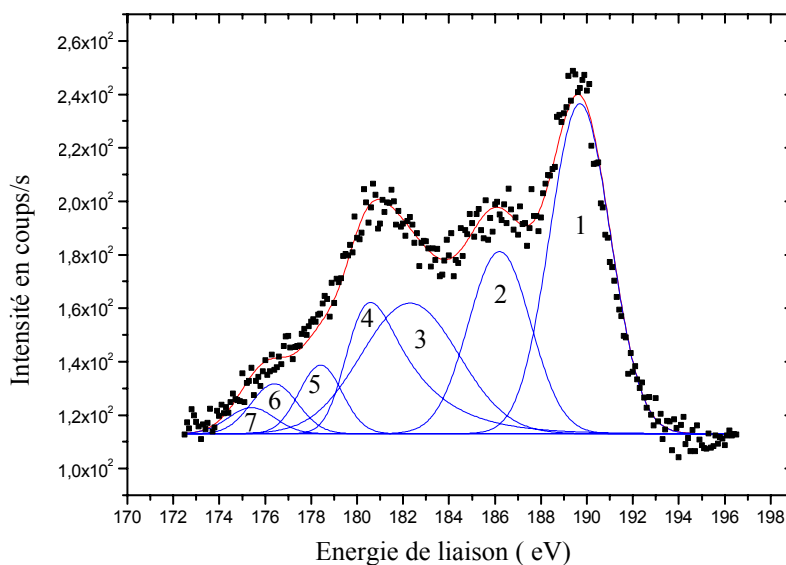


Figure A-0-9 : Exemple de décomposition du massif comprenant le multiplet SeL3M45M45 (sélénium sorbé) et le pic P2s issu de l'apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$ = substrat). Spectre obtenu au cours de la réduction sous faisceau de l'échantillon MD8 (HAP et $[\text{Se}]_s = 0,36 \text{ molSe/mol d'apatite}$). Spectre corrigé de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV). La méthode de décomposition du massif de pics, qui comprend le multiplet Auger SeL3M45M45 et P2s comprend plusieurs étapes :

Dans un premier temps, **on place le pic P2s** (pic 1) dont l'énergie de liaison varie de 190,2 eV à 189,7eV (variation de 0,5 eV qui peut être reliée à une évolution de l'effet de charge au cours de l'irradiation). La largeur du pic, déterminée sur le spectre de référence de HAP, est fixée à 3,1 tout au long de l'évolution des spectres

Ensuite, **on place les pics (2) et (3) dont les paramètres** correspondent au multiplet SeL3M45M45 de la poudre Na₂SeO₃. On fixe leur position en énergie et leur largeur à mi-hauteur. L'aire du pic (2) est un paramètre libre de varier puis lorsque l'ajustement de l'enveloppe globale du spectre est obtenu, on fixe l'aire du pic (3) de manière à ce que le rapport des aires des pics (2) et (3) soit en accord avec celui trouvé pour le multiplet SeL3M45M45 du spectre de référence Na₂SeO₃.

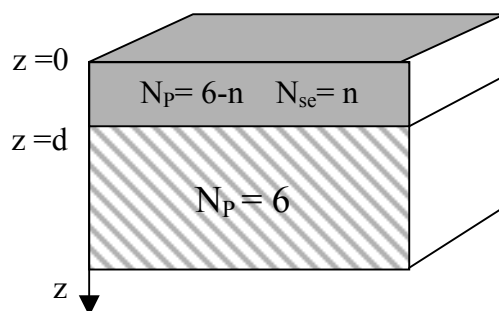
Sont placés ensuite **les 4 pics du multiplet SeL3M45M45** du sélénium élémentaire. Dans ce massif, le pic (4) dont l'aire est la plus importante possède une forme EM gaussienne. L'aire de ce pic s'ajuste librement de façon à respecter l'enveloppe du spectre, les aires des pics (2) et (3) ayant été fixées auparavant. Le rapport des aires et la largeur à mi-hauteur des pics (5), (6) et (7) seront respectés ainsi que les caractéristiques de l'EM gaussienne.

Par contre, afin de suivre l'enveloppe du spectre, il est nécessaire de **décaler en énergie l'ensemble des pics (4), (5), (6) et (7) par rapport aux spectres de référence** afin de respecter l'enveloppe spectrale globale du massif. Ce décalage, jusqu'à 1 eV, est difficilement imputable à une évolution de l'effet de charge. Ce décalage pourrait être dû soit à une réduction du sélénium dans un état intermédiaire à Se^{IV} et Se⁰, soit éventuellement à une différence d'effet de charge pour Se⁰ (le sélénium élémentaire étant un matériau conducteur) et le reste de l'apatite.

Nous avons procédé de la même manière pour décomposer les **pics Se3p**. Dans ce cas, les spectres de référence ainsi que les paramètres de décomposition de ces pics (centrage en énergie, largeur à mi-hauteur et % de l'aire de chaque pic par rapport à l'aire total du multiplet) ont été utilisés.

Modèle 1

Ce modèle est le premier que nous avons développé. Comme nous allons le voir, il ne donne aucun résultat en accord avec les mesures expérimentales réalisées sur les échantillons de HAP contenant du sélénium sorbé.



Principe

La forme géométrique des particules d'HAP ou leur orientation par rapport à la direction du détecteur n'est pas prise en compte dans le **calcul XPS**. On suppose que la surface de l'échantillon analysé est plane et que le sélénium se situe dans une **couche superficielle d'épaisseur d** à la place des atomes de phosphore. Le nombre de PO₄ substitués par maille d'apatite est égal à n et varie de 0 à 6. L'intensité du signal XPS se calcule par une intégrale continue de l'expression suivante :

$$\frac{I_{Se}}{I_P} = \frac{\sigma_{se} \cdot (n) \cdot \int_0^d (1/\lambda_{Se}) \cdot \exp(-\frac{z}{\lambda_{Se}}) d(z)}{\sigma_P \cdot [(6-n) \cdot \int_0^d (1/\lambda_P) \cdot \exp(-\frac{z}{\lambda_P}) d(z) + 6 \cdot \int_d^{4\lambda_P} (1/\lambda_P) \cdot \exp(-\frac{z}{\lambda_P}) d(z)]}$$

Remarque : El(P2s) ≈ El(Se3p) >> λ_{Se} ≈ λ_P = 3,23 nm (valeur approchée 3,5 nm)

Pour le calcul ICP/OES : on suppose que le sélénium est réparti uniformément dans la couche de surface, d'épaisseur d, des petits cylindres de 17 par 80 nm qui forment les cristallites d'HAP. On utilisera soit la surface spécifique de la poudre soit le rapport du volume qui contient le sélénium (différence entre deux cylindres concentriques) et le volume qui ne contient que le phosphore (le cylindre intérieur). Ces deux méthodes donnent des résultats similaires. Dans le cas des cylindres imbriqués Se/P (ICP) se calcule de la manière suivante :

$$\frac{Se}{P} = \frac{n \cdot [80\pi \cdot 8.5^2 - (80 - 2d)\pi \cdot (8.5 - d)^2]}{(6-n) \cdot [80\pi \cdot 8.5^2 - (80 - 2d)\pi \cdot (8.5 - d)^2] + 6 \cdot [(80 - 2d)\pi \cdot (8.5 - d)^2]}$$

Résultat pour $n = 6$, $\lambda = 3,5$		
d en nm (épaisseur de couche)	Rapport I Se/ I P (XPS)	Rapport Se/P (ICP)
0,46	0,6 (rapport expérimental *)	0,13
0,221	0,279	0,06 (rapport expérimental)

* ISe/IP = (1/ 0,2635) Se/P = 3,79 * 0,15 = 0,57

Conclusion : il est impossible par ce modèle d'obtenir une épaisseur d qui concilie à la fois le rapport Se/P et ISe/IP

Résultats obtenus pour une couche de surface partiellement substituée $1 < n < 6$ et $\lambda = 3,5$				
n	e épaisseur en nm pour que ISe/IP (XPS) = 0,6	d épaisseur en nm pour que Se/P (ICP) = 0,06	Rapport ISe/ IP (XPS) calculé pour l'épaisseur d 0,6 est le rapport expérimental attendu	Rapport Se/P (ICP) calculé pour l'épaisseur e 0,06 est le rapport expérimental attendu
1	4,76	1,42	0,254	0,16
2	1,62	0,713	0,264	0,141
3	0,99	0,475	0,271	0,136
4	0,71	0,356	0,272	0,132
5	0,56	0,285	0,272	0,131

Conclusion : il est impossible de trouver une épaisseur telle que $d = e$.

Modèle 2 : 'modèle en couches'

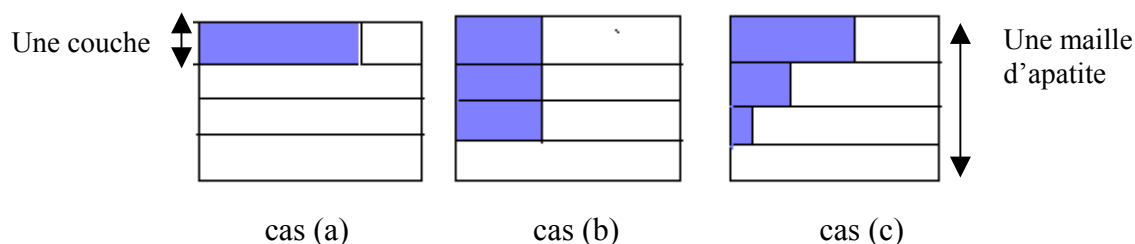


Figure A-0-10 : Les différents profils de concentration du sélénium dans les couches superficielles de HAP dont l'épaisseur lorsque la surface correspond à la face {100} est de 0,27 nm (soit 1/3 de maille).

On se réfère au **Chapitre 5** pour la description de la structure cristallographique de HAP ou de FAP. Lorsque la surface correspond à un plan {100} ou {010} (face latérale prépondérante sur HAP), les couches ont une épaisseur $d = 0,27 \text{ nm}$. La densité de phosphore par couche est de $3,08 \text{ at/nm}^2$. Pour les faces parallèles à {001} (face sommitales sur HAP et face possible pour FAP), d est égal à $0,23 \text{ nm}$ et la densité de phosphore est de $2,59 \text{ at/nm}^2$ et pour les faces parallèle à {110} (autre face possible pour FAP), d est égale à $0,27 \text{ nm}$ et la densité de phosphore est de $1,85 \text{ at/nm}^2$

Les mesures ICP/OES ont permis d'évaluer la quantité de sélénium sorbé dans le cas de l'échantillon d'hydroxyapatite point M et MD8 à $2,67 \text{ at Se/ nm}^2$ ce qui signifie que tout le sélénium échangé pourrait se trouver dans une seule couche de surface parallèle au plans {100} ou {010}. Dans ce cas, qui est schématisé sur la **Figure A-0-10 (a)**, le calcul XPS s'écrit de la manière suivante:

$$\frac{I_{Se}}{I_P} = \frac{\sigma_{Se}}{\sigma_P} \frac{Se}{(Se - P) + \sum_{n=1}^{N_{max}} P \cdot \exp\left(-\frac{n \cdot d}{\lambda_P}\right)}$$

Se correspond à 2,67 et P à 3,08 (rapport ICP), $EI(P2s) \approx EI(Se3p) \gg \lambda_{Se} \approx \lambda_P = 3,23 \text{ nm} (\approx 3,5 \text{ nm})$
 N_{max} est choisi compte tenu du libre parcours moyen. 98% du signal XPS provenant d'une couche dont l'épaisseur est évaluée à 4λ ($4 * 3,23 = 13 \text{ nm}$), ($N_{max} * d$) doit être supérieur 13 nm. C'est le cas pour $N_{max} = 90$.

Cas (a) : résultat pour HAP : face {100}, d = 0,27 nm, λ = 3,5	
Rapport Se/P (ICP)	Rapport ISe/ IP (XPS) calculé
0,06 (rapport expérimental imposé)	0,27 (≠ 0,6 +/- 0,2 rapport expérimental)

Notons qu'en plaçant tous les atomes de sélénium en surface, le signal XPS calculé est inférieur à la valeur trouvée expérimentalement. Donc, dans les cas (b) ou (c), compte tenu que plus les atomes sont en profondeur, plus l'intensité du signal XPS dont ils sont à l'origine sera atténuée, le rapport ISe/IP calculé sera forcément plus faible que la valeur 0,27 trouvée dans le cas (a). Ce modèle ne peut donc expliquer le rapport ISe/IP trouvé expérimentalement sur les poudres HAP+Se (point M ou MD8).

Influence du libre parcours moyen des électrons

Cas (a) : résultat pour HAP : face {100}, d = 0,27nm, $\lambda = 2,1$ nm	
Rapport Se/P (ICP)	Rapport ISe/ IP (XPS) calculé
0,06 (rapport expérimental imposé)	0,456 (0,6 +/- 0,2 rapport expérimental)

D'après ce résultat, le libre parcours moyen joue un rôle important dans le calcul du rapport XPS. Cependant, il faudrait qu'il soit inférieur à 2 nm pour que le rapport I Se /I P atteigne la valeur de 0,6 or il est peu probable que le libre parcours moyen soit aussi faible compte tenu de sa valeur calculée par les différents modèles indiqués en **Annexe 6**.

Influence de l'inclinaison des couches

Soit φ l'angle entre la normale à la surface et la direction du détecteur. Les angles entre 80° et 90° posent un problème car, dans ce cas, la direction de détection devient rasante et le rapport ISe/IP devient en théorie infini ce qui n'est pas réaliste et fausse complètement le calcul de la moyenne si on y intègre ces valeurs. Les résultats ci-dessous correspondent à la moyenne des rapports calculés pour les angles φ de 0° à 80° par pas de 10°.

Cas (a) : résultat pour HAP : face {100}, d = 0,27nm, $\lambda = 3,5$ nm et moyenne sur les angles φ	
Rapport Se/P (ICP)	Rapport ISe/ IP (XPS) calculé
0,06 (rapport expérimental imposé)	$\lambda = 3,5$ nm 0,902 ($\neq 0,6$ +/- 0,2 rapport expérimental)

Remarque : Ce modèle sera utilisé non seulement pour décrire la profondeur de pénétration des ions dans FAP mais également sur l'hématite .

Modèle 2 : modèle en couche plane qui permet de simuler le rapport I Se/IP pour FAP

Répartition du sélénium dans les deux premières couches de surface de 0,27 nm d'épaisseur, $\lambda_{Se} = \lambda_P = 3,5\text{nm}$, $(P) = 3,11 \text{ at/nm}^2$ par couche, $(Se)_{tot} = 3,28 \text{ at/nm}^2$ par couche, $(1/0,2635)$ représente le rapport des coefficients de Scofield attribués à Se3p et P2S corrigés par les valeurs de $\lambda(E).T(E)$.

```

>profilh:=3,84*(3,11+0,17*exp(0,27*1/(h*3,5)))/((3,11-0,17)
* exp(0,27*1/(h*3,5) +
3,11*(exp(0,27*2/(3,5*h)) +exp(-0,27*3/(h*3,5))+exp(-0,27*4/(3,5*h))+exp(-0,27*5/(h*3,5))+exp(-
0,27*6/(h*3,5))
+exp(-0,27*7/(h*3,5))+exp(-0,27*8/(h*3,5))+exp(-0,27*9/(3,5*h))+exp(-0,27*10/(3,5*h))
+exp(-0,27*11/(3,5*h))+exp(-0,27*12/(3,5*h))+exp(-0,27*13/(h*3,5))+exp(-0,27*14/(h*3,5))
+exp(-0,27*15/(h*3,5))+exp(-0,27*16/(3,5*h))+exp(-0,27*17/(3,5*h))+exp(-0,27*18/(3,5*h))
+exp(-0,27*19/(3,5*h))+exp(-0,27*20/(h*3,5))+exp(-0,27*21/(3,5*h))+exp(-0,27*22/(3,5*h))
+exp(-0,27*23/(h*3,5))+exp(-0,27*24/(3,5*h))+exp(-0,27*25/(h*3,5))+exp(-0,27*26/(h*3,5))
+exp(-0,27*27/(h*3,5))+exp(-0,27*28/(h*3,5))+exp(-0,27*29/(3,5*h))+exp(-0,27*30/(3,5*h))
+exp(-0,27*31/(3,5*h))+exp(-0,27*32/(3,5*h))+exp(-0,27*33/(h*3,5))+exp(-0,27*34/(h*3,5))
+exp(-0,27*35/(h*3,5))+exp(-0,27*36/(3,5*h))+exp(-0,27*37/(3,5*h))+exp(-0,27*38/(3,5*h))
+exp(-0,27*39/(3,5*h))+exp(-0,27*40/(h*3,5))+exp(-0,27*41/(3,5*h))+exp(-0,27*42/(3,5*h))
+exp(-0,27*43/(h*3,5))+exp(-0,27*44/(3,5*h))+exp(-0,27*45/(h*3,5))+exp(-0,27*46/(h*3,5))
+exp(-0,27*47/(h*3,5))+exp(-0,27*48/(h*3,5))+exp(-0,27*49/(3,5*h))+exp(-0,27*50/(3,5*h))
+exp(-0,27*51/(3,5*h))+exp(-0,27*52/(3,5*h))+exp(-0,27*53/(h*3,5))+exp(-0,27*54/(h*3,5))
+exp(-0,27*55/(h*3,5))+exp(-0,27*56/(3,5*h))+exp(-0,27*57/(3,5*h))+exp(-0,27*58/(3,5*h))
+exp(-0,27*59/(3,5*h))+exp(-0,27*60/(h*3,5))+exp(-0,27*61/(3,5*h))+exp(-0,27*62/(3,5*h))
+exp(-0,27*63/(h*3,5))+exp(-0,27*64/(3,5*h))+exp(-0,27*65/(h*3,5))+exp(-0,27*66/(h*3,5))
exp(-0,27*67/(h*3,5))+exp(-0,27*68/(h*3,5))+exp(-0,27*69/(3,5*h))+exp(-0,27*70/(3,5*h))
+exp(-0,27*71/(3,5*h))+exp(-0,27*72/(3,5*h))+exp(-0,27*73/(h*3,5))+exp(-0,27*74/(h*3,5))
+exp(-0,27*75/(h*3,5))+exp(-0,27*76/(3,5*h))+exp(-0,27*77/(3,5*h))+exp(-0,27*78/(3,5*h))
+exp(-0,27*79/(3,5*h))+exp(-0,27*80/(h*3,5))+exp(-0,27*81/(3,5*h))+exp(-0,27*82/(3,5*h))
+exp(-0,27*83/(h*3,5))+exp(-0,27*84/(3,5*h))+exp(-0,27*85/(h*3,5))+exp(-0,27*86/(h*3,5))
+exp(-0,27*87/(h*3,5))+exp(-0,27*88/(h*3,5))+exp(-0,27*89/(3,5*h))+exp(-0,27*90/(3,5*h))))):
>
>B:=[evalf(subs(h=cos(0*Pi/180),profilh)),evalf(subs(h=cos(10*Pi/180),profilh)),evalf(subs(h=cos(20*Pi/180),
profilh)),evalf(subs(h=cos(30*Pi/180),profilh)),evalf(subs(h=cos(40*Pi/180),profilh)),evalf(subs(h=cos(50*Pi/1
80),profilh)),evalf(subs(h=cos(60*Pi/180),profilh)),evalf(subs(h=cos(70*Pi/180),profilh)),evalf(subs(h=cos(80*
Pi/180),profilh)),evalf(subs(h=cos(85*Pi/180),profilh))];
>
> som:=0;
> for i from 1 to 9 do
> som:=som+B[i];
>od:
>moyenne:=som/9;

```

Description des calculs dans le modèle 3 ou 'modèle cylindre'

Le but est de calculer l'intensité du signal XPS, proportionnelle au nombre de photoélectrons émis par un **cylindre**, de longueur 80 nm et de diamètre 17 nm, constitué par des mailles d'apatite orientées de telle manière que les plans {100} soient parallèles au grand axe du cylindre. On ne prend pas en compte le signal issu des faces sommitales des cylindres (simplification possible compte tenu de la surface représentée de ces faces par rapport à la surface latérale du cylindre).

On situe le sélénium en surface du cylindre dans une ou plusieurs couches d'épaisseur $d = 0,27 \text{ nm}$ à la place des groupements du phosphore qu'il substitue et dont la densité est de $3,08 \text{ at/nm}^2$. couche. La quantité de sélénium doit respecter le rapport en masse Se/P qui est égal à $0,06$ (mesure ICP/OES), soit une quantité totale de $2,67 \text{ at Se/nm}^2$.couche si le sélénium était contenu dans une seule couche de surface.

Les cylindres qui correspondent aux cristallites d'HAP sont orientés de manière aléatoire par rapport au plan perpendiculaire à la direction du détecteur. On prendra donc en compte l'angle φ dans la modélisation en réalisant une moyenne des rapports calculés pour des cristallites caractérisées par $\varphi = 0$ à 80°C (par pas de 10°C). On admet qu'il n'existe pas d'orientation préférentielle des cristallites.

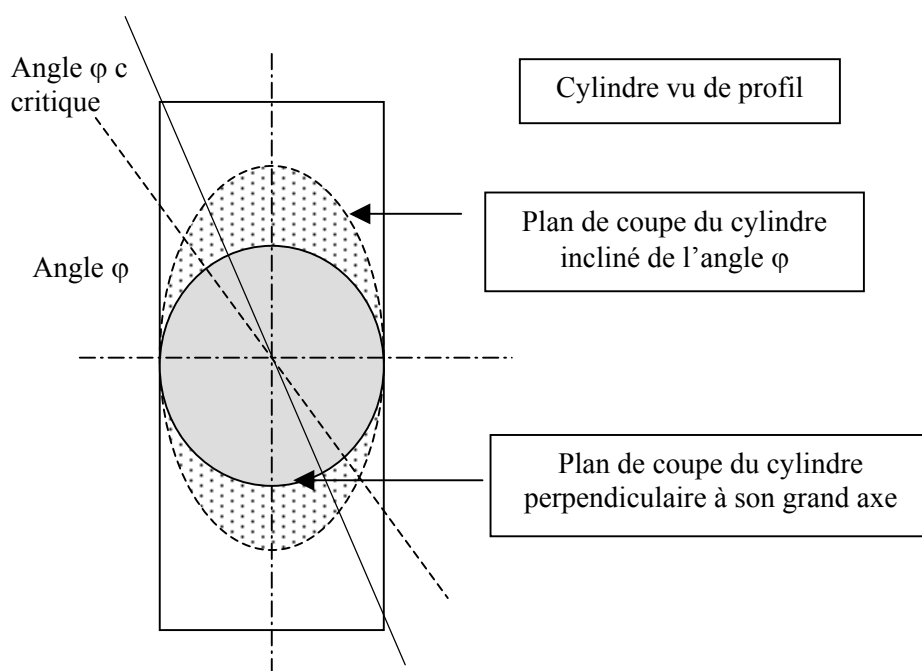


Figure A-0-11: Petits cristaux cylindriques d'HAP vus de profil.

Suivant l'inclinaison φ , la section du cylindre par un plan de coupe (voir **Figure A-0-11**) sera un **cercle** ($\varphi = 0^\circ$) ou bien une **ellipse** de plus en plus allongée ($\varphi > 0^\circ$). On obtiendra ainsi un rapport ISe/IP pour chaque angle φ jusqu'à un **angle critique** φc . En effet, lorsque $\varphi > 78^\circ$ (proche de l'angle droit), nos calculs sont faussés car alors, les **extrémités des cylindres** interviennent. Or, ces faces ne sont pas prises en compte dans nos calculs.

Développons en détail le cas où l'on suppose que le sélénium est entièrement contenu dans une seule couche de surface. Tous les autres cas seront traités de la même manière en faisant varier certains paramètres.

On établit dans un premier temps :

- l'équation de l'ellipse extérieure $y1 = y1(x)$,
- l'équation de l'ellipse intérieure $y2 = y2(x)$ limitant la couche de surface du cœur de l'apatite qui ne contient pas de sélénium. Cette couche représente $(n * 0.27) / \cos\varphi$ nm.

On écrit une boucle pour les angles φ de 0 à 80° (incrémentations 5°). Pour chaque φ , on découpe la section du cylindre (cercle ou ellipse) en tranches verticales d'épaisseur 0,27 nm d'après la structure cristallographique de HAP (ou FAP). On aura $(8,5 - 0,27) / 0,27 =$ environ 30 tranches indexées par n (voir **Figure A-0-19**). Chaque tranche se compose d'une succession de trois zones notées (1) d'épaisseur $d(n) = y1(n*0,27) - y2(n*0,27)$, (2) d'épaisseur $h = 2*y2(n*0,27)$ et (3) d'épaisseur $d(n)$.

On calcule l'intensité du signal issu de chaque tranche en faisant une boucle sur n et en utilisant les intégrales S, SS, SSSS qui caractérisent chaque zone. On traite à part la zone (4) avec l'intégrale SSS.

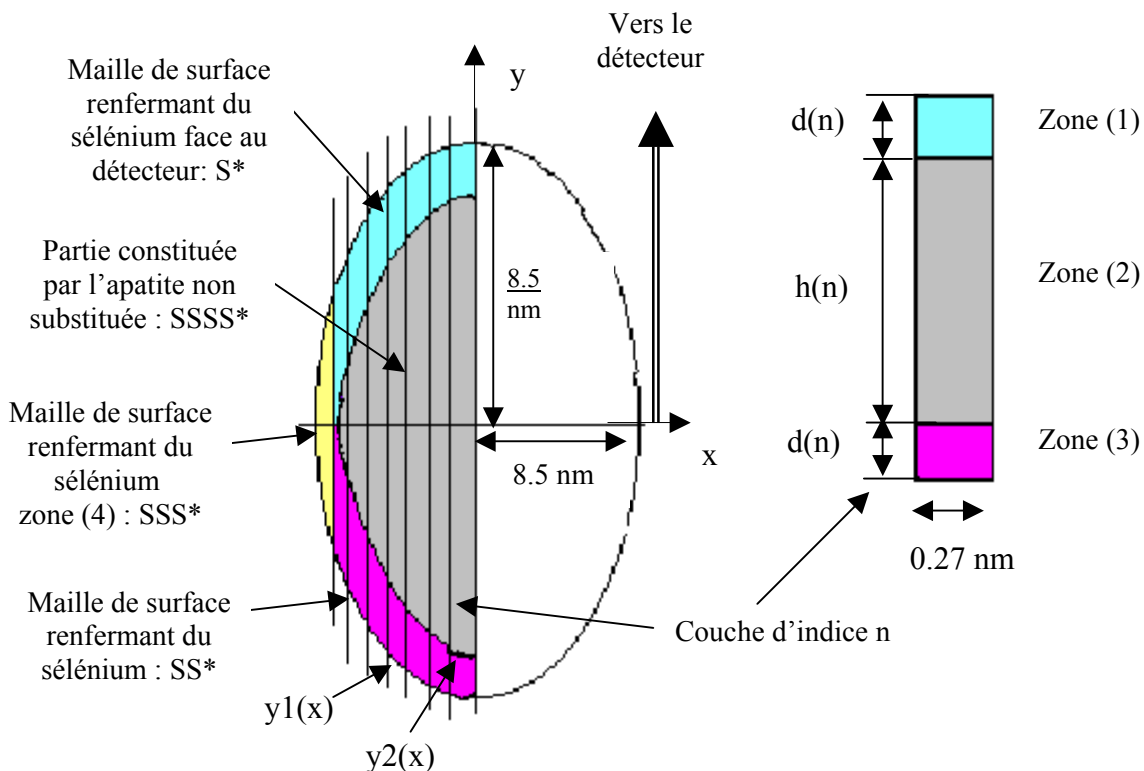


Figure A-0-12 : Schéma en coupe des cristallites de HAP de forme cylindrique. Le découpage en tranches d'épaisseur $d = 0,27$ nm est à la base des calculs dans le modèle 3. * S, SS, SSS, SSSS font référence à des intégrales dans le programme de calcul écrit à l'aide de MAPLE V.

L'expression qui permet de calculer le rapport I Se / I P en utilisant une intégration continue sur chaque zone grisée est la suivante :

$$\frac{I_{Se}}{I_P} = \frac{\sigma_{Se}}{\sigma_P} \frac{\sum_{\varphi=0}^{80^\circ \text{ pas de } 5^\circ} \left[\sum_{n=1}^{30} \int_0^{d(n)} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Se}}\right) dx \right] + \left[\sum_{n=1}^{30} \int_{2h(n)+d(n)}^{2[h(n)+d(n)]} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Se}}\right) dx \right] + \left[\int_0^{d(n)} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Se}}\right) dx \right]}{(P - Se) \sum_{\varphi=0}^{80^\circ \text{ pas de } 5^\circ} \left[\sum_{n=1}^{30} \int_0^{d(n)} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_P}\right) dx \right] + \left[\sum_{n=1}^{30} \int_{2h(n)+d(n)}^{2[h(n)+d(n)]} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Se}}\right) dx \right] + \left[\int_0^{d(n)} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_{Se}}\right) dx \right] + P \cdot \sum_{n=1}^{30} \int_{d(n)}^{d(n)+2h(n)} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_P}\right) dx}$$

Modèle 3 : modèle 'cylindre' qui permet de simuler le rapport I Se/IP pour HAP

Répartition du sélénium dans 6 couches de surface de 0,27 nm d'épaisseur et contenant uniformément réparti un nombre de sélénium = (Se) tot / 6 par couche et par nm²
 $\lambda_{Se} = \lambda_P = 3,5 \text{ nm}$, $(P) = 3,11 \text{ at/nm}^2$ par couche (Se)tot = 2,61 at/nm² par couche
 (1/0,2635) représente le rapport des coefficients de Scofield attribué à Se3p et P2S corrigés par les valeurs de $\lambda(E) \cdot T(E)$.

```

> Smoy:=0:SPmoy:=0:
> SSmoy:=0:SSPmoy:=0:
> SSSmoy:=0:SSSPmoy:=0:SSSSPmoy:=0:
> S:=0: SS:=0:sss :=0 : SSSS:=0:
> for T from 0 by 5 to 80 do
>   T;
>   y1:=(x,T)->(1/cos(T*Pi/180))*sqrt(8.5^2-x^2):
>   y2:=(x,T)->(1/cos(T*Pi/180))*sqrt((8.5-6*0.27)^2-x^2):
>   for n from 1 to (31-6) do
>     n:
>     X:=0.27*n:
>     d:=y1(X,T)-y2(X,T):
>     h:=y2(X,T):
>     S:=S+int(exp(-x/3.5),x=0..d):
>     SS:=SS+int(exp(-x/3.5),x=2*h+d..2*(h+d)):
>     SSSS:=SSSS+int(exp(-x/3.5),x=d..2*h+d):
>   od;
>   r:=8.5-3*0.27: rr:=8.5-2*0.27: rrr:=8.5-0.27:
>   r1:=8.5-4*0.27:r2:=8.5-5*0.27;r3:=8.5-6*0.27;
>   l:=y1(r,T);ll:=y1(rr,T);lll:=y1(rrr,T):l1:=y1(r1,T):l2:=y1(r2,T);l3:=y1(r3,T);
>   sss:=sss+int(exp(-x/3.5),x=0..2*l1)+int(exp(-x/3.5),x=0..2*ll)+
>   int(exp(x/3.5),x=0..2*lll) + int(exp(-x/3.5),x=0..2*r1)
>   +int(exp(x/3.5),x=0..2*r2)+int(exp(-x/3.5),x=0..2*r3):
> od:
> SPmoy:=evalf(S*(3.11-(2.61/6))) :
> Smoy:=evalf(S*(2.61/6)) :
> SSSmoy:=evalf(sss*(2.61/6));
> SSSSPmoy:=evalf(sss*(3.11-(2.61/6)));
> SSmoy:=evalf(SS*(2.61/6));
> SSPmoy:=evalf(SS*(3.11-(2.61/6)));
> SSSSPmoy:=evalf(SSSS*3.11);

>rapport:= (1/0.2635) (Smoy+SSmoy+SSSmoy)/(SPmoy+SSPmoy+SSSPmoy+SSSSPmoy)

```


ANNEXE 9 : Caractérisation par XPS des oxy-hydroxydes de fer (goethite et hématite) et d'aluminium (alumine- γ et bayerite)

De nombreuses études XPS ont contribué à mieux connaître les surfaces des oxy-hydroxydes de fer (Allen, 1974 ; Welch, 1989 ; Harvey, 1989 ; McIntyre, 1977 ; Brundle, 1977 ; Junta-Rosso, 1996) et des oxy-hydroxydes d'aluminium (Alexander, 2000 ; Thomas, 1992 et 1993 ; Tsuchida, 1994 ; Rotole, 1998 et 1999)

Les spectres de référence que nous avons réalisés sur les poudres de **goethite et d'hématite de même que sur la bayerite et l'alumine- γ** nous ont permis d'une part de vérifier la **stabilité de l'hématite** en solution à savoir qu'aucune couche de goethite n'apparaît en surface après une hydratation de 24 h ou de plusieurs mois et, d'autre part, de mettre en évidence au contraire une transformation de l'alumine- γ en bayerite au cours de l'hydratation .

En général, les oxydes se différencient des hydroxydes au niveau des pics oxygène, de la bande de valence et éventuellement de la position du pic Fe2p ou Al2p (déplacement chimique). Ce sont ces pics que nous avons observés.

Goethite et Hematite

Tableau A-0-6 : Paramètres de décomposition des pics O1s et Fe2p enregistrés sur la goethite BASF et l'hématite Alpha (poudre non lavées). Spectres corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV)

	O1s				Fe2p1/2	Fe2p 3/2
	Composante 1 >>> O ₂		Composante 2 >>> OH			
	El (eV)*	FWHM** et % aire***	El (eV)*	FWHM** et % aire***	El (eV)* FWHM**	El (eV)* FWHM**
Hématite Fe ₂ O ₃	529,6*	1,7 libre 84%	531,6	1,7 libre 16%	711,5 4,7	724,7 6,2
Goethite FeOOH	529,6 imposé	1,7 imposé 48%	531,1 libre	1,7 libre 52%	711,1 4,1	724,3 6,3

* centrage du pic en énergie de liaison ** largeur à mi-hauteur en eV

*** pourcentage de l'aire de ce pic par rapport au massif ou à l'aire de l'enveloppe spectrale globale du pic

Décompositiopn des pics O1s

La décomposition des pics O1s est délicate notamment dans le cas de la goethite où son enveloppe spectrale peut être décomposée de nombreuses manières. Il est alors possible d'aboutir à des conclusions totalement fausses (par exemple voir des évolutions là où il n'y en a pas).

Pour pouvoir établir des comparaisons entre goethite et hématite ou bien entre les poudres de référence et celles qui ont été hydratées, il est nécessaire d'imposer les paramètres de certains pics (établis pour la référence par exemple) et d'observer comment évoluent les paramètres des autres pics laissés libres.

Nous avons donc commencé par décomposer le pic de l'hématite en deux composantes : une composante attribuée à O₂ (représentant l'oxyde) et une composante attribuée à OH (représentant l'hydroxyde ou les hydroxyles de surface). L'ajustement de l'enveloppe s'est faite en laissant libres les paramètres.

La décomposition du pic O1s de la goethite a été réalisée en imposant une décomposition en deux pics dont la largeur à mi hauteur est de 1,7 eV et en imposant l'énergie de liaison du premier pic à 529,6 eV (paramètres déterminés à partir du pic O1s de l'hématite). L'aire de chacun de ces pics représente un pourcentage de près de 50% de l'aire totale ce qui est en accord avec la formule stoechiométrique de la goethite FeO(OH). Le léger excès d'OH est sans doute lié à la présence d'hydroxyles de surface.

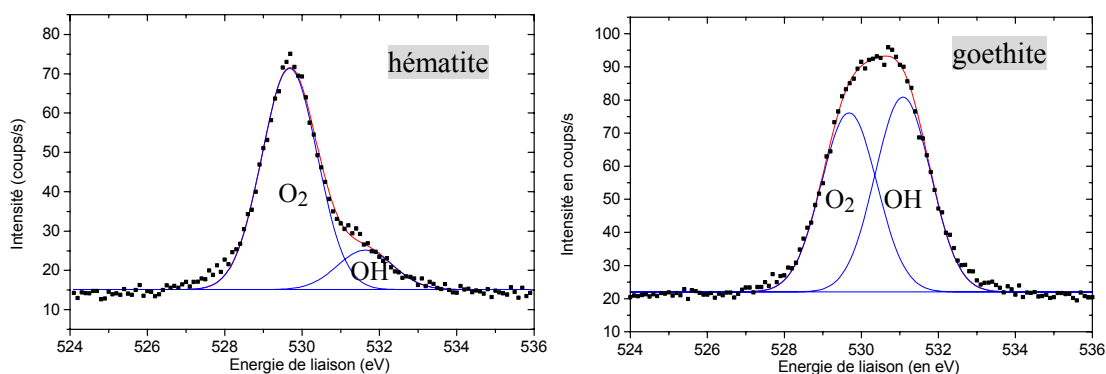


Figure A-0-13 : Décomposition des pics O1s enregistrés sur la goethite BASF et l'hématite Alpha (avant tout traitement). Spectres corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV).

La décomposition des pics Fe2p a été réalisées en laissant libre les paramètres

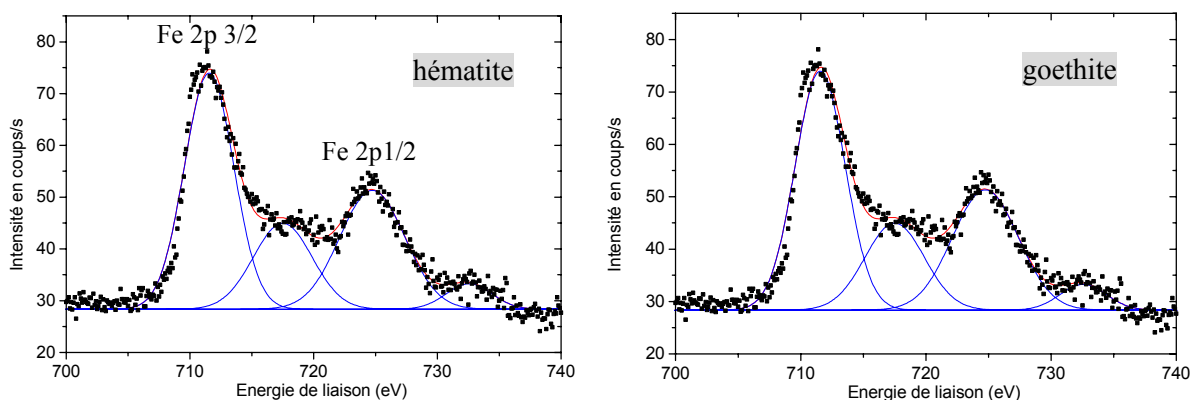


Figure A-0-14 : Décomposition des pics Fe2p de l'hématite Alpha et de la goethite BASF

- **Décomposition des bandes de valence obtenues sur la goethite et de l'hématite**

D'après l'allure de l'enveloppe spectrale des bandes de valence enregistrées sur la goethite BASF et l'hématite Alpha, nous avons choisi de décomposer ce massif en trois composantes afin de pouvoir les comparer. Cette décomposition est totalement arbitraire. Nous avons imposé également pour tous les pics une largeur à mi-hauteur de 2,5 eV. Les spectres non pas été corrigés de l'effet de charge au préalable (effet de charge différent suivant la couche d'où proviennent les électrons).

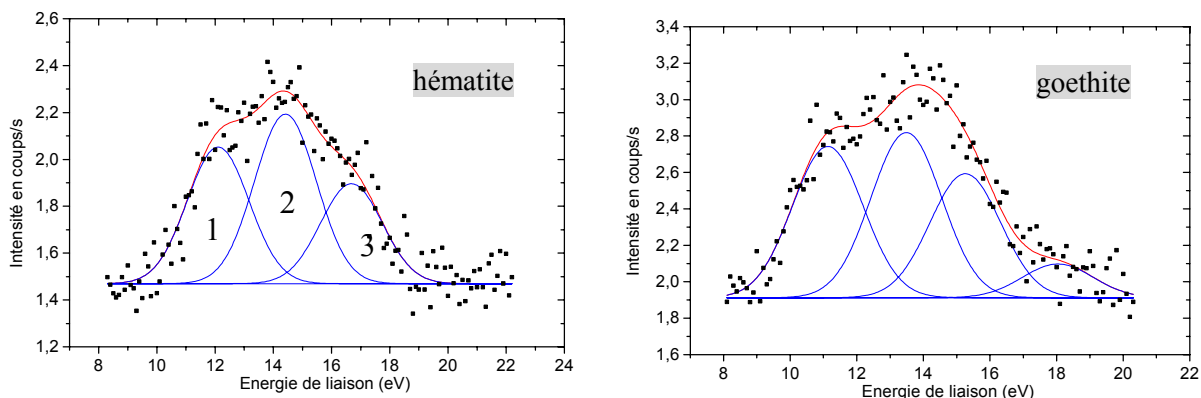


Figure A-0-15 : Bandes de valence obtenues sur l'hématite Alpha et de la goethite BASF (poudres non lavées). Spectres non corrigés de l'effet de charge par rapport à C1s (285 eV).

Tableau A-0-7 : Décomposition des bandes de valence de la goethite BASF et de l'hématite Alpha en trois pics gaussiens (spectres non corrigés de l'effet de charge). La largeur à mi-hauteur de tous les pics est arbitrairement imposée à 2,5 eV

Matériau	Pic 1		Pic 2		Pic 3	
	EI (eV)*	% aire**	EI (eV)	% aire	EI (eV)	% aire
Goethite	11,1 eV	34%	11,1 eV	34%	15,2 eV	28%
Hématite	12,1 eV	33%	14,4 eV	42%	16,7 eV	25%
EI (hématite) – EI (goethite)***	0,95 eV		0,90 eV		1,45 eV	

* centrage du pic en énergie de liaison

** pourcentage de l'aire de ce pic par rapport à l'aire de l'enveloppe spectrale globale du massif

*** EI (hématite) – EI (goethite) représente la différence entre les énergies de liaison de chacune des composantes obtenues respectivement sur l'hématite et sur la goethite

Bien que les bandes de valence de la goethite et de l'hématite soient très proches, c'est au niveau des pics 2 et 3 que les différences sont les plus visibles. Le pic 2 possède, en effet, une aire légèrement plus importante pour l'hématite que la goethite et le pic 3 pour l'hématite semble se décaler vers des énergies de liaison plus élevée.

Différencier un oxyde d'un hydroxyde uniquement à partir de leur bande de valence respective n'est finalement pas évident.

Alumine- γ et bayerite

Les spectres obtenus sur l'alumine γ - Al_2O_3 (Merck) et sur deux bayerites $\text{Al}(\text{OH})_3$, synthétisées au laboratoire ont permis de suivre et de commenter l'évolution de l'alumine- γ au cours de son hydratation. En effet grâce aux analyses XRD, nous avons mis en évidence l'apparition progressive d'une nouvelle phase cristalline identifiée comme de la bayerite en surface de l'alumine (formation de plaquettes visibles au MEB)

Enregistrement de spectres de référence

Nous avons utilisé comme solide de référence une bayerite, notée **Bay 3**, constituée de plaquettes empilées les unes sur les autres (forme en 'piles d'assiettes'). Sur ce type de bayerite, les faces latérales sont prépondérantes (**voir Figure 7-5**).

Une bayerite, plus pure du point de vue cristallographique notée **Bay 7**, a également été analysée. Bay3 et Bay 7 correspondent à des synthèses réalisées par G. Lefèvre (**Lefèvre, 2002**),

L'alumine- γ que nous utilisons comme référence est l'alumine qui nous a été livrée par MERCK. La pureté de ce matériau du point de vue cristallographique n'est pas assurée. On observe, en effet, sur les spectres de diffraction (**Figure 7-4**) un pic très large aux petits angles attribué à des amorphes. Dans ces conditions, nous ignorons quelle est la proportion exacte des OH en volume dans l'alumine de départ et encore moins quel peut être leur proportion en surface.

Décomposition des pics O1s

La décomposition des pics O1s obtenus sur l'alumine et les bayerite s'est faite à l'aide de deux composantes, comme dans le cas des oxy-hydroxydes de fer. La première composante est attribuée à O_2 et la seconde, aux OH. Les paramètres obtenus sur les poudres de référence et sur les échantillons d'alumine hydratées sont données dans le **Chapitre 7**.

Décomposition des bandes de valence

L'évolution de l'alumine- γ au cours de son hydratation se traduit par une évolution de la bande de valence. En effet, en comparant les bandes de valence obtenues sur les échantillons d'alumine- γ de référence et hydratée 6 mois dans NaNO_3 0,1M (présence de plaquettes de bayerite en grande quantité visible en surface au MEB), on observe une différence d'allure générale de l'enveloppe spectrale.

Nous avons choisi arbitrairement quatre pics gaussiens dont on impose la largeur à mi-hauteur 2,5 eV pour décomposer les bandes de valence. Pour pouvoir comparer les différents spectres (ces derniers n'étant pas corrigés de l'effet de charge, la position des pics ne donne alors aucune indication) après avoir placé le pic 1, nous avons placé le pic 2 en respectant la différence d'énergie entre les pics 1 et 2, différence déterminée sur l'alumine- γ de référence. Les paramètres des pics 3 et 4 sont laissés libres

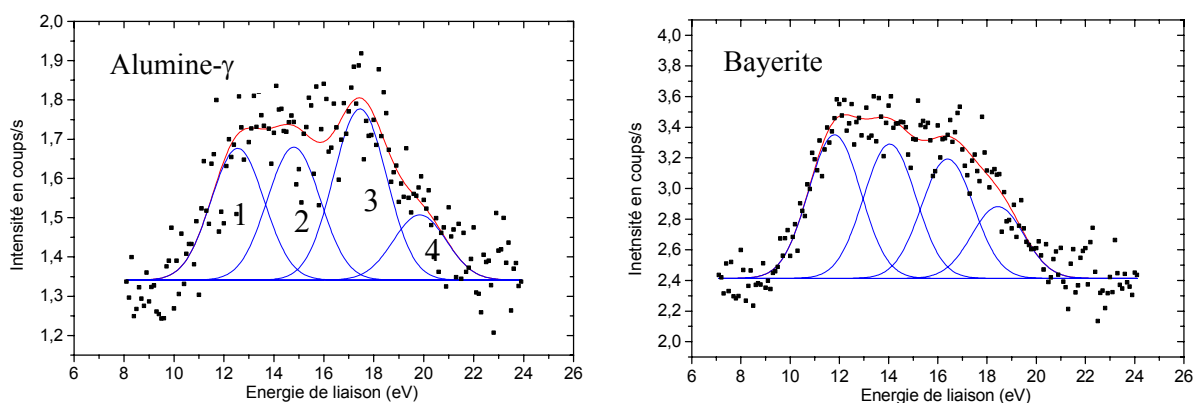


Figure A-0-16 : Décomposition des bandes de valence obtenues sur la poudres d'alumine- γ et la poudre bayerite (bay 7) (spectres non corrigés de l'effet de charge).

Tableau A-0-8 : Décomposition des bandes de valence de l'alumine- γ non hydratée et hydratée 6 mois ainsi que de la bayerite (bay7 et bay 3). Les spectres sont non corrigés de l'effet de charge. La décomposition se fait à l'aide de quatre pics gaussiens. Tous les pics ont une largeur à mi-hauteur de 2,5.

Matériau	Pic 1		Pic 2		Pic3		Pic 4	
	EI (eV)*	% aire**	EI (eV)	% aire	EI (eV)	% aire	EI (eV)	% aire
Alumine- γ	12,5	26	14,8	27	17,45	34	18,8	13
Bay 7	(- 0,7)	31	(- 0,7)	29	(- 1)	25	(- 0,4)	15
Bay 3	(+ 0,5)	34	(+ 0,7)	26	(+ 0,4)	25	(+ 1,5)	15
Alumine- γ hydratation 6 mois	(- 0,5)	31	(- 0,5)	28	(- 0,6)	31	(- 0,2)	10

* centrage du pic en eV (énergie de liaison), les valeurs précédées d'un + ou - représentent la différence d'énergie de liaison entre le pic i sur l'un des composés et l'énergie de liaison obtenue sur l'alumine- γ .

** pourcentage de l'aire de ce pic par rapport à l'aire de l'enveloppe globale du massif

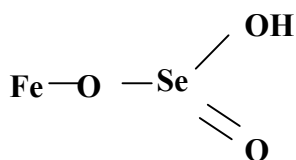
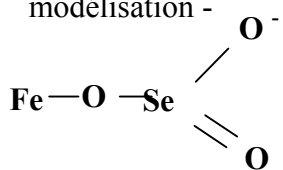
La différence entre l'alumine non hydratée et la bayerite se manifeste surtout au niveau de l'aire des pics 1 et 3.

Les paramètres de décomposition de la bande de valence obtenue sur l'alumine hydratée 6 mois sont proches à la fois des paramètres obtenus sur l'alumine non hydratée et de ceux obtenus sur la bayerite. Cela indique qu'on analyse probablement la bayerite formée en surface des particules d'alumine mais également l'alumine- γ sous-jacente (non recouverte de bayerite).

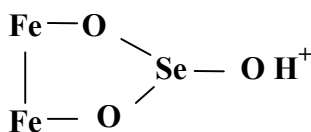
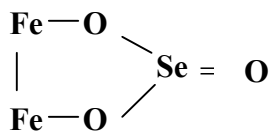
ANNEXE 10 : Complexes susceptibles d'être formés en surface de la goethite et de l'hématite en présence de Se^{IV} ou Se^{VI}

Se^{IV} : Complexes de sphère interne

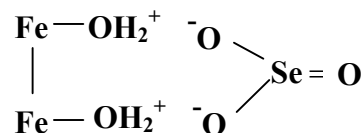
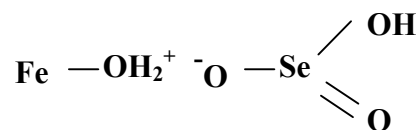
Monodentate sur les sites de type A - suggéré par modélisation -



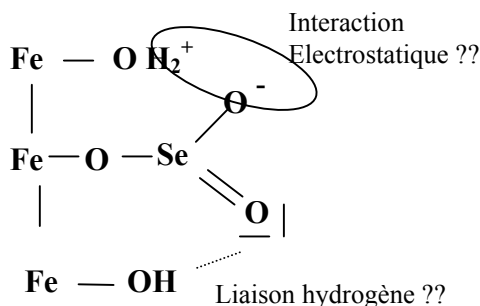
Bidentate binucléaire sur les sites de type A - montré par EXAFS et DRIFT -



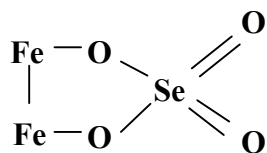
Se^{IV} : Complexe de sphère externe : monodentate
- Modélisation -



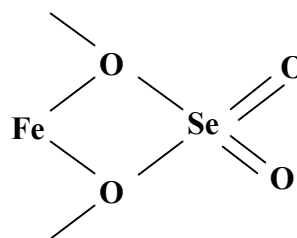
Interactions possibles :



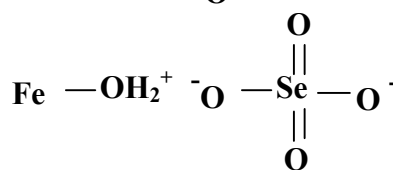
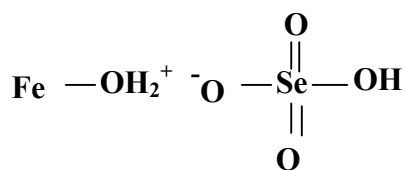
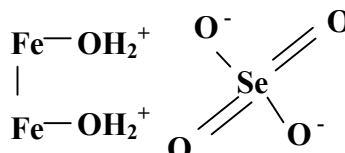
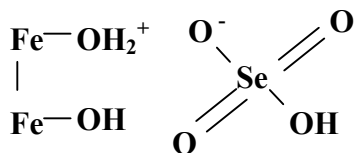
--- **Se^{VI} : Complexe de sphère interne**
Bidentate binucléaire sur les sites A
- EXAFS -



Se^{VI} : Complexe de sphère interne
Bidentate mononucléaire sur des sites autres que les sites de type A - EXAFS



Se^{VI} Complexes de sphère externe
- Modélisation, influence de la force ionique -



TITRE:**Contribution à l'étude des mécanismes de sorption aux interfaces solide-liquide: application aux cas des apatites et des oxy-hydroxydes**

RESUME:

Les phénomènes de sorption aux interfaces solide-liquide jouent un rôle important dans le transport des éléments toxiques ou radioactifs et pour la prévision de la sûreté des sites de stockage de déchets. Notre étude a consisté à déterminer les mécanismes de fixation du sélénium (élément toxique à forte concentration mais également radionucléide à vie longue présent parmi les déchets de la fission nucléaire) et à sélectionner les matériaux sorbants les plus efficaces. Deux types de matériaux ont été choisis pour cette étude : une hydroxyapatite et une fluoroapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F})_2$ ainsi que des oxy-hydroxydes de fer (goethite FeOOH et hématite Fe_2O_3). Après avoir comparé les propriétés d'acido-basicité de surface de la goethite et de l'hématite avec celles de l'alumine $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de la bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$ grâce à des mesures de zétamétrie et des titrages potentiométriques (mise en évidence de l'influence de la cinétique, de l'évolution du solide au cours de la phase d'hydratation, de la solubilité du matériau et des impuretés présentes en surface), nous avons étudié la sorption des espèces sélénites (Se^{IV}) et sélénates (Se^{VI}). Sur la goethite et l'hématite, Se^{IV} se sorbe en plus grande quantité que Se^{VI} , la sorption augmentant fortement en milieu acide. De plus, les courbes de sorption peuvent être ajustées à l'aide de modèles de complexation de surface : dans le cas de Se^{IV} , on identifie un complexe de sphère interne (monodentate ou bidentate) alors que Se^{VI} formerait plutôt un complexe de sphère externe. Dans le cas des apatites, la sorption de Se^{IV} se produit par échange d'ions entre les PO_4 de l'apatite et SeO_3^{2-} . Grâce à un modèle mathématique et des mesures par XPS et ICP/OES, la profondeur de pénétration des ions dans la matrice apatitique a pu être déterminée. En comparaison, le cadmium, dont on étudie également la sorption, diffuse plus profondément dans le solide.

TITLE :

Contribution to the study of sorption mechanisms at solid liquid interfaces : application to the case of apatites and oxy-hydroxides

SUM UP :

Sorption-desorption phenomena play an important role in the transport of toxic and radioactive elements in surface and underground water in contact with solid matter. Selenium, which is one of the long-lived radionuclides present in radioactive waste, is characterized by several oxidation states and by anionic species in aqueous solutions. In order to predict its transport, we need a good knowledge of its sorption processes. We have studied the sorption of Se^{IV} and Se^{VI} on two types of solids present in natural media or which have been proposed as additives to active barriers: hydroxyapatites, fluoroapatite and iron oxy-hydroxides (goethite and hematite). Sorption mechanisms have been studied through an approach including several different and complementary methods: titrimetry, zetametry, scanning and transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray photo electron spectroscopy, etc... Results showed that Se^{VI} is much less sorbed than Se^{IV} on both types of solids. For Se^{IV} the sorption mechanisms are different for iron oxides and apatites. On oxides, sorption increases when pH decreases. It can be interpreted by a surface complexation model, essentially through an inner sphere complexe (monodentate or bidentate). Modelling of Se sorption curves was performed after the determination of acido-basic properties of oxides. However, the determination of the intrinsic properties of oxides is disturbed by several parameters identified as impurities, evolution of the solid in solution, kinetic and solubility of the solid. For apatites, selenium sorption proceeds by exchange with superficial groups, with a maximum of fixation at approximately pH 8. Thanks to XPS measurements and the elaboration of a mathematical model, we could determine the depth of penetration of both selenium and cadmium on apatites.

DISCIPLINE Chimie-physique

MOTS-CLES Déchets nucléaires, sélénium, cadmium, goethite, hématite, apatite, XPS, modélisation, mécanisme de sorption

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE

CECM-CNRS (Centre d'étude de chimie métallurgique)

15 rue Georges Urbain 94407 VITRY SUR SEINE France

Tel 01 56 70 30 30 e-mail : Fedoroff@glvt-cnrs.fr et Barthès@glvt-cnrs.fr.